

# Cálculo de incertidumbres en laboratorios de análisis a partir de los datos de los controles internos y externos

Ángel Antonio Romero Clemente



**AENOR**



**Cálculo de incertidumbres  
en laboratorios de análisis  
a partir de los datos de los  
controles internos y externos**



# Cálculo de incertidumbres en laboratorios de análisis a partir de los datos de los controles internos y externos

[Ángel Antonio Romero Clemente](#)

**AENOR**

Título: *Cálculo de incertidumbres en laboratorios de análisis a partir de los datos de los controles internos y externos. PDF*

Autor: [Ángel Antonio Romero Clemente](#)

© AENOR Internacional, S.A.U., 2021

Todos los derechos reservados. Queda prohibida la reproducción total o parcial en cualquier soporte, sin la previa autorización escrita de AENOR Internacional, S.A.U.

ISBN: 978-84-17891-47-3

Edita: AENOR Internacional, S.A.U.

Maqueta y diseño de cubierta: AENOR Internacional, S.A.U.

**Nota:** AENOR Internacional, S.A.U. no se hace responsable de las opiniones expresadas por el autor en esta obra.

# AENOR

Génova, 6. 28004 Madrid

Tel.: 914 326 036 • [normas@aenor.com](mailto:normas@aenor.com) • [www.aenor.com](http://www.aenor.com)

# Agradecimientos

A mi madre, Ángeles, que me enseñó la ternura y el cariño. Por tus increíbles ojos azules.

A mi padre, Paco, que me formó en el trabajo físico y en las relaciones humanas. Por tus manos firmes.

A mi abuelo, Ángel, que me inculcó el estudio y la introspección. Por tu mirada tierna. Los tres me formaron como persona.

A la editorial de AENOR, por la magnífica oportunidad que me ha brindado.

A los habitantes del pueblo de Belmonte de Tajo (Madrid), que me acogieron en plena pandemia. En especial a Paula, Michelle, Gabriel y Ángel Luis, entre otros muchos, por orden cronológico de aparición.

A todos aquellos que se esforzaron en ponerme trabas, en empujarme, en dificultar mi vida hasta que, en ocasiones, me hicieron caer.

A todos aquellos, personas impagables, que me ayudaron a superar los obstáculos, me levantaron cuando caí y me sacudieron el polvo del suelo, empujándome a continuar.

Como el ying y el yang, unos y otros consiguieron que hoy esté aquí, escribiendo este humilde libro.

Gracias a todos.



# Índice

Presentación . . . . .	13
1. Conceptos básicos . . . . .	15
1.1. Breve historia de las normas de acreditación . . . . .	15
1.2. El laboratorio como organismo evaluador de la conformidad (OEC) . .	18
1.3. Los productos y los servicios . . . . .	20
1.4. El cliente del laboratorio . . . . .	20
1.5. Enfoque del error y enfoque de la incertidumbre . . . . .	21
1.6. El valor verdadero . . . . .	22
2. Conceptos básicos, pero necesarios, sobre metrología . . . . .	25
2.1. Metrología y magnitud . . . . .	25
2.2. Unidades de medida y sistemas de unidades . . . . .	28
2.3. Reglas de uso de expresiones numéricas . . . . .	30
2.4. El proceso básico de medición . . . . .	33
2.5. La problemática de “qué se mide” . . . . .	33
2.6. La problemática de “cómo se mide” . . . . .	34
2.7. La problemática de “con qué se mide” . . . . .	37
3. Introducción a la incertidumbre . . . . .	43
3.1. Generalidades . . . . .	44
3.2. Calibración e incertidumbre . . . . .	46
3.3. Proceso de estimación de la incertidumbre de medida . . . . .	49
3.3.1. Etapa 1. Especificación del mensurando . . . . .	50
3.3.2. Etapa 2. Identificación de las fuentes de incertidumbre . . . . .	52

3.3.3.	Etapa 3. Cuantificación de las contribuciones individuales a la incertidumbre . . . . .	52
3.3.4.	Etapa 4. Cálculo de la incertidumbre combinada. Incertidumbre expandida . . . . .	53
3.4.	Relación entre verificación, validación, calibración y control de la calidad . . . . .	57
4.	El enfoque alternativo como solución . . . . .	61
4.1.	Componentes de la incertidumbre . . . . .	63
4.2.	Componentes aleatorios . . . . .	66
4.3.	Componentes sistemáticos . . . . .	70
4.4.	Planteamiento del enfoque alternativo . . . . .	74
5.	Contribuciones aleatorias . . . . .	79
5.1.	Origen de los fenómenos aleatorios . . . . .	80
5.2.	Medida de los fenómenos aleatorios: desviaciones estándares y coeficientes de variación . . . . .	81
5.3.	Evaluación mediante comparaciones intralaboratorio: precisión intermedia . . . . .	88
5.4.	Materiales de control y controles internos . . . . .	88
5.4.1.	Criterios para el establecimiento de los límites aplicables al control interno . . . . .	90
5.4.2.	Muestras de control que cubren todo el proceso analítico . . . . .	94
5.4.3.	Muestras de control y replicados de muestras de rutina . . . . .	95
5.5.	Evaluación de la incertidumbre estándar combinada mediante comparaciones interlaboratorios: reproducibilidad $s_R$ . . . . .	104
5.5.1.	A partir de un método estándar . . . . .	104
5.5.2.	A partir de datos de ensayos de aptitud . . . . .	106
6.	Contribuciones sistemáticas . . . . .	109
6.1.	Posibles fuentes de origen sistemático . . . . .	110
6.2.	Posible metodología de evaluación de los $u$ ( <i>bias</i> ) . . . . .	117
6.2.1.	Evaluación intralaboratorio (I): utilización de materiales de referencia certificados (MRC) . . . . .	119
6.2.2.	Evaluación intralaboratorio (II): participación en ensayos de aptitud . . . . .	121
6.2.3.	Evaluación intralaboratorio (III): ensayos de recuperación . . . . .	123
6.3.	Transformación en incertidumbres estándares . . . . .	124

7.	Incertidumbres estándares combinadas . . . . .	127
7.1.	Incertidumbres estándares combinadas absolutas y relativas . . . . .	128
7.2.	Un ejemplo práctico . . . . .	129
8.	Incertidumbre expandida. Factor de cobertura . . . . .	135
8.1.	Cálculo general de la incertidumbre expandida $U$ . . . . .	135
8.2.	Expresión de incertidumbres como absolutas o relativas . . . . .	137
9.	Informes de incertidumbre . . . . .	143
9.1.	Declaración de incertidumbres . . . . .	144
9.2.	Especificaciones aplicables . . . . .	145
9.3.	Reglas de decisión sobre conformidad con especificaciones . . . . .	147
9.3.1.	Definiciones aplicables . . . . .	149
9.3.2.	Representación gráfica de conceptos . . . . .	152
9.3.3.	Utilización de zonas de seguridad . . . . .	156
9.3.4.	Reglas de decisión binarias y no binarias . . . . .	158
9.3.5.	Relación de la incertidumbre con la tolerancia . . . . .	161
10.	Otras cuestiones diversas . . . . .	167
10.1.	Aplicaciones en laboratorios microbiológicos . . . . .	167
10.1.1.	Técnicas analíticas en microbiología. Instrumentos analíticos . . . . .	167
10.1.2.	Contribuciones a la incertidumbre según los diferentes dispositivos . . . . .	175
10.1.3.	Modelos matemáticos . . . . .	183
10.1.4.	Enfoque práctico . . . . .	188
10.2.	Ensayos de aptitud . . . . .	189
10.2.1.	Propósitos de los ensayos de aptitud . . . . .	190
10.2.2.	Simbología específica . . . . .	191
10.2.3.	El modelo básico . . . . .	193
10.2.4.	Enfoques generales para la evaluación del desempeño . . . . .	194
10.2.5.	Determinación del valor asignado y de su incertidumbre estándar . . . . .	194
10.2.6.	Determinación del criterio para la evaluación del desempeño . . . . .	197
10.2.7.	Estadísticas de desempeño . . . . .	198
10.3.	Trazabilidad y declaración de trazabilidad . . . . .	205
10.3.1.	Trazabilidad de resultados químicos . . . . .	209

11. Ejemplos prácticos . . . . .	219
11.1. Cálculo de la incertidumbre de una solución patrón de cadmio . . . . .	219
11.2. Participación en un ensayo de aptitud (PT, <i>proficiency testing</i> ) en análisis fisicoquímico de aguas . . . . .	225
11.3. Participación en un ensayo de aptitud (PT, <i>proficiency testing</i> ) en análisis microbiológico de alimentos . . . . .	229
Bibliografía . . . . .	233
Sobre el autor . . . . .	241

# Presentación

Desde los inicios de los sistemas de gestión de la calidad, la calibración y el subsiguiente cálculo de la incertidumbre asociado a la misma han generado importantes quebraderos de cabeza al personal que trabajaba en los diferentes tipos de laboratorios de ensayo.

Los primeros laboratorios en implantar normas encaminadas a garantizar la validez de los resultados analíticos pertenecían al campo de los ensayos físicos. Basta recordar que las primeras normas de aseguramiento de la calidad procedían de la industria de la defensa y pronto fueron asumidas en otros campos “sensibles” a los fallos funcionales, como el nuclear, el aeronáutico y el automovilístico. En dichos campos, cualquier fallo generaba una enorme alarma social.

En aquellos momentos era fundamental disponer de resultados de ensayos que aportaran suficientes garantías para permitir una toma de decisiones rápida y acertada en los procesos productivos.

Estos laboratorios resumían todos sus problemas a disponer de unos patrones físicos utilizados para realizar las oportunas mediciones en sus equipos. Así, era relativamente sencillo obtener las incertidumbres deseadas mediante la comparación entre los valores proporcionados por los proveedores de dichos patrones y las lecturas de los equipos a calibrar.

De esta forma, se calibraban los equipos de medidas dimensionales (por ejemplo, los calibres o pies de rey), los equipos de características físicas (como los durómetros), los equipos de mediciones eléctricas (osciloscopios) y otros equipos de medida directa. Como característica común, además de dicha propiedad de realización de medidas directas, también compartían la propiedad de estar sujetos a pocas magnitudes de influencia o que dicha influencia era fácilmente medible y controlable (por ejemplo, la temperatura).

La entrada en el mundo del aseguramiento de la calidad de otros tipos de laboratorios, como fueron los de análisis agroalimentario y microbiológico, complicó sustancialmente este problema.

En un primer momento apenas existían patrones que se pudieran utilizar para el control de sus mediciones específicas. Además, las variables que podían influir en muchos de los equipos utilizados eran muy diversas y difíciles de controlar.

La siguiente etapa fue la entrada de los laboratorios clínicos, que utilizaban equipos altamente automatizados, casi siempre absolutamente cerrados, cuya posibilidad de control radicaba, casi exclusivamente, en el uso de los denominados “controles de calidad” y “calibradores”, no estando estos conceptos incluidos como tales en el vocabulario metrológico. La complicación aumentaba sustancialmente.

Después se han ido incorporando otros muchos laboratorios, como los de sanidad animal y los de control antidopaje, que no han tenido muchas más facilidades.

El objetivo de este libro es dejar a un lado el concepto tradicional del “enfoque metrológico” (sistemático y riguroso, pero tan complicado que lo hace impracticable en muchos de los laboratorios citados) en favor de un “enfoque alternativo”, mucho más práctico, basado en la información de que disponen la inmensa mayoría de los laboratorios de ensayo: los datos del control de la calidad interno y del control externo (comparaciones interlaboratorios y ensayos de aptitud).

Las líneas generales de esta obra se basan en diferentes documentos que se referencian al inicio de cada capítulo. Específicamente toda la información, cuyo contenido es fundamental en este libro, corresponde al documento Nordtest Report TR 537 *Handbook for Calculation of Measurement Uncertainty in Environmental Laboratories*.

Desde su fundación en 1973, Nordtest ([www.nordtest.info](http://www.nordtest.info)) actúa como un organismo nórdico de referencia en el campo de la evaluación de la conformidad. El 1 de enero de 2004 se fusionó con el Nordic Industrial Fund en el Nordic Innovation Center, con sede en Oslo. A lo largo de su historia, ha desarrollado métodos de prueba en relación con la evaluación de la conformidad. Ha publicado unos 1.500 métodos (600 todavía en funcionamiento) y más de 600 informes técnicos.

El citado documento Nordtest Report TR 537 fue escrito con destino a los laboratorios de análisis medioambientales nórdicos, para ayudar al cálculo de incertidumbres siguiendo los principios de la Guía GUM, así como el Technical Report N.º 1 *Guide to the Evaluation of Measurement Uncertainty for Quantitative Test Results* de Eurolab y la norma ISO 21748 *Guidance for the use of repeatability, reproducibility and trueness estimates in measurement uncertainty evaluation*.

# 1

## Conceptos básicos

Este capítulo incluye una variada información introductoria que va desde una pequeña historia de las normas de acreditación, una descripción de los símbolos utilizados en el libro y varios conceptos generales relacionados con las interacciones laboratorio-cliente, hasta algunas ideas iniciales sobre los conceptos de error e incertidumbre.

### 1.1. Breve historia de las normas de acreditación

Este libro no pretende desglosar los requisitos y las diferencias existentes entre las diversas normas aplicables a los laboratorios. Solo pretende hacer una sucinta exposición de la evolución de las mismas, con el fin de centrarse posteriormente en el tema concreto de la calibración y el cálculo de la incertidumbre.

Si el lector tiene interés por conocer la evolución histórica de los laboratorios de análisis, puede consultar el artículo de Miguel Sánchez Fernández “Los laboratorios de ensayo, su función en el aseguramiento de la seguridad industrial” (en la revista *Economía Industrial*, núm. 396, disponible en la web del Ministerio de Industria, Comercio y Turismo). Sirva esta referencia para hacer una aclaración sobre los conceptos “laboratorios de ensayo” y “laboratorios de análisis”, que deben ser entendidos como sinónimos. El autor ha preferido utilizar “análisis” en este libro porque es el término utilizado con mayor frecuencia en los laboratorios a que va destinado.

Hace ya tiempo que comenzó la historia de la acreditación de los laboratorios de análisis. El autor, que ya tiene sus años, comenzó su andadura en el campo de la acreditación de laboratorios allá por finales de los años 80 y, prácticamente desde el principio, tuvo la firme intuición de que era imprescindible diferenciar su laboratorio

Asesoría Alimentaria del resto de los existentes mediante el reconocimiento de su calidad por terceros.

Con esta finalidad se estableció una estrecha y entrañable colaboración con las entonces consultoras Inmaculada Llorente y Carolina Tallés, de Novotec. Estas excelentes personas, y mejores especialistas, forman hoy parte de la plantilla de ENAC. Dicha colaboración fue mediada por Luis Alberto Rubio, también de Novotec, gran amigo desde nuestros primeros pasos en la Facultad de Ciencias Químicas allá por 1974.

Hecho este pequeño paréntesis, es necesario recordar que el instrumento de trabajo en aquellos tiempos era la norma UNE 66501 (versión oficial en español de la norma europea EN 45001), que fue anulada y sustituida posteriormente por la ISO/IEC 17025 en el año 1999, y en cuya elaboración se tuvo muy presente la experiencia acumulada en la aplicación de la Guía ISO/IEC 25 *Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración* y la norma EN 45001 *Criterios generales para el funcionamiento de los laboratorios de ensayo*.

Por entonces, los organismos de acreditación de cada uno de los países podían añadir requisitos a las normas transcritas a su ámbito geográfico. Según esto, la Red Española de Laboratorios de Ensayo (RELE), que se correspondía con la actual Entidad Nacional de Acreditación y Certificación (ENAC), publicó sus *Criterios generales de acreditación. Competencia técnica de los laboratorios de ensayo*, que luego asumiría ENAC como su CGA-ENAC-LEC *Criterios generales para la acreditación de laboratorios de ensayo y calibración según norma UNE-EN-ISO/IEC 17025*.

La norma UNE-EN ISO/IEC 17025 es la versión oficial en español de la norma europea EN ISO/IEC 17025 que, a su vez, adopta la norma internacional ISO/IEC 17025. La estructura de esta norma cambió radicalmente respecto a la estructura de la norma UNE 66501, diferenciándose dos grandes grupos de requisitos: requisitos de gestión y requisitos técnicos.

Esta división se ha mantenido en las siguientes ediciones hasta llegar a la actual edición en vigor, de 2017, cuya estructura cambió notablemente y que será el documento de trabajo aplicable en el resto del libro.

Hasta aquí se ha realizado una pequeña exposición para centrar lo relativo a los estándares aplicables en la fecha de redacción de este libro, el cual posibilitará identificar los requisitos aplicables de aquí en adelante.

Por último, simplemente un inciso para señalar también la norma ISO 15189 *Laboratorios clínicos. Requisitos particulares para la calidad y la competencia*, cuyo contenido está basado en las normas ISO/IEC 17025 e ISO 9001 y que especifica los requisitos relativos a la calidad y la competencia que atañen a los laboratorios clínicos.

## Definiciones, símbolos y abreviaturas utilizados

En la [tabla 1.1](#) se resumen las definiciones, abreviaturas y símbolos utilizados a lo largo del libro. La mayoría proceden del documento Nordtest Report TR 537 que, a su vez utiliza el VIM (Vocabulario Internacional de Metrología) y la Norma ISO 11352:2012 *Water quality – Estimation of measurement uncertainty based on validation and quality control data*.

Tabla 1.1. **Definiciones, símbolos y abreviaturas**

<i>bias</i>	<p>Estimación de un error sistemático de medida.</p> <p>Diferencia entre el valor medio medido procedente de series grandes de resultados y un valor de referencia aceptado (o valor certificado o asignado).</p> <p>La medida de la veracidad se expresa normalmente en términos de <i>bias</i>.</p>
<i>MRC</i>	Material de referencia certificado.
PT	Evaluación del desempeño de un participante frente a criterios preestablecidos por medio de comparaciones interlaboratorios; también llamada evaluación externa de la calidad.
$RMS_{bias}$	<p>Raíz cuadrática media de los valores individuales de los <i>bias</i> (<math>b_{RMS}</math> en ISO 11352).</p> $\sqrt{\frac{\sum(bias_i)^2}{n}}$
<i>s</i>	Una estimación de la desviación estándar de la población $\sigma$ procedente de un número limitado ( $n$ ) de observaciones ( $x_i$ ).
$s_r$	<p>Desviación estándar bajo condiciones de repetibilidad.</p> <p><b>Condiciones de repetibilidad:</b> condiciones de observación donde se obtienen resultados analíticos/de medición independientes con el mismo método sobre muestras idénticas de medición/análisis en las mismas instalaciones de análisis o medición por el mismo operador usando el mismo equipo dentro de intervalos cortos de tiempo.</p>
$s_{Rw}$	<p>Desviación estándar bajo condiciones de reproducibilidad intralaboratorio.</p> <p><b>Reproducibilidad intralaboratorio:</b> medida de la precisión intermedia donde se han incluido las variaciones dentro de un único laboratorio.</p> <p>Comentario: <math>s_{Rw}</math> es una medida intermedia entre <math>s_r</math> y <math>s_R</math>. Un nombre alternativo es <b>precisión intermedia</b>. La <math>s_{Rw}</math> puede ser estimada a partir de una muestra de control durante un cierto periodo de tiempo, preferiblemente al menos durante un año.</p>

(continúa)

$s_R$	Desviación estándar bajo condiciones de reproducibilidad. <b>Condiciones de reproducibilidad:</b> condiciones de observación bajo las cuales se obtienen resultados independientes de medición o de análisis con el mismo método, en idénticas muestras de análisis o medida, en diferentes instalaciones de medición o análisis, con diferentes operadores y usando diferentes equipamientos.
$\bar{X}$	Valor medio.
$s(\bar{X})$	Desviación estándar de la media (componente aleatorio).
$x_i$	Valor de una medida individual.
$n$	Número de lecturas realizadas de un mismo ítem.
$u(bias)$	El componente de la incertidumbre asociado con los (posibles) <i>bias</i> del método y del laboratorio ( $u_0$ en ISO 11352).
$u(Cref)$	Componente de la incertidumbre estándar del valor asignado o certificado – un valor medio de las incertidumbres individuales, $u(Cref)$ ( $\bar{u}_{Cref}$ en ISO 11352).
$u(R_m)$	Componente de la incertidumbre estándar para la reproducibilidad intralaboratorio.
$u(x)$	Incertidumbre estándar.
$u_c$	Incertidumbre estándar combinada.
$U$	Incertidumbre expandida, normalmente próxima al intervalo de cobertura de 95%.

Esta nomenclatura se va a utilizar y respetar a lo largo de toda la obra, salvo error u omisión. Aquellas definiciones y símbolos específicos de un capítulo, apartado o subapartado concreto se describen directamente en el mismo, como ocurre por ejemplo en el [apartado 9.3](#) relativo a las reglas de decisión utilizadas para la declaración de conformidad con las especificaciones dadas ([9.3.1](#) “Definiciones aplicables”).

## 1.2. El laboratorio como organismo evaluador de la conformidad (OEC)

Actualmente en la UE existe un tejido internacional formado por los denominados OEC, que no son otra cosa que los organismos evaluadores de la conformidad definidos en UNE-EN ISO/IEC 17000:2020 *Evaluación de la conformidad. Vocabulario y principios generales*.

La evaluación de la conformidad es la demostración del cumplimiento de requisitos especificados y, por tanto, un laboratorio es un OEC evaluador de tercera parte, al ser “independiente de la persona y organización que provee el objeto y también de los intereses del usuario de dicho objeto”. La norma ISO/IEC 17025 en vigor incluye requisitos encaminados a demostrar la imparcialidad de los laboratorios.

El proceso básico de funcionamiento (o desempeño) de un laboratorio de análisis se puede sintetizar en el diagrama de flujo de la [figura 1.1](#).

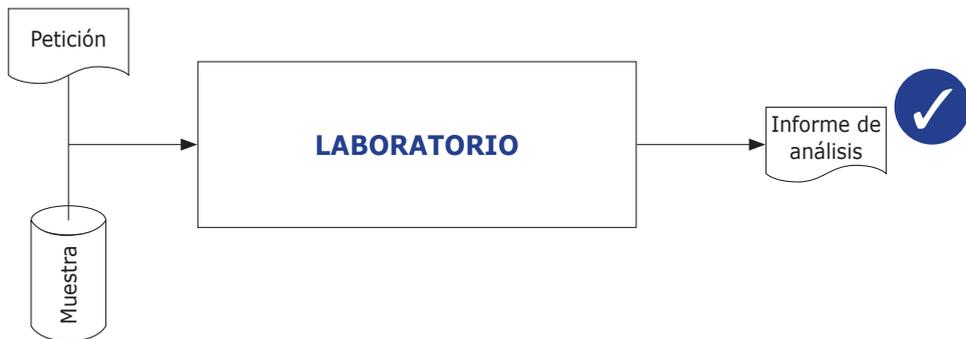


Figura 1.1. **Diagrama de flujo básico del laboratorio**

Es decir que un cliente, ya sea privado o público, interno o externo a la organización del laboratorio, remite un documento donde indica los trabajos analíticos a realizar y una muestra para ello. Dentro de la información de la petición debería indicar cuál es la especificación aplicable a los resultados que se obtengan.

Esta especificación (requisitos aplicables) puede tener su origen en:

- Un requisito legal o reglamentario, publicado en el Boletín Oficial de Estado (BOE) español, en el Diario Oficial de la Unión Europea (DOUE) o en otro documento de alcance internacional.
- Un contrato entre dos partes en el que se establecen requisitos técnicos. Cualquiera de las partes puede solicitar los servicios analíticos para comprobar el cumplimiento de dichos requisitos.
- Los propios requisitos de la organización que contrata los servicios analíticos, con el fin de asegurarse de que estos se cumplen para un lote concreto o con el fin de ajustar los procesos productivos rutinarios.

### 1.3. Los productos y los servicios

Cuando una persona u organización adquiere un producto, tiene en mente unas expectativas. Cuando alguien elige un televisor, lo hace basándose en la información de que dispone y en cómo la entiende. Cuando recibe el producto en su casa, lo conecta a la red y ve si se enciende. Una vez hecha esta comprobación básica, pasa a evaluar otros aspectos: nitidez de la imagen, brillo de los colores, adecuación del sonido, etc. Como consecuencia de estas comprobaciones, básicas y avanzadas, la persona en cuestión concluye que está satisfecha y que el producto recién adquirido tiene “calidad” porque cumple con sus expectativas.

Los requisitos que se espera que satisfaga un producto pueden ser explícitos (figuran en la publicidad del fabricante del televisor, como puede ser el número de pulgadas de la pantalla) o implícitos (no descritos documentalmente, pero inherentes al equipo, como que funcione al conectarlo a la red).

En el caso de los servicios, el componente implícito de los requisitos tiene mucho más peso. Cuando entra en un restaurante, el cliente espera que se cumpla lo que dice la carta, por supuesto, pero también que el ambiente sea acogedor, la música agradable, el camarero amable y... ¡que la vajilla esté limpia! Todo esto no figura en la carta, que debe ser considerada la propia oferta (culinaria).

Es decir, el cumplimiento de expectativas está claro en los dos casos anteriores.

Volviendo al caso de un laboratorio: cuando un cliente envía una muestra para que sea analizada, ¿cuáles son sus expectativas?

### 1.4. El cliente del laboratorio

Siguiendo con el planteamiento anterior, el cliente de un laboratorio también tiene expectativas explícitas e implícitas. Entre las explícitas está el cumplimiento de los requisitos contenidos en el catálogo del laboratorio, o como se le quiera denominar, que constituye la oferta técnica. Esto tiene que ver con las condiciones de análisis establecidas, los plazos de entrega y, por supuesto, el precio.

Pero en este caso, la expectativa implícita es la más importante. El resultado obtenido del análisis debería “estar bien”. Por un lado, debe coincidir al máximo posible con el “valor verdadero” y, luego, debe demostrar el cumplimiento de la especificación aplicable.

El gran problema que subsiste en todo proceso analítico es que nadie conoce el “valor verdadero” anterior, ya que si fuera así se haría innecesario el análisis.

## 1.5. Enfoque del error y enfoque de la incertidumbre

Dado que, por lógica, se ha concluido que no se puede conocer el valor verdadero, el cliente desea que sus datos estén sujetos al menor error posible. Este error siempre se expresa como la diferencia entre el valor de la medición<sup>1</sup> y el supuesto “valor verdadero”, que ya se ha expuesto que es desconocido.

El error total está compuesto por errores aleatorios y errores sistemáticos, que podemos distinguir entre sí, pero que no podemos combinar en un error total porque carecemos de una regla que lo permita. En este caso solo es posible obtener una estimación de un límite superior del valor absoluto del error total.

La recomendación del CIMP del año 1980 proponía que las componentes de la incertidumbre se agrupasen en evaluaciones de Tipo A y evaluaciones de Tipo B, que se pueden combinar para obtener una varianza total, según reglas matemáticas ya conocidas.

A diferencia del enfoque del error, el enfoque de la incertidumbre no pretende determinar el valor verdadero posible, sino establecer un intervalo de valores razonables donde este valor se encuentra con una probabilidad dada, suficientemente alta para que dicho resultado sea “adecuado al uso” (el *fit for purpose* anglosajón).

Este concepto es tremendamente importante. La adecuación al uso condiciona la utilidad del resultado analítico y su incertidumbre asociada. Un mismo equipo puede permitir obtener diferentes resultados analíticos que pueden ser útiles, o no, para su uso (véanse las técnicas de absorción atómica y sus diferentes límites de cuantificación).

La calidad del laboratorio condiciona la existencia de un número mayor o menor de componentes aleatorios y sistemáticos (o su contribución), ocasionando que la incertidumbre sea mayor o menor. Pero, por muy pequeña que sea, no es posible reducir el intervalo probabilístico a un único valor, ya que esto haría inferir que dicho laboratorio no tiene contribución alguna a la incertidumbre. Es decir, el laboratorio sería perfecto.

---

<sup>1</sup> Según el VIM: «La palabra “medida” puede tener distintos significados en lengua española. Por esta razón, este término no se emplea aislado en el presente Vocabulario. Por la misma razón se ha introducido la palabra “medición” para describir la acción de medir. La palabra “medida” interviene sin embargo numerosas veces para formar términos de este Vocabulario de acuerdo con el uso corriente, sin provocar ambigüedad. Se puede citar, por ejemplo: instrumento de medida, aparato de medida, unidad de medida, método de medida. Eso no significa que la utilización de la palabra “medición” en lugar de “medida” en estos términos no sea aceptable, si se encuentra conveniente hacerlo».

## 1.6. El valor verdadero

La clave de toda la teoría metrológica radica en este concepto. Asumido que, salvo en unas pocas excepciones, el valor verdadero de una medición es desconocido, será necesario adoptar algún convenio para su tratamiento. Para ello, el Comité Conjunto para las Guías en Metrología (JCGM) propone en su *Vocabulario Internacional de Metrología* (VIM) los siguientes conceptos:

- La *Guía para la expresión de la incertidumbre de medida* (GUM) mantiene el concepto de “valor verdadero” aunque considera que el adjetivo “verdadero” es redundante. De acuerdo con ello, este libro mantiene este concepto por su uso extendido.
- La citada guía incluye como tal la definición de “valor verdadero de una magnitud”, pero repite en su nota 1 la imposibilidad de conocer un único valor, salvo en el caso de las constantes fundamentales o físicas (véase el folleto IUPAC-25) que sí tienen un único valor verdadero.

Las constantes físicas pueden ser dimensionales, como la velocidad de la luz en el vacío ( $c = 299.792,458$  m/s), o adimensionales, como la constante de estructura fina, que se utiliza en la determinación de la magnitud de interacción electromagnética entre fermiones y fotones. Su valor experimental es ( $\alpha$ ):

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar \times c \times 4 \times \pi \epsilon_0} = \frac{1}{137,035\,999\,11}$$

siendo:

- $e$  carga del electrón.
- $\hbar$  constante de Planck reducida.
- $c$  velocidad de la luz en el vacío.
- $\epsilon_0$  permitividad dieléctrica del vacío.

Ecuación 1.1. **Constante de la estructura fina de Sommerfeld**

Estas constantes físicas adimensionales se denominan constantes fundamentales o universales, toman el mismo valor en cualquier sistema de unidades y solo se pueden determinar de forma experimental.

Es también importante la definición de valor convencional de una magnitud. En este caso, el valor verdadero es conocido porque así lo avala un acuerdo o convenio para poder utilizarlo en ciertos casos concretos. Es el caso del valor convencional de la aceleración

de caída libre,  $g_n = 9,806\ 56\ \text{m s}^{-2}$  (ejemplo 1) o el valor convencional de un patrón de masa dado como puede ser  $m = 100,003\ 47\ \text{g}$ . La nota 1 a la entrada 2.12 del VIM dice “habitualmente se utiliza para este concepto el término “valor convencionalmente verdadero”, aunque se desaconseja su uso”.

Por esta razón, en el presente libro se evita dentro de lo posible el término “valor convencionalmente verdadero”.



# 2

## Conceptos básicos, pero necesarios, sobre metrología

A menudo a las personas que trabajan en los laboratorios la palabra “metrología” les produce, cuanto menos, inquietud. Salvo los laboratorios de ensayos físicos y de calibración, al resto les suena a física pura y eso parece lejano, complicado.

Este capítulo pretende hacer una exposición breve y accesible sobre unos conceptos y términos que son indispensables para poder entender el resto de los capítulos.

La mayor parte de este capítulo se basa en el Vocabulario Internacional de Metrología (VIM).

### 2.1. Metrología y magnitud

Según la entrada 2.2 del VIM se entiende por metrología la “ciencia de las mediciones y sus aplicaciones”.

En general, la metrología estudia las mediciones de las denominadas magnitudes, que son “propiedad(es) de un fenómeno, cuerpo o sustancia, que puede(n) expresarse cuantitativamente mediante un número y una referencia”.

El concepto de magnitud engloba otros diferentes conceptos específicos. De esta forma, la magnitud denominada energía ( $E$ ) engloba diferentes conceptos asociados a la misma, como pueden ser la energía cinética ( $T$ ) y el calor ( $Q$ ).

El concepto “propiedad” es tan amplio como se quiera. Incluye desde la masa o la longitud de un cuerpo, la dureza de un metal, la concentración de un analito en la correspondiente matriz o un recuento de bacterias lácticas en un yogur.