
NORMA BOLIVIANA

NB 64003

**Calidad del agua -
Determinación del pH en
efluentes industriales -
Método del electrodo de
vidrio**

ICS 13.060.30 Aguas residuales

SEPTIEMBRE 2005

Prefacio

La redacción de la Norma Boliviana NB 64003 “Determinación del pH en efluentes industriales – Método del electrodo de vidrio”; ha sido encomendada al Comité Técnico Normalizador N° 6.4 “Calidad del agua”, integrado por las siguientes personas e instituciones:

REPRESENTANTE	ENTIDAD
Eduardo Díaz	Dirección de cuencas - MDS
Gonzalo Lima	UMSA - Ing. Química
Rolando Bustillos	UMSA - Ing. Química
Gonzalo Gorrity	América Textil
Jorge Quintanilla	ABLEA - IIQ
Santiago Morales	Universidad Tecnológica Boliviana
Stana Stoeva	Escuela Militar de Ingeniería
Julio Cesar Calderón	IGEMA - UMSA
Christian Romero	CPTS
Luis Cáceres	IBTEN
Carolina Palacios	CNI
Lucia Alanoca	IE - UMSA / IRD
Jaime Chincheros	LCA - UMSA
Evel Álvarez	AISA
Brian Gonzáles	GECMA S.R.L
Mariana Rojas	GMLP - DCA
Martha Ameller	GMLP - DCA
William Choque	Consultor
Fernando Trigo	SAGUAPAC
Rosario Mena	SPECTROLAB
Rolando Álvarez	FLASH S.R.L
Ana María Romero	Centro de Aguas y Saneamiento Ambiental - UMSS
Luis Romero B.	IBNORCA

Fecha de aprobación por el Comité Técnico 2005-08-11

Fecha de aprobación por el Consejo Rector de Normalización 2005-08-25

Fecha de ratificación por la Directora de IBNORCA 2005-09-09

Calidad del agua - Determinación del pH en efluentes industriales - Método del electrodo de vidrio**1 OBJETO Y CAMPO DE APLICACION**

Esta norma describe un método para determinar el pH de los vertidos industriales

2 REFERENCIAS

NB 518 Determinación de pH por el método del electrodo de cristal

3 DEFINICIONES

Para los propósitos de esta norma se aplican las siguientes definiciones:

3.1 Valor del pH

Propiedad de las disoluciones que expresa la riqueza en iones hidrogeniones H^+ de las mismas. Su valor en una solución acuosa diluida, es aproximadamente el mismo que el logaritmo común negativo de la concentración de ión hidrógeno.

3.2 Ajuste del medidor de pH

Conjunto de operaciones que establecen, bajo condiciones específicas, la relación entre los valores de una magnitud indicados por un instrumento o sistema de medición, o los valores representados por una medida materializada y los valores correspondientes de la magnitud, realizados por los patrones, efectuando una corrección del instrumento de medición para llevarlo a las condiciones iniciales de funcionamiento.

3.3 Dispositivo de determinación del pH

Es el dispositivo constituido por el medidor de pH con el electrodo combinado conectado o con el par electrodo de vidrio y electrodo de referencia externo, conectados, de conformidad con las indicaciones de los fabricantes de los equipos y electrodos.

3.4 Electrodo de vidrio

Electrodo cuyo potencial depende del pH de la disolución en la que se sumerge, constituido por un tubo de vidrio de alta resistencia cuya extremidad es de vidrio especial en forma de bulbo o de cualquier otra forma apropiada, que contiene una disolución interna de pH invariable en la que se encuentra sumergido un electrodo interno de referencia.

3.5 Electrodo de referencia

Electrodo que mantiene un potencial virtualmente invariable en condiciones de realización de mediciones electroquímicas.

4 FUNDAMENTOS

El sistema del electrodo de cristal se basa en el hecho de que un cambio de una unidad de pH produce un cambio eléctrico de 59,1 mV a 25 °C.

$$\text{pH} = -\log(\text{AH}^+) = \frac{E_{\text{obs}} - E_0}{0,05915} \text{ (a } 25^\circ\text{C)}$$

donde:

AH⁺: es la actividad hidrogeniónica

E_{obs}: fuerza motriz o potencial medido con el potenciómetro

E₀: E_{ref} + E_u

E_{ref}: Potencial referencial preferentemente es el de calomelanos

E_u: Potencial de difusión en el contacto de la muestra con el electrodo de calomelanos.

5 PREPARACION DE LA MUESTRA E INTERFERENCIAS

5.1 Preparación de la muestra

Cuando sea posible realizar la determinación en el lugar de muestreo, tomar un volumen mínimo de 100 ml en un envase de polietileno o de vidrio limpio y determinar el pH de inmediato.

Para determinaciones de pH en el laboratorio, después de registrar la temperatura del agua en el punto de muestreo, se toma un volumen mínimo de 100 ml de muestra en un recipiente de vidrio borosilicato limpio recubierto externamente con pintura negra para reducir las reacciones de fotosíntesis.

El recipiente debe llenarse completamente con la muestra y taparse de forma que no quede aire en contacto con la muestra, para evitar la pérdida o ganancia de dióxido de carbono. No debe añadirse aditivo alguno. El transporte de la muestra al laboratorio debe efectuarse de inmediato en condiciones de refrigeración a 4 °C. La determinación del pH en el laboratorio debe efectuarse de inmediato después de la recepción de la muestra, a la misma temperatura que la del punto de muestreo. El tiempo transcurrido entre el muestreo y la determinación no debe exceder de 2 horas.

5.2 Interferencias

Los gases disueltos contribuyen a la acidez o alcalinidad. En la medida potenciométrica del pH, las materias aceitosas, sólidos en suspensión, precipitados u otras materias, pueden recubrir el electrodo de vidrio y causar una respuesta retardada.

El potencial de los electrodos varía con la temperatura. El pH de las soluciones amortiguadoras tiende a variar con la temperatura; por ello el equipo debe tener un sensor de temperatura que permita corregir desviaciones causadas por variaciones de temperatura.

La ionización es otro de los efectos inherentes a la muestra y se toma en consideración registrando tanto la temperatura como el pH de la muestra.

No eliminar interferencias en la muestra puede contribuir a su acidez o alcalinidad.

En muestras conteniendo iones oxidables o hidrolizables, tales como hierro ferroso o férrico, aluminio, manganeso, las velocidades de estas reacciones pueden ser suficientemente lentas a la temperatura ambiente, como para originar un amontonamiento de puntos finales.

Deben observarse las recomendaciones de uso y mantenimiento dadas por los fabricantes de los electrodos de vidrio y de referencia. Los electrodos de vidrio nuevos, conservados secos o reactivados deben acondicionarse dejándolos sumergidos en agua o en la disolución apropiada recomendada por el fabricante por lo menos durante 24 h antes de utilizarse.

6 EQUIPOS Y APARATOS

Usar cualquier pH metro comercial que emplee electrodos de vidrio, con una precisión de hasta 0,05 unidades de pH. Estandarizar y calibrar de acuerdo a las especificaciones del fabricante. Prestar especial atención a la compensación de temperatura y cuidado de los electrodos.

- Todo el material volumétrico utilizado en este procedimiento debe estar calibrado.
- Agitador magnético

NOTA

Si se opera con agua caliente o a $\text{pH} > 10$, se debe usar electrodos especiales de cristal y el sistema se debe normalizar en condiciones de temperatura y de concentración lo mas cercanas posibles a las de la muestra, tomando en cuenta las recomendaciones de los fabricantes del aparato. Se debe prestar siempre especial vigilancia a la posibilidad de resultados erráticos, provenientes de fallas mecánicas o eléctricas, como pilas (baterías) agotadas, electrodos de cristal agrietados, taponamientos de la conexión líquida o electrodos sucios con materiales aceitosos o con precipitado.

7 PROCEDIMIENTO

Deben seguirse las instrucciones detalladas por el fabricante para la operación correcta de cada instrumento. El electrodo de cristal y el de calomelanos se deben humedecer y preparar para su uso, de acuerdo con las instrucciones que se proporcionen. El instrumento se puede normalizar con una solución amortiguadora cuyo pH sea próximo al de la muestra, y cuando menos se debe comprobar la respuesta lineal del electrodo, con otra solución amortiguadora de pH diferente.

Las lecturas con las soluciones amortiguadoras adicionales dan una idea preliminar de los límites de exactitud que se pueden esperar con el instrumento y con la técnica de operación

NOTA

El laboratorio debe disponer de un procedimiento interno de control de calidad.

8 INCERTIDUMBRE Y SESGO

Véase Anexos A y B.

9 INFORME

El responsable de elaborar todo informe que sea resultado de la aplicación de la Norma mínimamente debe considerar los siguientes puntos:

- 1 Objetivos
- 2 Procedimiento y métodos empleados
 - 2.1 Temperatura a la que se realizó el ensayo
- 3 Referencias de la industria (razón social, localización, código CAEB)
- 4 Identificación del personal responsable
- 5 Resultados
- 6 Tabulación y comparación de valores con normas legales
- 7 Conclusiones y recomendaciones

10 BIBLIOGRAFIA

NMX-AA-008-SCFI-2000
EPA 150.1

Determinación del pH – Método de prueba.
Determinación del pH.

Anexo A (Informativo)

CONCEPTOS DE INCERTIDUMBRE**Qué es la medición de la incertidumbre?**

El número después de \pm

Todas las mediciones son afectadas por un cierto error. La medición de la incertidumbre nos indica la magnitud que el error podría tener. Por lo tanto, la medición de la incertidumbre es una parte importante del resultado reportado.

Definición: La medición de la incertidumbre es "un parámetro asociado con el resultado de la medición, que caracteriza la dispersión de los valores que podrían ser razonablemente atribuidos al mensurando".

Cómo es obtenida la medición de la incertidumbre?

La base para la evaluación son las mediciones y una aproximación estadística, donde las diferentes fuentes de incertidumbre son estimadas y combinadas en un valor simple.

"Base para la estimación de la incertidumbre de la medición es el conocimiento existente" (no debería requerirse investigación científica de los laboratorios).

Los datos experimentales existentes deberían ser usados (cartas de control de calidad, validación, comparaciones interlaboratorios, etc)

Cómo son los resultados expresados cuando se dispone de valores de incertidumbre medidos?

La incertidumbre medida debería ser expresada normalmente como U, la incertidumbre medida combinada expandida, usando un factor de cobertura $k=2$, proveyéndose un nivel de confianza de aproximadamente 95 %.

Es a menudo útil establecer como las mediciones de la incertidumbre fueron obtenidas.

Razones para evaluar la incertidumbre

1. La incertidumbre de un resultado es una indicación cuantitativa de su calidad
2. La expresión de la incertidumbre de un resultado permite comparación de resultados de diferentes laboratorios, o dentro del laboratorio o con referencia a valores dados en especificaciones o estándares. A menudo esta información puede prevenir innecesaria repetición de la prueba.
3. La incertidumbre del resultado de un aprueba puede necesitar ser tomada en cuenta por el cliente cuando interpreta los datos. Por ejemplo, comparación de resultados de diferentes lotes de materia no confirmarán reales diferencias en propiedades o rendimientos si las diferencias observadas simplemente pueden ser explicadas por la incertidumbre de los resultados.
4. Una evaluación (o al menos una consideración completa) de los componentes, incluyendo efectos randómicos de los operadores humanos, que contribuyen a la incertidumbre total de la medición o resultado de la prueba, provee un medio de establecer que el procedimiento de la prueba, incluyendo las características petrológicas del equipamiento empleado, permitirán la obtención de mediciones y resultados válidos.

5. La consideración de los componentes de la incertidumbre también indica aspectos de la prueba a los cuales debería ser dirigida la atención para mejorar los procedimientos.

Sumario de procedimientos para evaluar y reportar la incertidumbre

1. La incertidumbre de un resultado es una combinación de números de los componentes de la incertidumbre. Incluso una simple lectura de un instrumento puede ser influenciada por diversos factores. Cuidadas consideraciones de cada etapa involucrada en la prueba es requerida para identificar y listar todos los factores que contribuyen a la incertidumbre. Esta es la más crucial etapa y requiere una muy buena comprensión del equipo de medición, los principios y práctica de la prueba y de la influencia del ambiente.
2. El próximo paso es cuantificar a los componentes de la incertidumbre por medios apropiados. Una aproximación inicial cuantitativa puede ser realizada despreciando algunos de los componentes, no incluyéndolos en la primera evaluación. En muchos casos una definición práctica de no significativo sería que el componente no es más que 1/5 del tamaño del componente grande. Algunos componentes pueden ser cuantificados de la desviación estándar de un lote de mediciones repetidas. La cuantificación de otros requerirá el ejercicio de la experiencia empleando toda la relevante información de la posible variabilidad de cada factor incluyendo:
 - a) Datos previamente medidos
 - b) Especificaciones del fabricante;
 - c) Datos provistos en los certificados de calibración;
 - d) Incertidumbres asignadas a los datos de referencia tomados de los manuales;
 - e) Experiencia o conocimiento general del comportamiento y de las propiedades de materiales e instrumentos relevantes, evaluaciones hechas bajo estas pautas son bastante comunes en muchos campos de las pruebas, pero deben ser hechas con cuidado y por personal experimentado;
 - f) Resultados de comparaciones de pruebas inter laboratorios.
3. Una evaluación realista de la incertidumbre de los resultados debería ser dada considerando todos los factores que influyen sobre el resultado, incluyendo los resultados de las muestras de control de calidad, la capacidad del equipo empleado, la calidad de cualquier estándar empleado y la consistencia del trabajo del personal del laboratorio. Una subestimación de la incertidumbre podría causar excesiva confianza en el resultado con potenciales consecuencias negativas. Una sobreestimación de la incertidumbre podría causar el uso de instrumentación mas costosa supuestamente necesario ó el rechazo innecesario de productos, servicios y materiales.
4. Debe mantenerse en mente durante la evaluación que esfuerzos excesivos no son usualmente justificables en el intento de cuantificar exactamente cada componente menor.
5. La incertidumbre de los estándares es expresada como la desviación estándar. Los componentes de la incertidumbre estándar tienen que ser combinados para producir la incertidumbre estándar combinada del resultado.
6. Usualmente es necesario remarcar una “incertidumbre expandida”, y la incertidumbre combinada estándar por lo tanto necesita ser multiplicada por un apropiado “factor de cobertura”. Este debe reflejar el nivel de confianza requerido. En general, un valor de 2 para el factor de cobertura puede ser tomado para definir un intervalo teniendo un nivel de confianza de aproximadamente 95 %.
7. La información dada cuando se reportan los resultados de una prueba y su incertidumbre deben relacionarse con los requerimientos del cliente o del estándar, o ambos. La siguiente información debería ser disponible sea en el reporte del laboratorio o en los registros de la prueba.

- (a) Métodos empleados para calcular los resultados y su incertidumbre asignada;
- (b) Lista de los componentes de la incertidumbre y documentación que muestre, como ellos son evaluados, por ejemplo un registro de cualquier suposición hecha, y las fuentes de los datos empleada en la evaluación de los componentes.
- (c) Suficiente documentación de los pasos y cálculos realizados en el análisis de datos para posibilitar la repetición de cálculos si fuera necesaria;
- (d) Todas las correcciones y constantes empleadas en el análisis y sus fuentes.
8. Cualquier incertidumbre que resulte de la prueba de la muestra y que no sea representativa del total, debería normalmente ser identificada separadamente en la evaluación de la incertidumbre. Sin embargo, puede haber insuficiente información para que esto pueda ser realizado, en cuyo caso, esto debe ser establecido en el reporte de la incertidumbre.
9. A menos que sea especificado, el resultado de la medición debería ser reportado juntamente con el valor de la incertidumbre apropiada a un 95 % de nivel de confianza en la siguiente manera:
 Valor medido 100,1 (unidades)
 Incertidumbre de la medición $\pm 0,1$ (unidades)
10. La incertidumbre reportada es una incertidumbre expandida basada en la incertidumbre del estándar de 0,05 (unidades) multiplicada por el factor de cobertura de $k = 2$, el cual provee un nivel de confianza aproximado de 95 %.
11. Si los valores medidos, extendidos a la incertidumbre, exceden la tolerancia o límite aceptable, mientras los valores medidos por si mismos caen dentro de la zona o límite de tolerancia, la asociada incertidumbre debería ser dada en el reporte.

Definiciones y abreviaciones

R _w	Reproducibilidad dentro del laboratorio = medición intermedia entre r y R donde el operador y/o el equipo y/o la calibración pueden ser variadas, pero en el mismo laboratorio. Un nombre alternativo es el de "precisión intermedia".
S _{Rw}	Desviación estándar de la reproducibilidad dentro del laboratorio (puede ser estimado a partir de la desviación estándar del control de una muestra sobre un cierto periodo de tiempo, preferiblemente un año).
r	Límite de repetibilidad – medida de la performance para un método probado o para un procedimiento definido cuando los resultados de la prueba son obtenidos bajo condiciones de repetibilidad. Condiciones de repetibilidad: Condiciones donde los resultados de tests independientes son obtenidos con el mismo método bajo idénticas condiciones en el mismo laboratorio, controladas por el mismo operador empleando el mismo equipo dentro de cortos intervalos de tiempo. Repetibilidad (precisión bajo condiciones de repetibilidad), algunas veces es llamado también "precisión dentro corridas". ISO 3534-1.
S _r	Desviación estándar de la repetibilidad de la medición (puede ser estimada de una serie de análisis duplicados).
R	Límite de reproductibilidad – performance medida para un método probado o procedimiento cuando los resultados de la prueba son obtenidos bajo condiciones de reproducibilidad. Condiciones de reproducibilidad: Condiciones donde los resultados de la prueba son obtenidos con el mismo método bajo idénticas condiciones en

diferentes laboratorios con diferentes operadores empleando diferentes equipos.

Reproductibilidad (precisión bajo condiciones de reproductibilidad), algunas veces es denominada también “precisión entre laboratorios” (ISO 3534-1).

S_R	Desviación estándar de la reproductibilidad de una medición (puede ser estimada de estudios de validación con muchos laboratorios participantes o de otras comparaciones entre laboratorios, por ejemplo datos de pruebas de eficiencia).
Valor certificado	Valor asignado dado a un Material de Referencia Certificado MRC, cuantificado a través de un proceso de certificación (trazable a unidades SI con una conocida incertidumbre)
Valor Nominal	Valor nominal es el valor asignado, por ejemplo en una comparación interlaboratorios donde representa al mejor “valor verdadero”.
$u(C_{ref})$	Componente de incertidumbre del valor certificado o nominal.
Sesgo	Diferencia entre el valor medio medido de una larga serie de resultados de pruebas y un valor de referencia aceptado (un valor certificado o nominal). La medida de lo verdadero es normalmente expresada en términos del sesgo.
$u(x)$	Componente individual de la incertidumbre estándar (GUM, /1/).
u_c	Incertidumbre estándar combinada (GUM, /1/)
U	Incertidumbre combinada expandida cercana al 95 % del intervalo de confianza.
$u(\text{sesgo})$	Componente de incertidumbre para el sesgo. El $u(\text{sesgo})$, está siempre incluido en los cálculos de medición de la incertidumbre.
RMS	Error cuadrático medio
RMS_{sesgo}	

$$\sqrt{\frac{\sum (\text{sesgo}_t)^2}{n}}$$

Reproductibilidad dentro del laboratorio

En esta sección son explicadas las formas más comunes de estimar la reproductibilidad dentro de los componentes del laboratorio, $u(R_w)$, para la medición y cálculo de la incertidumbre.

- Muestras estables de control cubriendo todo el proceso analítico. Normalmente una muestra de baja concentración y una de alta concentración.
- Muestras de control que no cubran el proceso analítico completo. Incertidumbres estimadas de muestras de control y de análisis de duplicados de muestras reales con niveles de concentración variables.
- Muestras de control inestables.

Es de la mayor importancia que la estimación deba cubrir todas las etapas en la cadena analítica y todos los tipos de matrices – escenario del peor caso -. Los datos de las muestras de control deberían ser corridos en exactamente las mismas condiciones como las muestras, por ejemplo si la media de una muestra duplicada es usada para muestras ordinarias, entonces la media del duplicado de las muestras de control deberían ser usadas para los cálculos.

Del mismo modo es importante cubrir las variaciones de largo plazo de algunos componentes de incertidumbre dentro del laboratorio, por ejemplo causadas por el almacenamiento de soluciones, nuevos lotes de reactivos críticos, recalibración de equipos, etc.

Para tener una base disponible para el cálculo de la incertidumbre y reflejar cualquiera de tales variaciones el número de resultados debería idealmente ser mayor que 50 y cubrir un periodo de tiempo de aproximadamente un año, pero las necesidades difieren de un método a otro.

Sesgo del método y del laboratorio

Se bosqueja la forma mas común de estimar los componentes del sesgo, a saber, el uso de Material de Referencia Certificado MRC, participación en comparaciones interlaboratorios (test de competencia) y tests de recuperación.

Las Fuentes de sesgo deberían ser eliminadas si fuera posible. De acuerdo a la ISO GUM el resultado de una medición debería siempre ser corregido si el sesgo es significativo y basado en datos confiables tales como los que corresponden a un material de referencia certificado. Sin embargo, aún cuando el sesgo es igual a cero, tiene que ser estimado y tratado como un componente de la incertidumbre. En muchos casos, el sesgo puede variar dependiendo de los cambios en la matriz. Esto puede ser reflejado cuando se analizan varias matrices de Material de Referencia Certificado, esto podría generar que los sesgos sean positivos y negativos a la vez. Para cada estimación de la incertidumbre del método y el sesgo del laboratorio, dos componentes deben ser estimados para obtener el $u(\text{sesgo})$:

- 1) el sesgo (como diferencia porcentual de los valores nominales o certificados)
 - 2) la incertidumbre del valor nominal o certificado, $u(C_{ref})$ ó $u(C_{recuperación})$.
- La incertidumbre del sesgo, $u(\text{sesgo})$ puede ser estimada por:

$$u(\text{sesgo}) = \sqrt{\text{RMS}_{\text{sesgo}} + u(C_{ref})^2}$$

Donde:

$$\text{RMS}_{\text{sesgo}} = \sqrt{\frac{\sum (\text{sesgo}_i)^2}{n}}$$

Y si solo un MRC es usado, también la $s(\text{sesgo})$ tiene que ser incluida y el $u(\text{sesgo})$ puede ser estimado por:

$$u(\text{sesgo}) = \sqrt{(\text{sesgo})^2 + \left(\frac{s_{\text{sesgo}}}{\sqrt{n}}\right)^2 + u(C_{ref})^2}$$

Anexo B (Informativo)

METODOS PARA DETERMINAR LA INCERTIDUMBRE

1 MATERIAL DE REFERENCIA CERTIFICADO

El análisis regular de un MRC puede ser usado para estimar el sesgo. El material de referencia debería ser analizado en un mínimo de cinco series analíticas (por ejemplo en 5 diferentes días) antes de que los valores sean empleados para el cálculo de la incertidumbre.

Ejemplo de cálculo

En este ejemplo el valor certificado es 11,5 +/- 0,5, con un 95 % de intervalo de confianza.

Componentes de la incertidumbre para el caso de la incertidumbre del valor certificado	
ETAPA	ETAPA
Convertir el intervalo de confianza al sesgo $u(C_{REF})$	El intervalo de confianza es +/- 0,5. Dividir esto por 1,96 para convertir a incertidumbre estándar: $0,5 / 1,96 = 0,26$
Convertir a incertidumbre relativa $u(C_{ref})$	$100 \cdot (0.26/11.5) = 2.21\%$
Sesgo del método y del laboratorio	Sesgo = $100 \times (11,9 - 11,5) / 11,5 = 3,48\%$ $S_{sesgo} = 2,2 (n = 12)$ $U(C_{ref}) = 2,21\%$
Convertir los componentes a la incertidumbre estándar $u(x)$	$u(\text{sesgo}) = \sqrt{(\text{sesgo})^2 + \left(\frac{S_{sesgo}}{\sqrt{n}}\right)^2} + u(C_{ref})^2$ $u(\text{sesgo}) = \sqrt{(3,48)^2 + \left(\frac{2,2}{\sqrt{12}}\right)^2} + 2,21^2 = 4,2\%$

2 INTERCOMPARACIONES DE LABORATORIO

En este caso los resultados de la comparación inter laboratorios son usados en la misma forma como en el caso del material de referencia, para estimar el sesgo. Para tener un razonable claro cuadro del sesgo asociado con la comparación inter laboratorios, un laboratorio debería participar por lo menos seis (6) veces dentro de un razonable intervalo de tiempo.

Sesgos pueden ser ambos positivos y negativos. Incluso si el resultado parece dar un sesgo positivo en ciertas ocasiones y negativo en otras, todos los valores del sesgo pueden ser usados para estimar el componente de la incertidumbre, RMS_{sesgo} .

La forma mostrada mas adelante es muy similar a la dada para el material de referencia. Sin embargo, la estimación del sesgo de la comparación inter laboratorios tiene mas incertidumbre que la del material de referencia, y por tanto usualmente llega a ser un poco mas alta que cuando el MRC es empleado. Esto se debe parcialmente al hecho de que el

MRC normalmente es mejor definido que un valor nominal o asignado en un ejercicio de intercomparación de laboratorios. En algunos casos la incertidumbre calculada u (C_{ref}) de un ejercicio de intercomparación de laboratorios llega a ser demasiado alto y no es válido para estimar el u (sesgo).

Componentes de la incertidumbre para el caso de la incertidumbre del valor nominal	
ETAPA	ETAPA
Encontrar la desviación estándar entre laboratorios, S_R , para el ejercicio	La S_R , ha tenido un promedio del 9 % en los 6 ejercicios.
Calcular el valor u (C_{REF})	Número de participantes = 12. $u(C_{REF}) = \frac{S_R}{\sqrt{n}} = \frac{9}{\sqrt{12}} = 2.6\%$

El sesgo ha sido 2 %, 7 %, -2 %, 3 %, 6 % and 5%, en la intercomparación de los 6 laboratorios donde el laboratorio ha participado.

Cuantificar el sesgo del método y del laboratorio	$RMS_{sesgo} = 4.6\%$ $U(C_{REF}) = 2.6\%$
Convertir los componentes a la incertidumbre estándar u (x)	$u(\text{sesgo}) = \sqrt{RMS_{sesgo}^2 + u(C_{ref})^2} =$ $u(\text{sesgo}) = \sqrt{4.6^2 + 2.6^2} = 5.3\%$

3 RECUPERACIÓN

Las pruebas de recuperación, por ejemplo la recuperación de un estándar adicionado a la muestra en el proceso de validación, puede ser usado para estimar el error sistemático. De este modo, los datos de validación pueden proveer una valiosa referencia sobre la estimación de la incertidumbre.

En un experimento las recuperaciones para una adicionada pequeña cantidad de estándar fueron 95 %, 98 %, 97 %, 96 %, 99 % and 96 % para 6 **diferentes** matrices de muestra. El promedio es 96.8 %. El estándar de 0.5 ml fue añadido con una micropipeta.

Componentes de la incertidumbre de la definición de 100 % de recuperación, u (recuperación)	
ETAPA	EJEMPLO
Incertidumbre del 100 % de la recuperación. Principales componentes son concentración, u (conc.) del estándar y volumen añadido u (vol)	U (conc) – Certificado $\pm 1.2\%$ (95 % de límite de confianza) $da = 0.6\%$ U (vol) – este valor puede normalmente ser encontrado en las especificaciones del fabricante, o mejor usar los límites especificados en su laboratorio. Máximo sesgo 1 % (intervalo rectangular) y repetibilidad máxima 0.5 % $u(\text{vol}) = \sqrt{\left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right)^2 + 0.5^2} = 0.76\%$

Calcular u (Crecuperación)	$\sqrt{u(\text{conc})^2 + u(\text{vol})^2} = \sqrt{0.6^2 + 0.76^2} = 1 \%$
Cuantificar el sesgo del método y del laboratorio	$\text{RMS}_{\text{sesgo}} = 3.44 \%$ $U(\text{Crecuperación}) = 1 \%$
Convertir los componentes a incertidumbre estándar u (x)	$u(\text{sesgo}) = \sqrt{\text{RMS}_{\text{sesgo}}^2 + u(\text{Cref})^2} =$ $u(\text{sesgo}) = \sqrt{3.44^2 + 1.0^2} = 3.6 \%$

IBNORCA: Instituto Boliviano de Normalización y Calidad

IBNORCA creado por Decreto Supremo Nº 23489 de fecha 1993-04-29 y ratificado como parte componente del Sistema Boliviano de la Calidad (SNMAC) por Decreto Supremo Nº 24498 de fecha 1997-02-17, es la Organización Nacional de Normalización responsable del estudio y la elaboración de Normas Bolivianas.

Representa a Bolivia ante los organismos Subregionales, Regionales e Internacionales de Normalización, siendo actualmente miembro activo del Comité Andino de Normalización CAN, del Comité Mercosur de Normalización CMN, miembro pleno de la Comisión Panamericana de Normas Técnicas COPANT, miembro de la International Electrotechnical Commission IEC y miembro correspondiente de la International Organization for Standardization ISO.

Revisión

Esta norma está sujeta a ser revisada permanentemente con el objeto de que responda en todo momento a las necesidades y exigencias actuales.

Características de aplicación de Normas Bolivianas

Como las normas técnicas se constituyen en instrumentos de ordenamiento tecnológico, orientadas a aplicar criterios de calidad, su utilización es un compromiso concienzudo y de responsabilidad del sector productivo y de exigencia del sector consumidor.

Información sobre Normas Técnicas

IBNORCA, cuenta con un Centro de Información y Documentación que pone a disposición de los interesados Normas Internacionales, Regionales, Nacionales y de otros países.

Derecho de Propiedad

IBNORCA tiene derecho de propiedad de todas sus publicaciones, en consecuencia la reproducción total o parcial de las Normas Bolivianas está completamente prohibida.