



Universidad Central de Venezuela
Facultad de Agronomía
Comisión de Estudios de Postgrado
Especialización en Gerencia de Sistemas
de Calidad y Control Estadístico de Procesos
Trabajo Especial de Grado



**METODOLOGÍA PARA LA ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE DE
LA MEDICIÓN EN LA DETERMINACIÓN DE SILOXANOS TOTALES,
pH Y SURFACTANTES ANIÓNICOS EN PRODUCTOS DE
HIGIENE PERSONAL**

PROYECTO DE TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

Tutor académico:
Msc. Fanny Molina

Realizado por:
Ing. Carol González

Presentado ante la Universidad Central de Venezuela como requisito
parcial para optar al título de Especialista en Gerencia de Sistemas de
Calidad y Control Estadístico de Procesos

Maracay, Octubre 2015

AGRADECIMIENTOS

Mi agradecimiento al ser acogida por la máxima casa de estudios de nuestro país, en mi formación académica como especialista de la mano de excelentes personas y profesionales.

Mi gratitud a la profesora Fanny Molina, por su guía durante el desarrollo y logro de los objetivos de este trabajo, y más aún por las orientaciones profesionales y de vida que recibí afectuosamente de su persona.

Mis alegrías compartidas con los compañeros de trabajo, hoy grandes amistades, que estuvieron durante la vía al logro de esta meta; el licenciado Jonathan Yepes y la ingeniera Kimberley García, a quienes agradezco su gran apoyo.

DEDICATORIA

A la risa más estruendosa, a mi
hermana Fabiola Yvanova, hoy
en el cielo.

ÍNDICE GENERAL

	Pág.
ÍNDICE GENERAL	iv
ÍNDICE DE CUADROS	x
ÍNDICE DE FIGURAS	xix
RESUMEN	xx
ABSTRACT	xxi
INTRODUCCIÓN	1
ANTECEDENTES	3
Procedimiento general en el cálculo de la incertidumbre de la medición	4
Modelo físico	4
Planteamiento del modelo matemático	4
Identificación de las fuentes de la incertidumbre	5
Cálculo de la varianza	5
Cálculo de la incertidumbre estándar/combinada/expandida	6
DEFINICIONES	7
Incertidumbre de medida o de la medición	7
Distribución triangular	8
Distribución rectangular	8
Contribuciones a la incertidumbre	8
Incertidumbre estándar tipo A	9

ÍNDICE GENERAL (CONTINUACIÓN)

	Pág.
Incertidumbre estándar tipo B	09
Incertidumbre estándar combinada	09
Incertidumbre estándar expandida	10
Resultados de una medición	10
Criterio de Wald	11
OBJETIVOS	11
Objetivo general	11
Objetivos específicos	11
METODOLOGÍA	12
Identificación del objeto de estudio	12
Actividades	12
ANÁLISIS Y RESULTADOS	22
MENSURANDO 1: SILOXANOS TOTALES EN CHAMPÚ POR ESPECTRO DE ABSORCIÓN ATÓMICA	22
Objetivo 1: Identificar y clasificar las contribuciones a la incertidumbre en el proceso de medición de siloxanos totales, por espectro de absorción atómica	22
Objetivo 2: Evaluar la incertidumbre estándar tipo A, para siloxanos totales en champú por espectro de absorción atómica	33

ÍNDICE GENERAL (CONTINUACIÓN)

	Pág.
Objetivo 3: Evaluar la incertidumbre estándar tipo B, para siloxanos totales en champú por espectro de absorción atómica	52
Objetivo 4: evaluar la incertidumbre estándar combinada y expandida, para siloxanos totales en champú por espectro de absorción atómica	69
Objetivo 5: Documentar la metodología para la estimación de la incertidumbre de la medición, de siloxanos totales en champú por espectro de absorción atómica	73
MENSURANDO 2: pH EN CHAMPÚ POR ELECTRODO DE VIDRIO.	79
Objetivo 1: Identificar y clasificar las contribuciones a la incertidumbre en el proceso de medición de pH, por electrodo de vidrio	79
Objetivo 2: Evaluar la incertidumbre estándar tipo A, para pH en champú por electrodo de vidrio	85
Objetivo 3: Evaluar la incertidumbre estándar tipo B, para pH en champú por electrodo de vidrio	88
Objetivo 4: Evaluar la incertidumbre estándar combinada y expandida, para pH en champú por electrodo de vidrio	91
Objetivo 5: Documentar la metodología para la estimación de la incertidumbre de la medición, de pH en champú por electrodo de vidrio	94

ÍNDICE GENERAL (CONTINUACIÓN)

	Pág.
MENSURANDO 3: TENSIOACTIVOS ANIÓNICOS EN CHAMPÚ POR TITULACIÓN REDOX	100
Objetivo 1: Identificar y clasificar las contribuciones a la incertidumbre en el proceso de medición de surfactantes aniónicos, por titulación redox	100
Objetivo 2: Evaluar la incertidumbre estándar tipo A, para surfactantes aniónicos en champú por titulación redox	108
Objetivo 3: Evaluar la incertidumbre estándar tipo B, para surfactantes aniónicos en champú por titulación redox	115
Objetivo 4: Evaluar la incertidumbre estándar combinada y expandida, para surfactantes aniónicos en champú por titulación redox	118
Objetivo 5: Documentar la metodología para la estimación de la incertidumbre de medida, de surfactantes aniónicos en champú por titulación redox	121
CONCLUSIONES	129
RECOMENDACIONES	130
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	131
ANEXOS	133
Anexo A: Pruebas de validación en champú	134
A1: Pruebas de validación en champú para siloxanos totales	135
A2: Pruebas de validación en champú para pH	136

ÍNDICE GENERAL (CONTINUACIÓN)

	Pág.
A3: Pruebas de validación en champú para surfactantes aniónicos	137
Anexo B: certificados de balanzas	138
B1: Certificado de calibración balanza 1	139
B2: Certificado de calibración balanza 2	140
Anexo C: Certificado de calibración – pHmetro. Etiqueta de identificación – solución patrón	141
Anexo C1: Certificado de calibración (pHmetro)	142
Anexo C2: Etiqueta de identificación (soluciones patrones)	145
Anexo D: Cuadro para la clasificación de las causas potenciales	147
Anexo D1: Cuadro para la clasificación de las causas potenciales en tipo A y B sobre la medición del mensurando	148
Anexo E: Cuadros para la recolección de la información en la evaluación de las incertidumbres estándares tipos A y B	149
Anexo E1: Cuadro para la recolección de la información en la evaluación de la incertidumbre estándar tipo A	150
Anexo E2: Cuadro para la recolección de la información en la evaluación de la incertidumbre estándar tipo B	151

ÍNDICE GENERAL (CONTINUACIÓN)

	Pág.
Anexo F: Estimación de la incertidumbre estándar combinada	152
Anexo F1: Cuadro para la estimación de la incertidumbre estándar combinada en la determinación del mensurando de interés	153
Anexo G: Evaluación porcentual de la incertidumbre estándar	154
Anexo G1: Cuadro para la evaluación porcentual de la incertidumbre estándar expandida relativa a la media.	155
Anexo H: Valores de cuantiles de la distribución t de Student	156
Anexo H1: Valores de cuantiles de la distribución t de Student	157

ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro	Descripción	Pág.
1	Características cuantitativas por producto terminado	12
2	Esquema de la metodología de la investigación	17
3	Equipos, componentes e instrumentos utilizados para el método de ensayo analítico de siloxanos totales por absorción atómica	23
4	Reactivos y soluciones utilizados para el método de ensayo analítico de siloxanos totales por absorción atómica	24
5	Condiciones para la operación del espectro de absorción atómica	26
6	Fuentes de contribución a la incertidumbre para el método de ensayo analítico de siloxanos totales por absorción atómica	27
7	Posibles causas potenciales clasificadas en tipos A y B, sobre la medición porcentual de siloxanos totales sin calidad cuantitativa	30
8	Valores de absorbancia, concentración, masas y volumen empleados en el cálculo del porcentaje de siloxanos totales	35

ÍNDICE DE CUADROS (CONTINUACIÓN)

Cuadro	Descripción	Pág.
9	Información recolectada para la determinación de la incertidumbre estándar tipo A, sobre la medición porcentual de siloxanos totales sin calidad cuantitativa	36
10	Expresiones para el cálculo de los coeficientes de sensibilidad, en la incertidumbre del modelo matemático para el porcentaje de siloxanos totales	38
11	Valores obtenidos en la evaluación de las expresiones para el cálculo de los coeficientes de sensibilidad, en la incertidumbre del modelo matemático para el porcentaje de siloxanos totales	40
12	Valores e incertidumbres estándares relativas de absorbancia, concentración, masas y volumen empleados en la determinación porcentual de siloxanos totales por EAA	40
13	Valores de incertidumbres según modelo matemático, para la cantidad porcentual de siloxanos totales	42
14	Contribución del modelo matemático a la incertidumbre tipo A, para la cantidad porcentual de siloxanos totales	42
15	Evaluación de las derivadas parciales en la estimación de la incertidumbre de la concentración de la solución estándar de siloxano a 1000 ppm	44

ÍNDICE DE CUADROS (CONTINUACIÓN)

Cuadro	Descripción	Pág.
16	Estimación de la concentración y de la incertidumbre por la preparación de la solución estándar de siloxano (1000 ppm) debida a su modelo matemático	45
17	Método de mínimos cuadrados para datos de concentración (ppm) y absorbancia	46
18	Estadística relacionada en la verificación de la curva de calibración ajustada por mínimos cuadrados	48
19	Contribución de la curva de calibración a la incertidumbre tipo A	50
20	Contribuciones a la incertidumbre tipo A para el método de siloxanos totales	51
21	Fuentes de variación y estimación de la incertidumbre tipo A para el mensurando de siloxanos totales	52
22	Información recolectada en la determinación de la incertidumbre estándar tipo B, para el porcentaje de siloxanos totales en champú	53
23	Incertidumbres tipo B por resolución de balanzas	54
24	Incertidumbres tipo B por certificados de balanzas	55
25	Incertidumbres tipo B de las balanzas	55

ÍNDICE DE CUADROS (CONTINUACIÓN)

Cuadro	Descripción	Pág.
26	Estimación de la incertidumbre tipo B por la preparación de la solución estándar de siloxano (1000 ppm) debida al uso de las balanzas	57
27	Volúmenes de alícuotas y factores de dilución en la preparación de las soluciones patrones	58
28	Incertidumbre tipo B por el factor de dilución en la preparación de las soluciones patrones	60
29	Estimación de la incertidumbre tipo B por la preparación de las soluciones patrones debida al uso de las balanzas y al factor de dilución	60
30	Capacidades y tolerancias de los materiales de vidrio empleados en la preparación de las muestras	61
31	Datos para la estimación de la incertidumbre tipo B de la muestra y la muestra más estándar	62
32	Estimación de la incertidumbre tipo B debida a la preparación de la muestra y la muestra más estándar	63
33	Incertidumbre tipo B debida al volumen de solución final analizada	64

ÍNDICE DE CUADROS (CONTINUACIÓN)

Cuadro	Descripción	Pág.
34	Incertidumbre tipo B debida a la medida de volumen y por factor de dilución, en la preparación de las soluciones patrones	65
35	Incertidumbre tipo B debida a la medida de volumen y por factor de dilución, expresada en unidad de masa y concentración	66
36	Fuentes de variación y estimaciones de la incertidumbre tipo B para el método de siloxanos totales	67
37	Estimación de la incertidumbre estándar tipo B por puntos de la curva de calibración	68
38	Estimación de la incertidumbre estándar combinada de balanzas	69
39	Estimación de la incertidumbre estándar combinada en la determinación de siloxanos totales	71
40	Resultado de la medición expresada en la incertidumbre estándar combinada para siloxanos totales	72
41	Estimación de la incertidumbre expandida a niveles de confianza en la determinación de siloxanos totales	72
42	Evaluación porcentual de la incertidumbre estándar expandida relativa a la media del mensurando siloxanos totales	73
43	Equipos, componentes e instrumentos utilizados para el método de ensayo analítico de pH por electrodo de vidrio	79
44	Reactivos y soluciones utilizados para el método de ensayo analítico de pH por electrodo de vidrio	80

ÍNDICE DE CUADROS (CONTINUACIÓN)

Cuadro	Descripción	Pág.
45	Condiciones para la operación del pHmetro	80
46	Fuentes de contribución a la incertidumbre para el método de ensayo analítico pH por electrodo de vidrio	82
47	Posibles causas potenciales clasificadas en tipo A y B, sobre la medición de pH sin calidad cuantitativa	84
48	Información recolectada para la determinación de la incertidumbre estándar tipo A, sobre la medición de pH sin calidad cuantitativa	86
49	Fuente de variación y estimación de la incertidumbre tipo A para el método de pH	87
50	Información recolectada para la determinación de la incertidumbre estándar tipo B, sobre la medición de pH sin calidad cuantitativa	89
51	Contribución de los patrones empleados en la verificación del pHmetro a la incertidumbre estándar tipo B	90
52	Fuentes de variación y sus contribuciones a la incertidumbre tipo B en la estimación de pH	91
53	Estimación de la incertidumbre estándar combinada en la determinación de pH	92
54	Resultado de la medición expresada en la incertidumbre estándar combinada para pH	92

ÍNDICE DE CUADROS (CONTINUACIÓN)

Cuadro	Descripción	Pág.
55	Estimación de la incertidumbre expandida a niveles de confianza en la determinación de pH	93
56	Evaluación porcentual de la incertidumbre estándar expandida relativa a la media del mensurando pH	93
57	Equipos, componentes e instrumentos utilizados para el método de ensayo analítico de surfactantes aniónicos por potenciometría	100
58	Reactivos y soluciones utilizados para el método de ensayo analítico de surfactantes aniónicos por potenciometría	101
59	Fuentes de contribución a la incertidumbre para el método de ensayo analítico de surfactantes aniónicos por titulación potenciométrica	104
60	Posibles causas potenciales en tipos A y B, sobre la medición porcentual de surfactantes aniónicos sin calidad cuantitativa	106
61	Valores de volumen, concentración y masa empleados en el cálculo del porcentaje de surfactantes aniónicos.	109
62	Información recolectada para la determinación de la incertidumbre estándar tipo A, sobre la medición porcentual de surfactantes aniónicos sin calidad cuantitativa	110
63	Expresiones para el cálculo de los coeficientes de sensibilidad, en la incertidumbre del modelo matemático para el porcentaje de surfactantes aniónicos	111

ÍNDICE DE CUADROS (CONTINUACIÓN)

Cuadro	Descripción	Pág.
64	Valores obtenidos en la evaluación de las expresiones para el cálculo de los coeficientes de sensibilidad, en la incertidumbre del modelo matemático para el porcentaje de surfactantes aniónicos	112
65	Valores e incertidumbres estándares relativas de volumen, concentración y masa empleados en la determinación porcentual de surfactantes aniónicos por titulación	113
66	Valores de incertidumbres según modelo matemático, para la cantidad porcentual de surfactantes aniónicos	114
67	Contribución del modelo matemático a la incertidumbre tipo A, para la cantidad porcentual de surfactantes aniónicos	114
68	Contribuciones a la incertidumbre tipo A para el método de surfactantes aniónicos	115
69	Fuentes de variación y estimación de la incertidumbre tipo A para el mensurando de surfactantes aniónicos	115
70	Masas y volúmenes empleados en la preparación de las soluciones estándares	116
71	Capacidades y tolerancias de los materiales de vidrio empleadas en la preparación de las soluciones estándares	116
72	Estimación de la incertidumbre de las soluciones estándares	117
73	Estimación de la incertidumbre por el pesaje de la masa de champú	118

ÍNDICE DE CUADROS (CONTINUACIÓN)

Cuadro	Descripción	Pág.
74	Fuentes de variación y sus contribuciones a la incertidumbre tipo B en la estimación de surfactantes aniónicos	118
75	Estimación de la incertidumbre estándar combinada en la determinación de surfactantes aniónicos	119
76	Resultado de la medición expresada en la incertidumbre estándar combinada para surfactantes aniónicos	120
77	Estimación de la incertidumbre expandida a niveles de confianza en la determinación de surfactantes aniónicos	120
78	Evaluación porcentual de la incertidumbre estándar expandida relativa a la media del mensurando surfactantes aniónicos	121
79	Resumen general de las incertidumbres estándar combinada y expandida, por método	127
80	Resumen general de la evaluación porcentual de la incertidumbre estándar expandida relativa a la media por mensurando.	127

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Descripción	Pág.
1	Diagrama de flujo para el desarrollo de las actividades del proyecto de investigación	13
2	Diagrama de Ishikawa para el proceso de resultados de la medición porcentual de siloxanos totales sin calidad cuantitativa	29
3	Curva estándar por el método de mínimos cuadrados	47
4	Metodología para la determinación de la incertidumbre de medida de siloxanos totales	76
5	Diagrama de Ishikawa para el proceso de resultados de la medición de pH sin calidad cuantitativa	83
6	Metodología para la determinación de la incertidumbre de medida de pH	97
7	Diagrama de Ishikawa para el proceso de resultados de la medición porcentual de surfactantes aniónicos sin calidad cuantitativa	105
8	Metodología para la determinación de la incertidumbre de medida porcentual de surfactantes aniónicos	124

RESUMEN

La evaluación de la incertidumbre mediante la NVC 3631:2000, como Guía para la Expresión de la Incertidumbre en las Mediciones, propicia la coherencia en los resultados de la medición sobre los mensurandos de interés; tales como siloxanos totales, pH y surfactantes aniónicos en productos de higiene personal. La identificación y clasificación de las contribuciones a la incertidumbre en el proceso de medición se fundamenta en la aplicación del diagrama de Ishikawa. La evaluación de la incertidumbre estándar tipo A se basa en los datos experimentales, las expresiones del modelo matemático, los coeficientes de sensibilidad, la existencia de curvas de calibración; y la evaluación de la incertidumbre estándar tipo B se fundamenta en la revisión de los certificados de calibración de las balanzas, la resolución digital de los equipos, las capacidades y las tolerancias de los materiales de vidrio y las etiquetas de las soluciones otorgadas por el fabricante. En la evaluación de la incertidumbre estándar combinada se agrupa apropiadamente las incertidumbres estándar tipos A y B; tal que al multiplicar el factor de cobertura por dicha expresión se obtiene la incertidumbre estándar expandida, todas indicadas en un cuadro resumen por cada método estudiado, y a diferentes niveles de confianza. Finalmente, se explica la metodología para la estimación de la incertidumbre de la medición por cada método, el cual considera el planteamiento del modelo matemático, la identificación de las fuentes de la incertidumbre, el cálculo de las incertidumbres estándar (A, B, combinada y expandida) y seguidamente, la comunicación del resultado de la medición a diferentes niveles de confianza.

Palabras claves: Siloxanos totales, pH, surfactantes aniónicos, diagrama de Ishikawa, incertidumbre estándar, incertidumbre estándar tipo A, incertidumbre estándar tipo B, incertidumbre estándar combinada, factor de cobertura, incertidumbre estándar expandida, curva de calibración.

ABSTRACT

The evaluation of uncertainty by NVC 3631: 2000 as Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, promotes consistency in measurement results on measurands of interest; such as total siloxanes, pH and anionic surfactants in personal care products.

The identification and classification of contributions to the uncertainty in the measurement process is based on the application of Ishikawa diagram. The evaluation standard uncertainty type A is based on experimental data, expressions of mathematical model, the sensitivity coefficients, the existence of calibration curves; and evaluation standard uncertainty of type B is based on a review of calibration certificates of the balances, the digital resolution of the equipment, capabilities and tolerances of glass materials and labels of the solutions provided by the manufacturer. To evaluation of the combined standard uncertainty standard, uncertainties types A and B are properly assembled; such that multiplying the coverage factor by that expression the expanded standard uncertainty is obtained, for each method studied, and at different levels of confidence. Finally, the methodology for the estimation of measurement uncertainty is explained by each method, which considers the approach of the mathematical model, the identification of sources of uncertainty, the calculation of the standard uncertainties (A, B, and combined expanded) and then, the communication of measurement results at different levels of confidence.

Keywords: Total siloxanes, pH, anionic surfactant, Ishikawa diagram, standard uncertainty, standard uncertainty type A, standard uncertainty type B, combined standard uncertainty, coverage factor, expanded standard uncertainty, calibration curve.

INTRODUCCIÓN

La evaluación y la expresión de la incertidumbre mediante la norma NVC 3631:2000 como Guía para la Expresión de la Incertidumbre en las Mediciones, propicia la coherencia de la medición científica y permite dar significado a una gran variedad de resultados de la medición en la manufactura de productos de higiene personal, tales como: siloxanos totales, pH y surfactantes aniónicos. En la identificación y clasificación de las contribuciones a la incertidumbre de estos mensurandos de interés, y de acuerdo a los criterios definidos en 4.1.3 de la norma NVC 3631:2000, destacan:

- %ST por espectro de absorción atómica: las preparaciones de los estándares y de las muestras dado que se emplea material volumétrico. El uso de las balanzas y el espectro de absorción atómica dado los ajustes, interfaces, vida útil, calibración y mantenimiento de los equipos.
- pH por electrodo de vidrio: la medición de los potenciales y el pH. El uso del pHmetro y del electrodo de referencia.
- %SA por titulación redox: las preparaciones de los estándares dado que debe efectuarse el pesaje de las masas de lauril sulfato de sodio y de hiamina. El uso de las balanzas dado los ajustes, interfaces, vida útil, calibración y mantenimiento de los equipos.

La evaluación de la incertidumbre estándar tipo A por método se realiza de acuerdo a los puntos indicados en 4.2.1 al 4.2.6, basada en la obtención de las observaciones, expresiones del modelo matemático y de los coeficientes de sensibilidad y construcción de la curva de calibración estándar. La evaluación de la incertidumbre estándar tipo B se ejecuta de

acuerdo a los puntos mostrados en 4.3.3 al 4.3.9 de dicha norma, fundamentada en la revisión de los certificados de calibración de balanzas, resolución digital de los equipos, capacidades y tolerancias de los materiales de vidrio, manuales y etiquetas de las soluciones otorgadas por el fabricante. En la evaluación de la incertidumbre estándar combinada y expandida se aplicaron los criterios establecidos en el punto 5.1 al combinar apropiadamente las incertidumbres estándar tipos A y B; y en el punto 6.2 al multiplicar por el factor de cobertura k a la incertidumbre estándar combinada $U_c(y)$, obteniéndose la expresión para la incertidumbre estándar expandida, indicándolas en un cuadro resumen por cada método estudiado, y a diferentes niveles de confianza.

Finalmente, se explica la metodología para la estimación de la incertidumbre de la medición por cada método, comunicándose la expresión de los resultados para las variables en estudio; facilitando actualizaciones futuras, con base a las consideraciones de la cláusula 8 o “resumen del procedimiento para la evaluación y expresión de la incertidumbre”; el cual considera el planteamiento del modelo matemático, valor estimado del argumento, identificación de las fuentes de la incertidumbre, cálculo de las incertidumbres estándar (A, B, combinada y expandida) y finalmente, la comunicación del resultado de la medición.

ANTECEDENTES

La norma venezolana COVENIN 3631:2000, guía para la expresión de la incertidumbre en las mediciones, refiere la obligatoriedad de que el resultado de la medición de una magnitud indique su calidad, de manera que pueda ser evaluada su confiabilidad; tal que las medidas o los resultados, se caractericen por su trazabilidad metrológica y por su media. El método ideal en la expresión y evaluación de la incertidumbre de la medición debe ser capaz de proporcionar directamente aquel intervalo, centrado en el resultado de la medición, con una probabilidad de cobertura o nivel de confianza que corresponda de forma real con los métodos aplicados en la industria. MEZA *et al* (2009), confirman que en la medición de las magnitudes es fundamental que el resultado se exprese indicando su nivel de confianza, de manera que pueda ser comparada con las dimensiones de la misma clase, con los estándares dados en las normas o con las especificaciones.

Por otra parte, aunque se tomen todas las precauciones para adquirir una medición "perfecta" siempre estarán presentes factores imposibles de controlar, por lo que cualquier resultado de medida se acompaña de una incertidumbre, presentada como un número, definiéndose un intervalo de confianza dentro del cual se encuentra el valor "verdadero" del mensurando, con una probabilidad determinada. Es por esto que la confiabilidad del resultado de una medición es el principio de mayor importancia para la toma de decisiones (NAVA Y LÓPEZ, 2012); por lo cual es necesario implementar un procedimiento, práctico y aceptado de forma general, en la caracterización

de la calidad de la medición, es decir, en la estimación de la incertidumbre (CRUBELLATI *et al*, 2009).

— *Procedimiento general en el cálculo de la incertidumbre de la medición*

Se emplean dos procedimientos esenciales para estimar la incertidumbre; uno basado en el análisis estadístico de los resultados experimentales, la repetibilidad, la reproducibilidad, u otras estimaciones, que se usan frecuentemente para evaluar la importancia de los efectos aleatorios, dando lugar a una evaluación de la incertidumbre tipo A, y otra, cuando se considera la experiencia, las documentaciones técnicas, las certificaciones metrológicas, o el criterio del analista, generando una evaluación de la incertidumbre tipo B (subcláusula 4.1.3 de la NVC 3631:2000), a saber:

1. Modelo físico: MORALES *et al* (2012), explican que para el cálculo de la incertidumbre de un método de medición, se considera que dependerá de una serie de valores de entrada, los cuales se encuentran involucrados en el proceso de medición en sí mismo; por lo que debe ser modelado a través de una relación funcional que considere tanto las variables de entrada como las de salida. Considera las suposiciones sobre el mensurando y las variables físicas o químicas relevantes para la medición:
 - a) Relaciones fenomenológicas entre las variables.
 - b) Consideraciones sobre el fenómeno.
 - c) Consideraciones sobre las propiedades de la sustancia.
2. Planteamiento del modelo matemático: expresión matemática de la relación que existe entre el mensurando y las cantidades de entrada X, de las cuales depende Y, y representadas por las mediciones de la magnitud. Dicho proceso debe ser modelado, por una relación funcional que considere tanto las variables de entrada como las de salida en el cálculo de la incertidumbre de un método de medición. Es decir, el planteamiento

de la ecuación representada a través de una función, y previa identificación de las fuentes de incertidumbre, relaciona la magnitud a medir con las magnitudes de entrada de las cuales depende (URIBE *et al*, 2009).

3. Identificación de las fuentes de incertidumbre: proviene de los diversos factores que intervienen en la medición, considerándose como algunas fuentes de la incertidumbre los siguientes:
 - a) El método de medición, el instrumento, el observador, las condiciones ambientales (MEZA *et al*, 2009).
 - b) El resultado de la determinación, la precisión del ensayo, el material de vidrio utilizado o la pureza del patrón empleado (FERNÁNDEZ, 2005).
4. Cálculo de la varianza: FERNÁNDEZ (2005), considera el caso de los métodos de medición en los cuales se ven involucradas las variables, que provienen de los diversos factores involucrados en la medición, por ejemplo, la repetibilidad de las lecturas, la reproducibilidad de las mediciones considerados como los errores tipo A (método experimental), o los resultados de la calibración del instrumento, la incertidumbre del patrón considerados como los errores tipo B (método no experimental). La incertidumbre tipo A se determina de forma experimental por el laboratorio, y se basa en el análisis estadístico de una serie de observaciones, y la incertidumbre tipo B se obtiene como información de la literatura en los manuales de equipos y catálogos de reactivos de los fabricantes, certificados de calibración de los instrumentos de medición, materiales de referencia y otras fuentes disponibles, es decir, dicha incertidumbre es evaluada considerando toda la información relevante disponible.

5. Cálculo de la incertidumbre estándar / combinada / expandida: CRUBELLATI *et al* (2009), refiere que el resultado de la evaluación de una muestra se puede expresar como el intervalo formado por el valor obtenido del resultado, la incertidumbre combinada y un factor de cobertura, tal que se exprese la variabilidad estadística del resultado en la incertidumbre expandida; por lo que la estimación representa las condiciones reales de trabajo, y de la cual se espera que comprenda los valores que de forma razonable pudieran ser atribuidos al mensurando.

RIVERA (2008), refiere que para incrementar la exactitud y confiabilidad de un sistema de medición de fluidos en medidores de agua potable fría, se debe adaptar dicho sistema a las exigencias técnicas y controles metrológicos; proporcionando mediciones confiables sobre los medidores de agua, lo que colocaría al laboratorio en condiciones de participar en futuras intercomparaciones y evaluar su competencia técnica en búsqueda de reconocimiento. RIVERA (2008), indica que en la calidad de los ensayos de calibración se estima las magnitudes que afectan los resultados en las mediciones, por lo que uno de sus objetivos específicos consistió en desarrollar un modelo de cálculo del sistema banco de prueba que permitiría estimar las incertidumbres asociadas a la medición. Entre los principales resultados de este trabajo especial de grado se encuentra que el sistema de calibración es capaz de proporcionar un reporte de los resultados “de forma unívoca y versátil”, para ser procesado en la elaboración del “certificado de aprobación de modelo”, esto incluye, la creación de hojas de cálculo bajo ambiente excel para la estimación de la incertidumbre en la medición; entendida como la expresión cuantitativa de la fiabilidad del valor numérico de un mensurando, de acuerdo a las directrices y recomendaciones de la “Guía para la Expresión de la Incertidumbre de Medida”.

Este trabajo de grado se ha enfocado fundamentalmente en el desarrollo de un modelo de cálculo que ha tomado en cuenta la interrelación entre las magnitudes de entrada que influyen en el mensurando, y que incluye las principales magnitudes que pueden contribuir significativamente a la incertidumbre global, y de cómo se reducen los tiempos empleados en los cálculos para la estimación de la incertidumbre de la medida, con la disponibilidad de las hojas de cálculo elaboradas en el establecimiento de la incertidumbre expandida en la medición de volumen para el sistema patrón; enfatizando que la expresión de un modelo de cálculo es fundamental en la estimación de incertidumbres asociadas al sistema de medición del nuevo banco, e imperativo para la evaluación de la calidad metrológica de las mediciones durante los ensayos de calibración.

DEFINICIONES

Incertidumbre de medida o de la medición: el VOCABULARIO INTERNACIONAL DE METROLOGÍA (2008), en el número de referencia 2.26 define la incertidumbre como el “parámetro asociado con el resultado de una medición que caracteriza la dispersión de los valores que razonablemente pudiera ser atribuida al mensurando, a partir de la información que se utiliza”, pudiendo ser, por ejemplo, una desviación estándar. Incertidumbre de la medición es, por lo tanto, una forma de expresar el hecho de que para un mensurando y su resultado de medición, no hay un solo valor, sino un número infinito de valores dispersos alrededor del resultado que son consistentes con todas las observaciones, datos y conocimientos que se

tengan del mundo físico, y que con distintos grados de credibilidad pueden ser atribuidos al mensurando (D.5.2 NVC 3631:2000).

Distribución triangular: posibles valores de X_i dentro de sus límites estimados inferior (a_-) y superior (a_+), tal que la probabilidad de X_i de tomar cualquier valor ocurre de forma segura dentro de estos límites, y con probabilidad cero de caer fuera de ellos. Es la situación realista de esperar que los valores cercanos a los límites sean menos probables que aquellos que están cerca del punto medio, y cuya esperanza de X_i viene dada por $x_i = (a_- + a_+)/2$ y su varianza asociada es $u^2(x_i) = a^2/6$ (F.2.3.3, 4.3.9 COVENIN 3631:2000).

Distribución rectangular: posibles valores de X_i dentro de sus límites estimados inferior (a_-) y superior (a_+), tal que la probabilidad de X_i de tomar cualquier valor ocurre de forma segura dentro de estos límites, y con probabilidad cero de caer fuera de ellos. Es la situación cuando no existe idea acerca de los posibles valores de X_i , y cuya esperanza de X_i viene dada por $x_i = (a_- + a_+)/2$ y su varianza asociada es $u^2(x_i) = a^2/3$ (F.2.3.3, 4.3.8, 4.3.9 COVENIN 3631:2000).

Contribuciones a la incertidumbre: el VOCABULARIO INTERNACIONAL DE METROLOGÍA (2008), en el número de referencia 2.33 define las contribuciones a la incertidumbre como la “declaración de una incertidumbre de medida y las componentes de esa incertidumbre, junto con su cálculo y combinación”. Adicionalmente, indica que debe incluir el modelo de la medición, así como las magnitudes que intervienen en dicho modelo, la distribución que lo caracteriza, los grados de libertad, tipo de evaluación y el factor de cobertura.

Incertidumbre estándar tipo A: las observaciones individuales Y_k difieren en valor debido a los efectos aleatorios, de cuya varianza experimental σ^2 estima la distribución de probabilidades, como sigue:

$$s^2(Y_k) = \frac{1}{n-1} \sum_{k=1}^n (Y_k - \bar{Y})^2$$

Esta estimación de la varianza, y su raíz cuadrada positiva $s(Y_k)$ denominada desviación estándar experimental, caracteriza a la variabilidad de los valores observados Y_k , y su dispersión alrededor de la media \bar{Y} . Esta información incluye los obtenidos de una sola observación, observaciones repetidas o por la determinación de correcciones en la lectura de los instrumentos (2.3.2, 3.1.4 COVENIN 3631:2000).

Incertidumbre estándar tipo B: para una estimación de Y , que no se obtuvo de observaciones repetidas, la incertidumbre estándar son evaluadas mediante juicios y criterios científicos basados en toda la información disponible sobre la variabilidad de Y . Esta información incluye: conocimiento y experiencia en las propiedades de los materiales e instrumentos, valores de los fabricantes, datos en certificados de calibración, otros tipos de certificados, incertidumbres tomadas de manuales, magnitudes asociadas con patrones de medición calibrados, certificados y datos de referencia obtenidos de manuales (2.3.3 COVENIN 3631:2000).

Incertidumbre estándar combinada: la incertidumbre estándar de y como estimación del mensurando Y se obtiene combinando apropiadamente las incertidumbres estándar, denominándose incertidumbre estándar combinada, y denotándose por $U_c(y)$, o de otra forma, es la raíz cuadrada

positiva de una suma de términos, correspondiente a la varianza de otras magnitudes; utilizando la llamada ley de propagación de la incertidumbre, tal que cada $u(x_i)$ es una incertidumbre estándar según las evaluaciones tipo A y tipo B, señaladas (2.3.4, 3.3.6 COVENIN 3631:2000):

$$u_c^2(Y) = \sum_{i=1}^N \left[\frac{\partial f}{\partial x_i} \right]^2 u^2(x_i)$$

Incertidumbre estándar expandida: magnitud que define un intervalo alrededor de una medición, del que se espera abarque una fracción de la distribución de valores, que razonablemente pudieran ser atribuidos al mensurando. Surge de la necesidad de satisfacer algunas aplicaciones industriales, obtenida al multiplicar la incertidumbre estándar combinada $U_c(y)$ por un factor de cobertura k , de cuya elección usualmente se encuentra en el intervalo de 2 a 3, y está basada en la probabilidad de cobertura o nivel de confianza requerido (2.3.5, 3.3.7 COVENIN 3631:2000):

$$U_k = kU_c(y)$$

Resultados de una medición: se expresa como $Y = y \pm U$, que se interpreta diciendo que la mejor estimación del valor atribuible al mensurando Y es y , y que se espera que el intervalo que va de $y - U$ a $y + U$ abarque una fracción p importante de la distribución de los valores atribuidos a Y , o probabilidad de cobertura o nivel de confianza del intervalo (COVENIN 3631:2000). En la industria y el comercio cada día se hacen numerosas mediciones sin un informe explícito de la incertidumbre, y por otro lado, muchas mediciones se efectúan con instrumentos sujetos a calibraciones periódicas o a inspecciones legales, y si se sabe que los

instrumentos se trabajan en conformidad a sus especificaciones o a los documentos normativos existentes, entonces, las incertidumbres pueden inferirse a partir de esas especificaciones o de esos documentos normativos, y ser declaradas sobre cada resultado de medición (7.2.3, 7.2.7 COVENIN 3631:2000).

Criterio de Wald: para cada alternativa se supone que va a pasar lo peor, y se elige aquella alternativa que de mejor valor, de esta forma se asegura que en el peor de los casos se obtenga lo mejor posible, que corresponde a una visión pesimista de lo que puede ocurrir; en su definición más básica, un proceso de toma de decisión puede entenderse como la elección de lo “mejor” entre lo “posible” (VITORIANO, 2007).

OBJETIVOS

Objetivo general

Describir una metodología para la estimación de la incertidumbre de la medición en la determinación de siloxanos totales, pH y surfactantes aniónicos en productos de higiene personal.

Objetivos específicos

Identificar y clasificar las contribuciones a la incertidumbre en el proceso de medición del mensurando de interés, por cada método seleccionado.

Evaluar la incertidumbre estándar tipo A, por método.

Evaluar la incertidumbre estándar tipo B, por método.

Evaluar la incertidumbre estándar combinada y expandida, por método.

Documentar la metodología para la estimación de la incertidumbre de la medición, por método.

METODOLOGÍA

El proyecto se desarrolló en Envasadora Venezolana, C. A., ubicada en la Zona Industrial La Chapa, La Victoria, Edo. Aragua.

Identificación del objeto de estudio

El presente estudio correspondió al departamento de calidad, específicamente al laboratorio de fisicoquímica, sus procesos actuales y documentación.

Actividades

El propósito de la metodología general propuesta, en la estimación de la incertidumbre de la medición asociada a una magnitud que se desea medir o mensurando, se centra en que pueda ser de aplicación práctica, en la que se consideraron las variables de interés sobre los productos de higiene personal manufacturados; es por esto, que se parte del supuesto de que los métodos de ensayo en la determinación de siloxanos totales, pH y surfactantes aniónicos se encuentran adecuadamente diseñados y cada medición se encuentra en control estadístico (3.4.2 COVENIN 3631:2000). En la figura 1 se indican las actividades del proyecto de investigación que fueron aplicados a los tres (3) métodos seleccionados, por la importancia que representan estas características en el producto terminado como se indica en el cuadro 1.

Cuadro 1. Características cuantitativas por producto terminado.

Variable	Producto terminado	Método	Equipo
Siloxanos totales (ST)	Champú	Absorción atómica	Espectrofotómetro de absorción atómica
pH (pH)	Champú	Electrodo de vidrio	pH-metro
Surfactantes aniónicos (SA)	Champú	Potenciometría	Autotitulador

Fuente: propia, 2015.

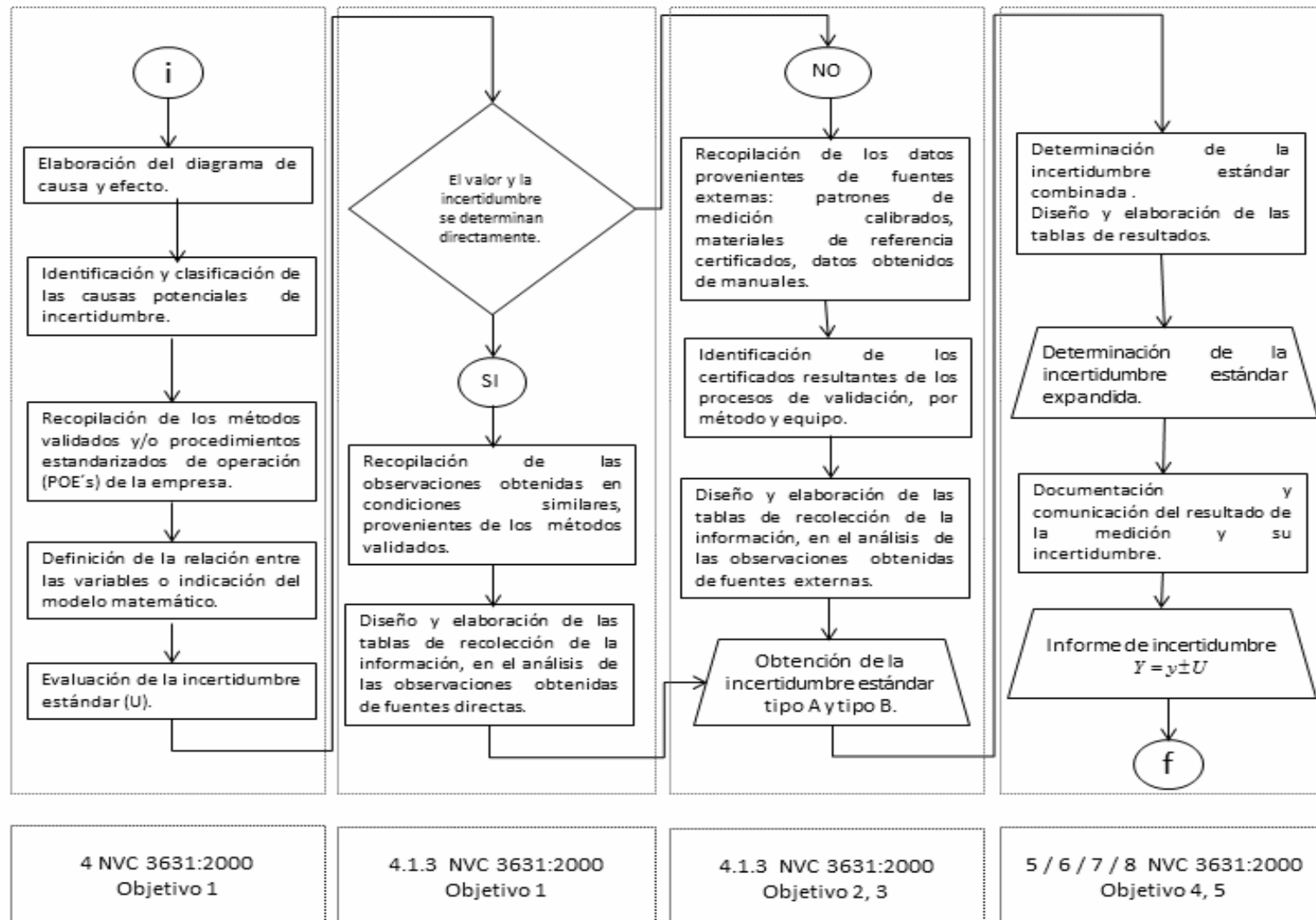


Figura 1. Diagrama de flujo para el desarrollo de las actividades del proyecto de investigación. Fuente: propia, 2015.

Objetivo 1: Identificar y clasificar las contribuciones a la incertidumbre en el proceso de medición del mensurando de interés, por cada método seleccionado.

La identificación y clasificación de las contribuciones a la incertidumbre, por método analítico, se determinó con la aplicación del diagrama de causa y efecto, o diagrama de Ishikawa, según se indica en el cuadro 2 (MONTGOMERY, 2005). Esta herramienta permitió la identificación explícita de las causas, y que incidieron o tienen efecto sobre la variabilidad de la medida. Se elaboró dicho diagrama por cada método físico-químico, bajo el interés central de identificar los factores que tienen efecto sobre la variabilidad en el proceso de medición de los mensurandos de interés; en la que se consideraron las fuentes bibliográficas, los equipos y/o los métodos validados, manuales del fabricante o proveedor y otros documentos similares.

Adicionalmente, se consideró la información aportada por los analistas de calidad, con base a la experiencia y la formación que poseen como líderes en la operación de los equipos. Luego, con base a los criterios definidos en 4.1.3 de la NVC 3631:2000 se realizó la diferenciación de aquellos valores e incertidumbres que pueden ser obtenidos de observaciones repetidas, de aquellos que provienen de patrones de medición calibrados, certificados y datos de referencia obtenidos de manuales. Ver cuadro 2.

Objetivo 2: Evaluar la incertidumbre estándar tipo A, por método.

En el diseño y elaboración del cuadro de recolección de la información, para el análisis de las observaciones repetidas y en la evaluación de la incertidumbre estándar tipo A, se consideró lo indicado en el cuadro 2; la cual contuvo la siguiente información de acuerdo a las subcláusulas recomendadas en la NVC 3631:2000:

- a) Las n observaciones experimentales (subcláusula 4.2.1).
- b) Varianza experimental de las observaciones (subcláusula 4.2.2).
- c) Varianza experimental de la media y desviación estándar (subcláusula 4.2.3).
- d) Estimación combinada o ponderada de la varianza (subcláusula 4.2.4).
- e) Existencia de curvas o de otras formas de calibración (subcláusula 4.2.5).
- f) Los grados de libertad (subcláusula 4.2.6).

Objetivo 3: Evaluar la incertidumbre estándar tipo B, por método.

En el diseño y elaboración del cuadro de recolección de la información y en la evaluación de la incertidumbre estándar tipo B, se consideró lo indicado en el cuadro 2, los cuales contendrán las incertidumbres asignadas, según las subcláusulas 4.3.3, 4.3.4, 4.3.5, 4.3.6, 4.3.7, 4.3.8, 4.3.9 de la NVC 3631:2000 y soportadas en las siguientes fuentes:

- a) Experiencia del fabricante.
- b) Certificados de calibración.
- c) Certificados de validación de los métodos y los equipos.
- d) Manuales de fabricación.
- e) Etiquetas de identificación, otorgadas por el fabricante.
- f) Otras fuentes similares.

Objetivo 4: Evaluar la incertidumbre estándar combinada y expandida, por método.

La evaluación de la incertidumbre estándar combinada se fundamentó en el desarrollo de las derivadas parciales de acuerdo al modelo matemático y la relación entre los factores y la variable de interés. Se aplicaron los criterios establecidos en la subcláusula 6.2 de la NVC 3631:2000 cuando se

deseo obtener la incertidumbre estándar expandida, al multiplicar por el factor de cobertura $k = 2$ (95% de confianza) a la incertidumbre estándar combinada $U_c(y)$, obteniéndose $U = kU_c(y)$. Adicionalmente, el diseño y la elaboración de las tablas de resultados, contemplaron las evaluaciones de la incertidumbre estándar; de acuerdo a las cláusulas 5 y 6 de la NVC 3631:2000, en la "determinación de la incertidumbre estándar combinada" y "determinación de la incertidumbre expandida".

Objetivo 5: Documentar la metodología para la estimación de la incertidumbre de la medición, por método.

Con base a las determinaciones obtenidas previamente, y bajo lo indicado en la NVC 3631:2000 referente a los "informes de incertidumbre", se comunicó la expresión de los resultados de la medición para las variables en estudio; según lo indicado en la "guía general" 7.1, y en la "guía específica" 7.2. La metodología consideró la información pertinente de tal manera que el resultado de la medida pueda ser actualizado en el futuro, o bien, cuando sea requerido por la organización, dentro de las consideraciones de la cláusula 8 o "resumen del procedimiento para la evaluación y expresión de la incertidumbre" de la NVC 3631:2000; la cual considera el modelo físico, planteamiento del modelo matemático, valor estimado del argumento, identificación de las fuentes de la incertidumbre, cálculo de las incertidumbres estándar (tipo A y B), combinada y expandida, y finalmente, comunicación del resultado de la medición. En el siguiente cuadro se detalla el esquema de la metodología que se empleó en la investigación para la estimación de la incertidumbre de la medición de los mensurandos de interés.

Cuadro 2. Esquema de la metodología de la investigación.

TÍTULO: METODOLOGÍA PARA LA ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE DE LA MEDICIÓN EN LA DETERMINACIÓN DE SILOXANOS TOTALES, pH Y SURFACTANTES ANIÓNICOS EN PRODUCTOS DE HIGIENE PERSONAL.				
N°	Objetivo específico	¿Qué hacer?	¿Cómo hacerlo?	Herramientas
1	Identificar y clasificar las contribuciones a la incertidumbre en el proceso de medición del mensurando de interés, por cada método seleccionado.	En la práctica, existen múltiples fuentes de la incertidumbre; estas deben identificarse y evaluarse, reconociendo el fenómeno, enunciando el modelo matemático, o determinando la relación existente entre las variables.	Mediante la aplicación del diagrama de causa y efecto de las variables involucradas en el proceso, previa búsqueda en métodos validados, y fuentes bibliográficas. Luego, se procede a su clasificación, según la norma NVC 3631:2000.	Con la aplicación del diagrama de causa/efecto, o diagrama de Ishikawa, se identifican y clasifican las variables influyentes, por método. Los procesos validados de la empresa, y las fuentes bibliográficas, indicarán el modelo, o la relación entre las variables. Luego, se procede a su clasificación, según lo señalado en 4.1.3 de la norma NVC 3631:2000.

Fuente: propia, 2015.

Cuadro 2. Esquema de la metodología de la investigación (continuación).

TÍTULO: METODOLOGÍA PARA LA ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE DE LA MEDICIÓN EN LA DETERMINACIÓN DE SILOXANOS TOTALES, pH Y SURFACTANTES ANIÓNICOS EN PRODUCTOS DE HIGIENE PERSONAL.				
N°	Objetivo específico	¿Qué hacer?	¿Cómo hacerlo?	Herramientas
2	Evaluar la incertidumbre estándar tipo A, por método.	El valor esperado debe estimarse, así como su incertidumbre tipo A, a partir de la n observaciones independientes obtenidas bajo condiciones de repetibilidad.	Mediante la media aritmética de las n observaciones, y de cuya varianza experimental se estima como s^2 . Esta estimación de la varianza, y su raíz cuadrada positiva $s(Y_k)$ denominada desviación estándar experimental, caracteriza a la variabilidad de los valores.	Diseño y elaboración de las tablas de recolección de la información, en el análisis de las observaciones obtenidas en condiciones de repetibilidad; de acuerdo a lo señalado en 4.2 de la norma NVC 3631:2000 para la "evaluación tipo A de la incertidumbre estándar".

Fuente: propia, 2015.

Cuadro 2. Esquema de la metodología de la investigación (continuación).

TÍTULO: METODOLOGÍA PARA LA ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE DE LA MEDICIÓN EN LA DETERMINACIÓN DE SILOXANOS TOTALES, pH Y SURFACTANTES ANIÓNICOS EN PRODUCTOS DE HIGIENE PERSONAL				
N°	Objetivo específico	¿Qué hacer?	¿Cómo hacerlo?	Herramientas
3	Evaluar la incertidumbre estándar tipo B, por método.	La incertidumbre estándar tipo B se obtiene a partir de la información disponible.	Considerando las fuentes apropiadas, tales como: especificaciones de los fabricantes; y/o datos en certificados de calibración; y/o incertidumbres tomadas de manuales, entre otras.	Diseño y elaboración de las tablas de recolección de la información, en el análisis de las observaciones obtenidas de las fuentes de variabilidad de la incertidumbre estándar tipo B; y/o lo señalado en 4.3 de la norma NVC 3631:2000 para la "evaluación tipo B de incertidumbre estándar".

Fuente: propia, 2015.

Cuadro 2. Esquema de la metodología de la investigación (continuación).

TÍTULO: METODOLOGÍA PARA LA ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE DE LA MEDICIÓN EN LA DETERMINACIÓN DE SILOXANOS TOTALES, pH Y SURFACTANTES ANIÓNICOS EN PRODUCTOS DE HIGIENE PERSONAL				
N°	Objetivo específico	¿Qué hacer?	¿Cómo hacerlo?	Herramientas
4	Evaluar la incertidumbre estándar combinada y expandida, por método.	La incertidumbre estándar de y como estimación del mensurando Y se obtiene combinando apropiadamente las incertidumbres estándar, resultando la incertidumbre estándar combinada $U_c(y)$. Luego, se debe obtener la incertidumbre expandida U_k .	$U_c(y)$ es la raíz cuadrada positiva de una suma de términos, correspondiente a la varianza de otras magnitudes; utilizando la llamada ley de propagación de la incertidumbre, tal que la evaluación de la $U_c(y)$ se fundamenta en sus derivadas parciales. La incertidumbre expandida resultará de multiplicar el factor de cobertura $k = 2$ con $U_c(y)$.	Diseño y elaboración de las tablas de resultados, contemplando las evaluaciones de la incertidumbre estándar; según las cláusulas 5 y 6 de la norma NVC 3631:2000, para la "determinación de la incertidumbre estándar combinada" y "determinación de la incertidumbre expandida".

Fuente: propia, 2015.

Cuadro 2. Esquema de la metodología de la investigación (continuación).

TÍTULO: METODOLOGÍA PARA LA ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE DE LA MEDICIÓN EN LA DETERMINACIÓN DE SILOXANOS TOTALES, pH Y SURFACTANTES ANIÓNICOS EN PRODUCTOS DE HIGIENE PERSONAL				
N°	Objetivo específico	¿Qué hacer?	¿Cómo hacerlo?	Herramientas
5	Documentar la metodología para la estimación de la incertidumbre de la medición, por método.	Se comunica las diferentes incertidumbres: estándar, combinada y expandida, procediendo a registrar la metodología para la determinación de la incertidumbre de la medición, considerando cada método en estudio.	A través de un resumen de las incertidumbres estándar, combinada y expandida.	Las determinaciones de las incertidumbres obtenidas previamente, y lo indicado en las cláusulas 7 y 8 de la norma NVC 3631:2000 referente a los "informes de incertidumbre" y "resumen del procedimiento para la evaluación y expresión de la incertidumbre".

Fuente: propia, 2015.

ANÁLISIS Y RESULTADOS

Para lograr una mejor comprensión de los resultados de la investigación, así como del análisis y la interpretación de los mismos, se presentará el desarrollo de todos los objetivos para los tres métodos de ensayo seleccionados.

MENSURANDO 1: SILOXANOS TOTALES EN CHAMPÚ POR ESPECTRO DE ABSORCIÓN ATÓMICA.

Objetivo 1: Identificar y clasificar las contribuciones a la incertidumbre en el proceso de medición de siloxanos totales, por espectro de absorción atómica.

El método se basa en una extracción de siloxanos usando metilisobutilcetona (MIBK) y en su determinación se emplea la flama de absorción atómica. La concentración total se determina usando una adición de estándar y los resultados se reportan en porcentaje en peso (siloxano en el producto). La metodología es aplicable a la determinación de siloxanos totales en champú, método que ha sido validado por la empresa para una variedad de champús basados en surfactante aniónicos que contienen mezclas de polidimetilsiloxanos, cubriendo el rango de 0,01 % a 4,35% (w/w) en el producto. Se emplean los siguientes equipos, componentes e instrumentos, así como serie de reactivos y soluciones en la ejecución del método, de acuerdo a lo señalado en las tablas 3 y 4 respectivamente.

Cuadro 3. Equipos, componentes e instrumentos utilizados para el método de ensayo analítico de siloxanos totales por absorción atómica.

Equipos, componentes e instrumentos	Tipo sugerido (o equivalente)
Espectrómetro de Absorción Estándar	Modelo Analyst 100 Perkin Elmer w/ control del quemador de la computadora, corrector de fondo e impulsión de la longitud de onda o equivalente.
Cabeza de quemador de óxido nitroso	Perkin Elmer, #0040-0277
Nebulizador ajustable resistente a la corrosión	Perkin Elmer, #0303-0404
Montaje del soplador y respirador (no incluye instalación)	Perkin Elmer, #0303-0406
Filtro del secador de aire	Perkin Elmer, #0047-0652
Lámpara de silicón	Perkin Elmer, #N066-1204 o #0303-6063 para espectrómetro modelo 3100AA
Regulador de presión del acetileno	Perkin Elmer, #0303-0106
Matraces volumétricos	25 mL, clase A
Pipetas volumétricas	10 mL
Botellas con tapas de rosca	Tapas alineadas de polisello
Agitador de acción	VWR, 57040-082
Balanza analítica	4 decimales
Mezclador Vortex	VWR, 14216-184
Pipetas de transferencia (o jeringas)	VWR, 52950-159 (BD309628)
Limpiador ultrasónico	Branson, modelo B32, o equivalente
Frascos de vidrio para muestra (8 copitas)	95x25 mm, tapas de rosca con acetato polivinílico
Pipeta	VWR, para entregar 25 mL
Centrífuga	Damon/EC, centrífuga HN-S
Balanza de bandeja superior	VWR, Mettler PG403-s, rango de pesado 0-410 gramos

Fuente: propia, 2015.

Cuadro 4. Reactivos y soluciones utilizados para el método de ensayo analítico de siloxanos totales por absorción atómica.

Reactivos y soluciones	Pureza y fuente (o equivalente)
Metilisobutilcetona	VWR, JT9212-3
Ácido clorhídrico	1 N VWR, JT5620-2
Gas acetileno	Purificado/99,6% mínimo para absorción atómica
Gas óxido nitroso	Purificado/99,0% mínimo para absorción atómica

Fuente: propia, 2015.

Procedimiento para la determinación de siloxanos totales en champús

— Preparación de equipo

Se debe tener cuidado de asegurar que todo el material de vidrio usado en la preparación de estándares y muestras esté libre de silicón antes de la prueba. La remoción de silicón puede lograrse usando MIBK u otro solvente removedor como enjuague.

— Preparación de la solución estándar de siloxano (1000 ppm, w/w)

1. Pese $0,1750 \pm 0,0001$ g de siloxano directamente en un matraz.
2. Adicione $175,00 \pm 0,01$ g del solvente MIBK al matraz.
3. Fije el matraz en el ultrasonido, de manera que el nivel de agua en el baño cubra 2/3 de la altura del matraz.
4. Identifique el matraz con la concentración exacta (ppm, w/w).

— Preparación de las muestras

1. Tare un tubo de ensayo en un beaker, en una balanza analítica de 4 decimales.

2. Adicione $1,2500 \pm 0,0001$ g de champú y anote la masa exacta de la muestra.
3. Adicione 1 mL de HCl 1N a la muestra, con pipeta.
4. Agite el tubo de ensayo en el mezclador Vortex, hasta que el ácido no se distinga visualmente en el champú.
5. Tare nuevamente el tubo de ensayo en el beaker y adicione 25 mL de MIBK.
6. Asegure la tapa, mezcle la muestra hasta que todo el producto este disperso en el solvente orgánico.
7. Anote la masa del solvente MIBK agregado a la muestra a los 0,0001 g más cercanos.
8. Prepare dos balones aforados de 25 mL, identifique uno como la muestra más estándar, y otro como sólo la muestra.
9. Adicione 2 mL de la muestra y 2 mL de la solución estándar a 1000 ppm en el primer balón aforado. Use pipetas volumétricas clase A.
10. Adicione 2 mL de la muestra en el segundo balón aforado. Use pipeta volumétrica clase A.
11. Afore ambos balones de 25 mL con solvente MIBK.

— *Condiciones de operación del instrumento*

En el cuadro 5 se muestran las condiciones para la operación del espectro de absorción atómica.

Cuadro 5. Condiciones para la operación del espectro de absorción atómica.

Ajustes del instrumento	Modelo Analyst 100
Longitud de onda	251,6 nm
Ancho de apertura	0,2 nm
Corriente de lámpara HC	40 mA
Modo de corrector de fondo	Absorbancia corregida
Modo de señal	Absorbancia
Tiempo de integración	3 segundos
Altura del quemador	Ajustada para señal máxima
Combustible	Acetileno 2,5 L/min
Oxidante	Óxido nitroso 4,0 L/min

Fuente: propia, 2015.

— *Procedimiento de optimización del instrumento*

1. Deje que la flama se caliente por al menos 15 minutos, antes de que la señal se coloque en cero y sea optimizada.
2. Coloque en cero el instrumento mientras aspira el MIBK.
3. Use un estándar para optimizar la flama.
4. Aspire la solución en la flama, y ajuste la tasa de aspiración de flujo de combustible y de la altura del quemador para alcanzar la señal máxima.

— *Colección de datos de la muestra (rutina)*

1. Coloque en cero el instrumento mientras aspira el MIBK. Solo es necesario ponerlo en cero antes que la colección de datos comience, no antes de cada muestra.
2. Raspe el quemador cuanto sea necesario entre las aspiraciones de muestra.
3. Aspire la solución de muestra más estándar.
4. Aspire la solución de muestra correspondiente.
5. Calcule el w/w de % de silicón para cada muestra.

CONTRIBUCIONES A LA INCERTIDUMBRE EN EL PROCESO DE MEDICIÓN DE SILOXANOS TOTALES EN CHAMPÚ

La identificación y clasificación de las contribuciones a la incertidumbre en el proceso de medición de siloxanos totales en champú se logró con la aplicación del diagrama de causa y efecto mostrado en la figura 2. Se destaca, que la elaboración de dicho diagrama se realizó bajo el interés central de identificar los factores que tienen efecto sobre la calidad del resultado; considerando la información mostrada en el procedimiento de operación estandarizado que se señala en el cuadro 6, y adicional, el aporte de los analistas de calidad con base a la experiencia y la formación que poseen como líderes en la operación del equipo. La recopilación de la información disponible como fuente de contribución a la incertidumbre se resume en la siguiente tabla.

Cuadro 6. Fuentes de contribución a la incertidumbre para el método de ensayo analítico de siloxanos totales por absorción atómica.

Nombre del material	Emisión del documento	Versión
Procedimiento de operación estandarizado (POE) para siloxanos totales por espectro de absorción atómica	Restringida	Restringida
Registro de análisis de champú	Restringida	Restringida
Certificado de calibración de balanzas	Restringida	Restringida

Fuente: propia, 2015.

En el cuadro 7 se muestra la información del diagrama de Ishikawa ordenada de acuerdo a las 6M's; de esta manera es posible conocer,

diferenciar y clasificar las posibles causas potenciales en tipo A y B, según la NVC 3631:2000 y cómo el incumplimiento o el déficit en el seguimiento de estas causas inciden en la calidad del resultado sobre los resultados de la medición porcentual de siloxanos totales (ver anexo D). Con base a los criterios definidos en la subcláusula 4.1.3 de la norma NVC 3631:2000 se realizó la diferenciación de las incertidumbres que puedan ser obtenidas de observaciones repetidas, de aquellas que provienen de patrones calibrados, certificados y datos referenciales obtenidos de manuales; permitiendo dicha herramienta la identificación explícita de las causas, y que inciden o tienen efecto sobre la medida.

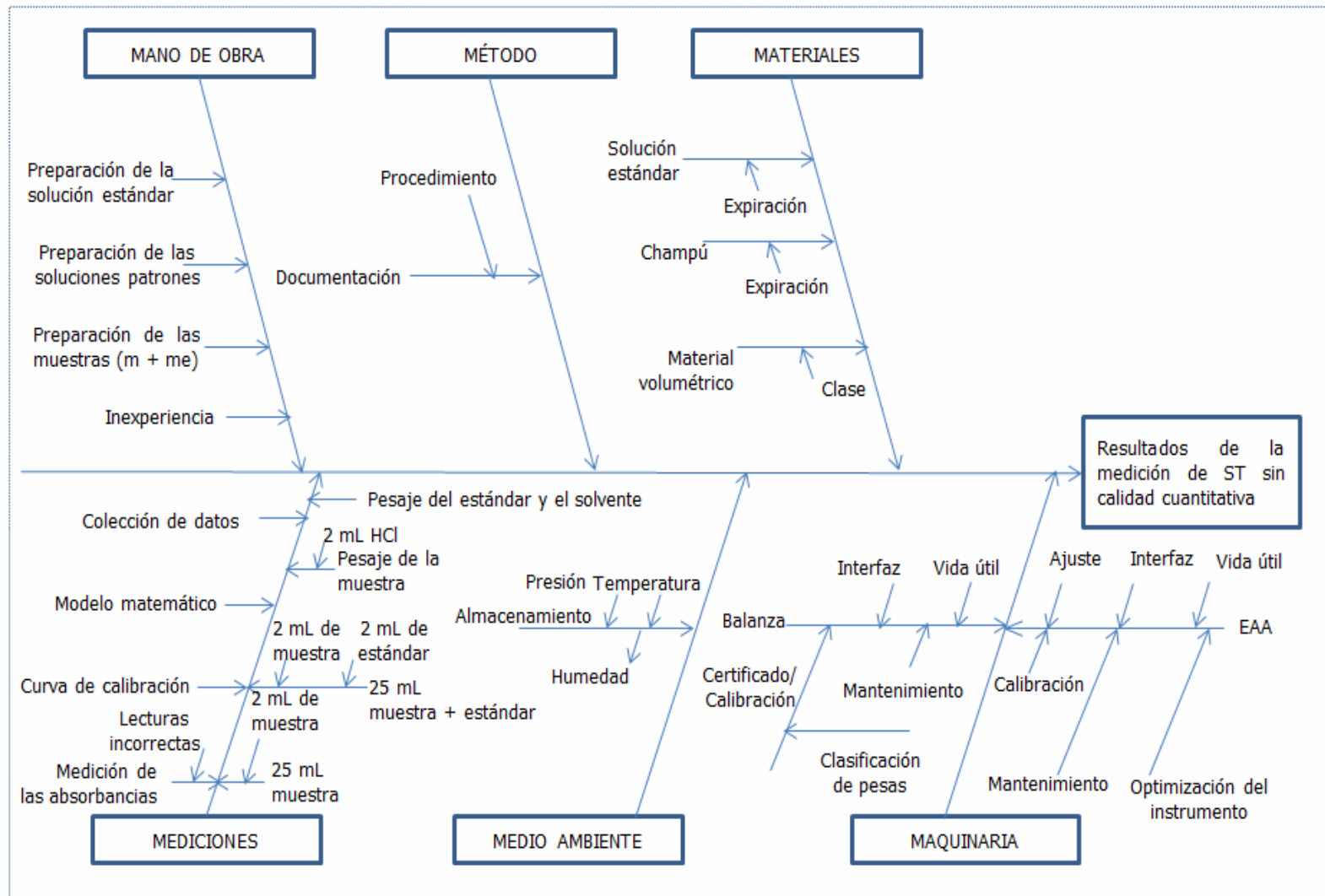


Figura 2. Diagrama de Ishikawa para el proceso de resultados de la medición porcentual de siloxanos totales sin calidad cuantitativa. Fuente: propia, 2015.

Cuadro 7. Posibles causas potenciales clasificadas en tipos A y B, sobre la medición porcentual de siloxanos totales sin calidad cuantitativa.

6M	Nivel			Tipo de incertidumbre	
	1	2	3	A	B
Mano de obra	Preparación de la solución estándar				X
	Preparación de las soluciones patrones			X	
	Preparación de las muestras				X
	Inexperiencia				X
Método	Documentación desactualizada	Material de referencia			X
		Procedimientos			X
		Certificados			X
Materiales	Estándares	Expiración		X	
	Champú	Expiración		X	
	Material volumétrico	Clase		X	

Fuente: propia, 2015.

Cuadro 7. Posibles causas potenciales clasificadas en tipos A y B, sobre la medición porcentual de siloxanos totales sin calidad cuantitativa (continuación).

6M	Nivel			Tipo de incertidumbre	
	1	2	3	A	B
Mediciones	Colección de datos				X
	Modelo matemático			X	
	Curva de calibración			X	
	Medición de las absorbancias				X
	Pesaje del estándar y el solvente				X
	Pesaje de la muestra de champú	Medición de 2 mL de HCl			X
	Medición 25 mL muestra + estándar	Medición de 2 mL de la muestra			X
		Medición de 2 mL de estándar			X
Medición 25 mL muestra	Medición de 2 mL de la muestra			X	
Medio ambiente	Temperatura, presión				X

Fuente: propia, 2015.

Cuadro 7. Posibles causas potenciales clasificadas en tipos A y B, sobre la medición porcentual de siloxanos totales sin calidad cuantitativa (continuación).

6M	Nivel			Tipo de incertidumbre	
	1	2	3	A	B
Maquinaria	Balanza	Ajuste, interfaz, vida útil, mantenimiento			X
		Calibración	Clasificación de pesas		X
	Espectro de absorción atómica	Ajuste, interfaz, vida útil, calibración, mantenimiento, optimización del instrumento			X

Fuente: propia, 2015.

Objetivo 2: Evaluar la incertidumbre estándar tipo A, para siloxanos totales en champú por espectro de absorción atómica.

Se destaca y considera que los siguientes supuestos, están debidamente comprobados, según lo señalado en la subcláusula 3.4.2 de la NVC 3631:2000 como se indica:

- Experimento adecuadamente diseñado.
- Proceso y mediciones en control estadístico.
- Método y observaciones validadas.

Se diseñó y elaboró el cuadro de recolección de la información, para el análisis de las observaciones obtenidas en condiciones similares (anexo D).

Adicionalmente, se realizaron los siguientes cálculos y determinaciones:

- a) Promedio de las n observaciones repetidas independientes, obtenidas en las mismas condiciones de medición, de acuerdo a la subcláusula 4.2.1 de la NVC 3631:2000.
- b) Varianza experimental que caracteriza la dispersión de los valores observados alrededor de la media, de acuerdo a la subcláusula 4.2.2 de la NVC 3631:2000.
- c) Desviación estándar convenida en la práctica debido a que tiene las mismas dimensiones que la variable aleatoria, y se comprende más fácilmente que la varianza, de acuerdo a la subcláusula 4.2.3 de la NVC 3631:2000.
- d) Varianza ponderada que caracteriza a la medición, de acuerdo a la subcláusula 4.2.4 de la NVC 3631:2000, de acuerdo a la subcláusula 4.2.4 de la NVC 3631:2000.
- e) Existencia de curvas o de otras formas de calibración, de acuerdo a la subcláusula 4.2.5 de la NVC 3631:2000.

- f) Grados de libertad que se documentan en las evaluaciones de las componentes de la incertidumbre tipo A, de acuerdo a la subcláusula 4.2.6 de la NVC 3631:2000.

Modelo matemático

- *Incertidumbre por el modelo matemático para siloxanos totales.*

La cantidad porcentual de siloxanos totales se calcula mediante la ecuación:

$$\%ST = \frac{A_m \times C_e \times W_k}{(A_{me} - A_m) \times W_m \times V \times 5000}$$

Tal que:

%ST: porcentaje de siloxanos totales (%).

A_m : absorbancia de la muestra (adim).

A_{me} : absorbancia de la muestra más la solución estándar (adim).

C_e : concentración de la solución estándar (ppm).

W_k : masa del solvente MIBK agregado a la muestra (g).

W_m : masa de la muestra (g).

V: volumen de la alícuota tomado del extracto de muestra (mL).

En el cuadro 8 se muestran los valores de absorbancia en la muestra (A_m), absorbancia en la muestra más estándar (A_{me}), concentración del estándar (C_e), masa del solvente (W_k), masa de la muestra (W_m), volumen/alícuota tomado del extracto de muestra (V) soportados sobre el anexo A1 (pruebas de validación en champú para siloxanos totales); empleados en el cálculo del porcentaje de siloxanos totales (%ST).

Cuadro 8. Valores de absorbancia, concentración, masas y volumen empleados en el cálculo del porcentaje de siloxanos totales.

N°	A _m (adim)	A _{me} (adim)	C _e (ppm)	W _k (g)	W _m (g)	V (mL)
1	0,1028	0,2049	999,0	19,3700	1,2504	2,0000
2	0,0949	0,1966	999,0	19,4000	1,2505	2,0000
3	0,0966	0,1915	999,0	19,4000	1,2510	2,0000
4	0,0892	0,1812	999,0	19,2700	1,2513	2,0000
5	0,0945	0,1722	999,0	19,3800	1,2510	2,0000
6	0,0987	0,1837	999,0	19,3500	1,2514	2,0000
7	0,0981	0,1829	999,0	19,3600	1,2516	2,0000
8	0,0922	0,1778	999,0	19,5000	1,2512	2,0000
9	0,0977	0,1746	999,0	19,5200	1,2504	2,0000
10	0,1024	0,1825	999,0	19,5100	1,2501	2,0000
11	0,1029	0,1858	999,0	19,2900	1,2519	2,0000
12	0,1004	0,1775	999,0	19,4800	1,2512	2,0000
13	0,0990	0,1742	999,0	19,2600	1,2505	2,0000

Fuente: propia, 2015.

Cálculo de la incertidumbre

El primer paso para calcular la incertidumbre es la completa definición del mensurando a determinar (MORALES, 2012); que en este caso, corresponde a la cantidad porcentual de siloxanos totales. Para ello, el espectrofotómetro realiza una curva de calibración que ajusta por mínimos cuadrados, y calcula la concentración de la solución mediante la ecuación:

$$C = \frac{A-b}{m}$$

Tal que:

C: concentración de la solución.

A: absorbancia de siloxanos totales en absorción atómica.

b: ordenada al origen de la curva de calibración.

m: pendiente de la curva de calibración.

La información recolectada para la determinación de la incertidumbre estándar tipo A se muestra en el cuadro 9, con base a lo indicado en el anexo A1. Cada conjunto de datos mostrados previamente en el cuadro 8 fueron empleados para el cálculo porcentual de siloxanos totales en champú (9.8), obteniéndose posteriormente el promedio, la varianza experimental, la desviación estándar, el coeficiente de variación, y finalmente la incertidumbre estándar presentadas en el cuadro 9 (desde 9.2 hasta 9.7); de acuerdo a las ecuaciones indicadas en la misma.

Cuadro 9. Información recolectada para la determinación de la incertidumbre estándar tipo A, sobre la medición porcentual de siloxanos totales sin calidad cuantitativa.

Mensurando de interés: siloxanos totales Unidad física [% ST (w/w)] Producto terminado: champú Equipo: <u>espectro de absorción atómica</u> Especificaciones: [mín.: <u>0,01</u> ; máx.: <u>4,35</u>] (%)	Indique el documento utilizado: Certificado de análisis <u>P13291</u> Lote <u>3227A6621Z</u>
--	---

n_i	Lectura (y_i)	$(y_i - \bar{y})$	$(y_i - \bar{y})^2$
1	1,56	-0,22	0,05
...

Fuente: propia, 2015.

Cuadro 9. Información recolectada para la determinación de la incertidumbre estándar tipo A, sobre la medición porcentual de siloxanos totales sin calidad cuantitativa (continuación).

Mensurando de interés: siloxanos totales Unidad física [% ST (w/w)] Producto terminado: champú Equipo: espectro de absorción atómica Especificaciones: [mín.: <u>0,01</u> ; máx.: <u>4,35</u>] (%)	Indique el documento utilizado: Certificado de análisis <u>P13291</u> Lote <u>3227A6621Z</u>
---	--

n_i	Lectura (y_i)	$(y_i - \bar{y})$	$(y_i - \bar{y})^2$
13	2,03	0,24	0,06

$n-1 = 12$.1	Promedio $\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^n y_i}{n} = 1,78$.2	Suma $\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 = 0,53$.3
---------------	---	---

Varianza experimental	Desviación estándar	Coficiente de variación	Incertidumbre estándar
$s^2(y_i) = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2$	$s(y_i) = \sqrt{s^2(y_i)}$	$CV = \left(\frac{s}{\bar{y}}\right) \times 100\%$	$U_s = \frac{s}{\sqrt{n}}$
0,04 .4	0,21 .5	11,80 .6	0,06 .7

Existencia de curvas o de otras formas de calibración	$\%ST = \frac{A_m \times C_e \times W_k}{(A_{me} - A_m) \times W_m \times V \times 500}$.8	Ecuación y relación entre el valor de %ST de la solución problema y los valores de absorbancia en la muestra, absorbancia en la muestra más estándar, concentración del estándar, masa del solvente, masa de la muestra, volumen/alícuota tomado del extracto de muestra.
--	---	---

Fuente: propia, 2015.

Ya que la incertidumbre es la raíz de la suma cuadrática de las incertidumbres individuales multiplicadas por los coeficientes de sensibilidad, se tiene como resultado la ecuación:

$$U = \sqrt{\left(\frac{\partial \%ST}{\partial A_m}\right)^2 \cdot u_{A_m}^2 + \left(\frac{\partial \%ST}{\partial A_{me}}\right)^2 \cdot u_{A_{me}}^2 + \left(\frac{\partial \%ST}{\partial C_e}\right)^2 \cdot u_{C_e}^2 + \left(\frac{\partial \%ST}{\partial W_k}\right)^2 \cdot u_{W_k}^2 + \left(\frac{\partial \%ST}{\partial W_m}\right)^2 \cdot u_{W_m}^2 + \left(\frac{\partial \%ST}{\partial V}\right)^2 \cdot u_V^2}$$

Tal que:

U : incertidumbre del modelo matemático (%ST).

u_{A_m} : incertidumbre de la absorbancia de la muestra (adim).

$u_{A_{me}}$: incertidumbre de la absorbancia de la muestra más la solución estándar (adim).

u_{C_e} : incertidumbre de la concentración de la solución estándar (ppm).

u_{W_k} : incertidumbre de la masa del solvente MIBK agregado a la muestra (g).

u_{W_m} : incertidumbre de la masa de la muestra (g).

u_V : incertidumbre del volumen de la alícuota, tomado del extracto de muestra (mL).

De acuerdo a lo anterior, la evaluación de los coeficientes de sensibilidad corresponde a la obtención de las ecuaciones por derivadas parciales, como se muestra en el cuadro 10.

Cuadro 10. Expresiones para el cálculo de los coeficientes de sensibilidad, en la incertidumbre del modelo matemático para el porcentaje de siloxanos totales.

Coeficiente	Ecuación
Absorbancia de la muestra (adim)	$\frac{\partial \%ST}{\partial A_m} = \frac{C_e \times W_k}{W_m \times V \times 5000} \cdot \left[\frac{1}{A_{me} - A_m} + \frac{A_m}{(A_{me} - A_m)^2} \right]$

Fuente: propia, 2015.

Cuadro 10. Expresiones para el cálculo de los coeficientes de sensibilidad, en la incertidumbre del modelo matemático para el porcentaje de siloxanos totales (continuación).

Coficiente	Ecuación
Absorbancia de la muestra más el estándar (adim)	$\frac{\partial \%ST}{\partial A_{me}} = -\frac{A_m \times C_e \times W_k}{W_m \times V \times 5000 \times (A_{me} - A_m)^2}$
Concentración de la solución estándar (ppm)	$\frac{\partial \%ST}{\partial C_e} = \frac{A_m \times W_k}{(A_{me} - A_m) \times W_m \times V \times 5000}$
Masa del solvente MIBK (g)	$\frac{\partial \%ST}{\partial W_k} = \frac{A_m \times C_e}{(A_{me} - A_m) \times W_m \times V \times 5000}$
Masa de la muestra (g)	$\frac{\partial \%ST}{\partial W_m} = -\frac{A_m \times C_e \times W_k}{(A_{me} - A_m) \times V \times 5000} \times \frac{1}{W_m^2}$
Alicuota de la muestra (mL)	$\frac{\partial \%ST}{\partial V} = -\frac{A_m \times C_e \times W_k}{(A_{me} - A_m) \times W_m \times 5000} \times \frac{1}{V^2}$

Fuente: propia, 2015.

Para la evaluación confiable de la incertidumbre como parte importante de la medición fue considerado el cuadro8, cuyos datos provienen del proceso de validación y estandarización del método en la obtención porcentual de siloxanos totales en champú. La evaluación de cada función derivada resulta en el coeficiente de sensibilidad, por cada variable de estudio y cuyos valores se presentan en el cuadro11.

Cuadro 11. Valores obtenidos en la evaluación de las expresiones para el cálculo de los coeficientes de sensibilidad, en la incertidumbre del modelo matemático para el porcentaje de siloxanos totales.

N°	$\partial\%ST/\partial A_m$	$\partial\%ST/\partial A_{me}$	$\partial\%ST/\partial C_e$	$\partial\%ST/\partial W_k$	$\partial\%ST/\partial W_m$	$\partial\%ST/\partial V$
1	30,4184	15,2612	0,002	0,0804	1,2461	0,7791
2
13	47,3970	26,9363	0,002	0,1052	1,6198	1,0128

Fuente: propia, 2015.

En el cuadro 12 se resumen los valores de las incertidumbres calculadas para las variables involucradas, en la medición de siloxanos totales por espectrofotometría de absorción atómica (EAA).

Cuadro 12. Valores e incertidumbres estándares relativas de absorbancia, concentración, masas y volumen empleados en la determinación porcentual de siloxanos totales por EAA.

Variable	Descripción	Valor medido experimental x	Incertidumbre estándar μ	Incertidumbre estándar relativa μ/x
A_m	Absorbancia de la muestra (adim)	0,0975	0,0001	0,0006
A_e	Absorbancia de la muestra más la solución estándar (adim)	0,1843	0,0001	0,0003

Fuente: propia, 2015.

Cuadro 12. Valores e incertidumbres estándares relativas de absorbancia, concentración, masas y volumen empleados en la determinación porcentual de siloxanos totales por EAA (continuación).

Variable	Descripción	Valor medido experimental x	Incertidumbre estándar μ	Incertidumbre estándar relativa μ/x
C_e	Concentración de la solución estándar (ppm)	999,0	0,4	0,0004
W_k	Masa del solvente MIBK (g)	19,40	0,01	0,0003
W_m	Masa de la muestra (g)	1,2510	0,0012	0,0009
V	Alícuota de la muestra (mL)	2,0000	0,0100	0,0050

Fuente: propia, 2015.

Esto significa que el valor de la incertidumbre como raíz de la suma cuadrática de las incertidumbres individuales proviene tanto de los coeficientes de sensibilidad, así como de las incertidumbres estándares relativas (MORALES, 2012); al considerarse los datos señalados en las tablas 11 y 12 se obtienen los siguientes valores de incertidumbres tal como se muestra en el cuadro 13.

Cuadro 13. Valores de incertidumbres según modelo matemático, para la cantidad porcentual de siloxanos totales.

N°	$\left(\frac{\partial \%ST}{\partial A_m}\right)^2 \cdot u_{A_m}^2$	$\left(\frac{\partial \%ST}{\partial A_{me}}\right)^2 \cdot u_{A_{me}}^2$	$\left(\frac{\partial \%ST}{\partial C_e}\right)^2 \cdot u_{C_e}^2$	$\left(\frac{\partial \%ST}{\partial W_k}\right)^2 \cdot u_{W_k}^2$	$\left(\frac{\partial \%ST}{\partial W_m}\right)^2 \cdot u_{W_m}^2$	$\left(\frac{\partial \%ST}{\partial V}\right)^2 \cdot u_V^2$	U_i
1	3,24E-04	2,29E-05	3,88E-13	5,96E-10	1,33E-06	1,52E-05	0,0191
2
13	7,87E-04	7,12E-05	6,56E-13	1,02E-09	2,24E-06	2,56E-05	0,0298

Fuente: propia, 2015.

Se extrae la raíz a la suma de las componentes obteniéndose un valor U por cada conjunto de dato experimental, por lo cual se ha de seleccionar el valor máximo de la última columna del cuadro anterior como la “mejor” representante de la incertidumbre; al reportar este valor resultante de redondear la incertidumbre hacia arriba en lugar del dígito más cercano (La Guía Metas, 2007). Decisión tomada sobre el criterio Wald en la que la mejor elección se ha basado en la situación más desfavorable, esto es, al considerarse la incertidumbre más alta del conjunto, de manera que la contribución a la incertidumbre por el modelo matemático viene dado según se indica en el cuadro 14; y considerado su impacto sobre la estimación de la incertidumbre estándar combinada en la determinación de siloxanos totales.

Cuadro 14. Contribución del modelo matemático a la incertidumbre tipo A, para la cantidad porcentual de siloxanos totales.

Modelo matemático
U (%ST)
0,03

Fuente: propia, 2015.

Estándares y puntos de la curva

- *Incertidumbre por la preparación de la solución estándar de siloxano a 1000 ppm.*

La estimación de la concentración de la solución estándar de siloxano resulta del modelo matemático:

$$C_e = \frac{W_s}{(W_s + W_{MIBK})} \times 10^6$$

Tal que:

C_e : concentración de la solución estándar de siloxano (ppm).

W_s : masa de siloxano (g).

W_{MIBK} : masa del solvente MIBK agregado a la muestra (g).

La incertidumbre asociada a dicha concentración se estima mediante la evaluación de sus derivadas parciales, según lo siguiente:

$$\Delta C_e = \left| \frac{\partial C_e}{\partial W_s} \right| \cdot \Delta W_s + \left| \frac{\partial C_e}{\partial W_{MIBK}} \right| \cdot \Delta W_{MIBK}$$

Tal que sus derivadas parciales corresponden a:

$$\left| \frac{\partial C_e}{\partial W_s} \right| = 10^6 \left(\frac{1}{W_s + W_{MIBK}} - \frac{1}{(W_s + W_{MIBK})^2} \right)$$
$$\left| \frac{\partial C_e}{\partial W_{MIBK}} \right| = 10^6 \left(\frac{1}{(W_s + W_{MIBK})^2} \right)$$

MORALES (2012), indica que otros factores que afectan a las mediciones, tal como la escala o la sensibilidad, están incluidas en el cálculo de la repetibilidad. La masa de siloxano (W_s) se mide una sola vez, no hay

repeticiones; esta incertidumbre típica asociada al valor medio, se expresa mediante:

$$s(Y_k) = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{k=1}^n (Y_k - \bar{Y})^2}$$

Por lo que el valor de la incertidumbre por evaluación tipo A de la masa de siloxano resulta según la ecuación:

$$U_s = t_{n-1} \frac{s}{\sqrt{n}} = 0(g)$$

En cambio el valor de la incertidumbre por evaluación tipo A de la masa del solvente MIBK, de acuerdo a los datos indicados en el anexo A1 y para una $t=2,65$ ($\alpha=99\%$) resulta:

$$U_s = t_{n-1} \frac{s}{\sqrt{n}} = 0,07(g)$$

Los valores teóricos referentes a las masas de siloxano y del solvente MIBK corresponden a $W_s = 0,1750$ g y $W_{MIBK} = 175,00$ g (según la POE mencionada en el cuadro 6); luego, sus incertidumbres tipo A son empleadas en la evaluación de las derivadas parciales anteriormente señaladas, obteniéndose los resultados que se presentan en el cuadro 15.

Cuadro 15. Evaluación de las derivadas parciales en la estimación de la incertidumbre de la concentración de la solución estándar de siloxano a 1000 ppm.

Derivada parcial	Valor (ppm/g)
$\left \frac{\partial C_e}{\partial W_s} \right $	5676
$\left \frac{\partial C_e}{\partial W_{MIBK}} \right $	6

Fuente: propia, 2015.

Por lo que finalmente resulta la concentración de la solución estándar y su incertidumbre, como se aprecia en el cuadro 16.

Cuadro 16. Estimación de la concentración y de la incertidumbre por la preparación de la solución estándar de siloxano (1000 ppm) debida a su modelo matemático.

Variable	Magnitud (ppm)
C_e	999,0
ΔC_e	0,4

Fuente: propia, 2015.

Curva de calibración

Durante la colección de los datos de la muestra o ejecución de la rutina, se debe:

1. Aspirar la solución de muestra más estándar.
2. Aspirar la solución de muestra correspondiente.

Luego la respuesta se gráfica automáticamente contra la concentración para obtener una *curva de calibración*. DAY (1986), refiere que los puntos experimentales rara vez caen exactamente sobre una línea recta, debido a los errores indeterminados en las lecturas del instrumento; es por esto que el trazado de la "mejor" línea a través de los puntos se determina mediante una relación matemática que permite calcular objetivamente la pendiente y la ordenada al origen de la misma, por lo que el *análisis de regresión* a este procedimiento, o al caso más simple, el de la relación en línea recta, se le aplica el *método de mínimo cuadrados*. Los datos experimentales se muestran en el cuadro 17, y con ella la aplicación del método de mínimos cuadrados.

Cuadro 17. Método de mínimos cuadrados para datos de concentración (ppm) y absorbancia.

X (ppm)	Y (adim)	XY	X ²	Y ²
99,90	0,1013	10	9980	0,0103
199,80	0,1802	36	39920	0,0325
299,70	0,2568	77	89820	0,0659
399,60	0,3407	136	159680	0,1161
$\sum x$	$\sum y$	$\sum xy$	$\sum x^2$	$\sum y^2$
999,0	0,8790	259	299401	0,2248

Fuente: propia, 2015.

En la figura 3, los números en el eje de las x representan la concentración de las soluciones estándares, de las cuales se considera están libres de error, y los números en el eje de las y representan la respuesta del instrumento, suponiéndose que estos se deben a los errores indeterminados. Se asume que la relación es lineal, y se grafica la ecuación para una línea recta como sigue:

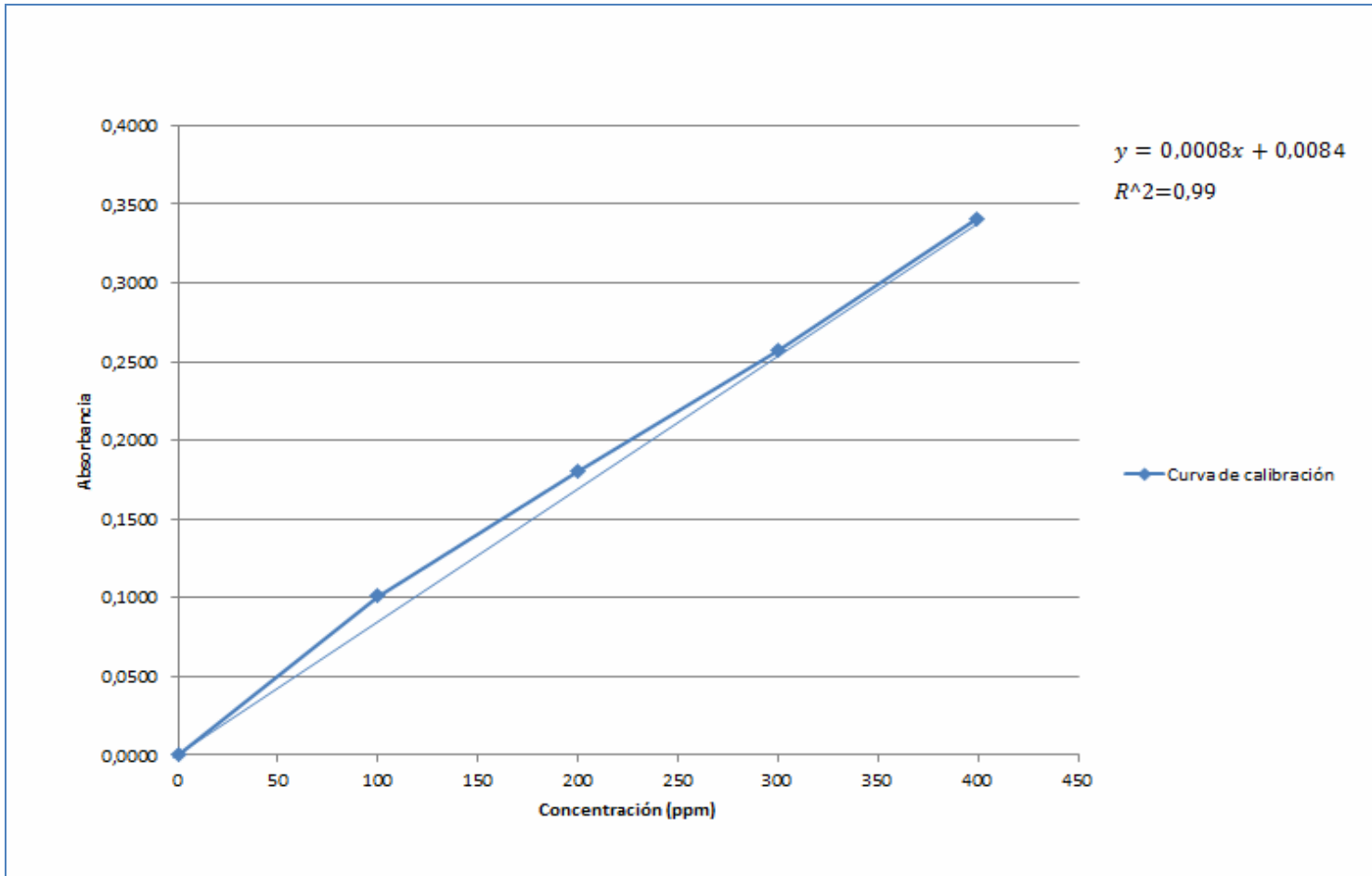


Figura 3. Curva estándar por el método de mínimos cuadrados. Fuente: propia, 2015.

Según DAY (1986), la estadística proporciona las siguientes ecuaciones para la pendiente y la ordenada al origen, que se indican como sigue en el cuadro 18.

Cuadro 18. Estadística relacionada en la verificación de la curva de calibración ajustada por mínimos cuadrados.

Parámetro	Valor
Grados de libertad	$n-2$ m, b
Desviación estándar de los residuales	$S_{xx} = \sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{n}$ 99800
Desviación estándar de los residuales	$S_{yy} = \sum y^2 - \frac{(\sum y)^2}{n}$ 0,07
Desviación estándar de los valores de y	$S_y = \sqrt{\frac{(S_{yy} - m^2 S_{xx})}{n-2}}$ 0,0079
Desviación estándar de la pendiente	$S_m = \frac{S_y}{\sqrt{C}}$ 0,000025
Pendiente de la recta	$m = \frac{\sum xy - (\sum x \sum y)/n}{\sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{n}}$ 0,0008
Ordenada de la recta	$b = \frac{\sum y - m \sum x}{n}$ 0,0084

Fuente: propia, 2015.

Por lo tanto, la ecuación para la línea es:

$$y = 0,0008x + 0,0084$$

El límite de confianza del 95% de la pendiente es:

$$L. C. 0,95 = m \pm t \times sm$$

$$L.C._{0,95} = 0,0008 \pm 0,0001$$

Contribución de la curva de calibración a la incertidumbre tipo A

Sea y_i una "medición o valor respuesta", o bien, sea \bar{y} el valor promedio de un conjunto de estas determinaciones; entonces x_i resulta según la siguiente expresión:

$$x = \frac{y - 0,0084}{0,0008}$$

De acuerdo a la ecuación anterior, y al de la absorbancia de la muestra analizada en $\bar{y} = 0,100$: se obtiene la concentración buscada en ppm:

$$x = 109,7 \text{ ppm}$$

Es decir, y según DAY (1986), x será la concentración de la muestra desconocida, cuya desviación estándar corresponde a:

$$s = \frac{s_y}{m} \sqrt{\frac{1}{n_{\text{det}}} + \frac{1}{n_{\text{curva}}} + \frac{(\bar{y}_{\text{det}} - \bar{y}_{\text{curva}})^2}{m^2 s_{xx}}}$$

Tal que:

s : desviación estándar de la concentración analizada (ppm).

s_y : desviación estándar para los valores de y de la curva de calibración (adim).

s_{xx} : desviación estándar.

m : pendiente de la curva de calibración (adim/ppm).

n_{det} : número de veces que se mide la absorbancia a la muestra problema.

n_{curva} : número de puntos en la curva de calibración.

\bar{y}_{det} : absorbancia de la muestra problema.

\bar{y}_{curv} : absorbancia de la curva de calibración.

Por lo tanto, el resultado de la contribución a la incertidumbre por la curva de calibración se presenta en el cuadro 19.

Cuadro 19. Contribución de la curva de calibración a la incertidumbre tipo A.

Curva de calibración
U ppm
11

Fuente: propia, 2015.

La contribución a la incertidumbre por la curva de calibración se obtuvo en ppm, por la facilidad que brinda la elaboración de su gráfica, sin embargo, dado que el mensurando de interés (%ST) se muestra en peso porcentual se usa la conversión que permite el cambio de ppm a porcentaje en masa y se realiza de acuerdo a la siguiente relación:

$$ppm = \frac{mg_elemento}{kg_muestra} \rightarrow \frac{mg}{kg} \times \frac{1g}{1000mg} \times \frac{1kg}{1000g} \times 100\% = \frac{1}{10^4}$$

De forma análoga ocurre con las incertidumbres, por la preparación de las soluciones patrones y estándar, calculadas en ppm son convertidas en porcentaje en peso resultando el cuadro 20 y donde se indican sus contribuciones a la incertidumbre tipo A.

Cuadro 20. Contribuciones a la incertidumbre tipo A para el método de siloxanos totales.

Fuente	U_A (%ST)
Observaciones experimentales (tipo A - ver cuadro9)	0,06
Modelo matemático para %ST (tipo A - ver cuadro14)	0,03
Preparación de la solución estándar de siloxano a 1000 ppm debida a su modelo matemático C_e (tipo A - ver cuadro16)	0,00004 (*)
Curva de calibración (tipo A - ver cuadro19)	0,0011 (**)

Fuente: propia, 2015.

(*) Incertidumbre de la concentración de la solución estándar convertida a %ST.

(**) Incertidumbre por la curva de calibración convertida a %ST.

Estimadas las incertidumbres de las fuentes señaladas en el cuadro anterior, se aplican cuadrados para obtener sus varianzas respectivas, las cuales se combinan adecuadamente para conseguir una varianza única y posteriormente la correspondiente estimación de la incertidumbre tipo A para el proceso de medición de siloxanos totales en champú por EAA:

$$U_{A\%ST} = \sqrt{(0,06)^2 + (0,03)^2 + (0,00004)^2 + (0,0011)^2}$$

De manera que la contribución a la incertidumbre tipo A se presenta en el cuadro 21.

Cuadro 21. Fuentes de variación y estimación de la incertidumbre tipo A para el mensurando de siloxanos totales.

Fuente	U_A (%S T)
Observaciones experimentales	0,07
Modelo matemático para %ST	
Preparación de la solución estándar de siloxano a 1000 ppm debida a su modelo matemático C_e	
Curva de calibración	

Fuente: propia, 2015.

Objetivo 3: Evaluar la incertidumbre estándar tipo B, para siloxanos totales en champú por espectro de absorción atómica.

Las balanzas son equipos fundamentales en los procesos de medición de las masas, por su inherente participación en la determinación de siloxanos totales en champú; de acuerdo al procedimiento de operación estandarizado indicado en el cuadro 6. En el cuadro 22 se presentan las incertidumbres mostradas en los certificados de calibración (ver anexos B1 y B2, para las balanzas 1 y 2, respectivamente), como una de las principales fuentes de contribución.

Cuadro 22. Información recolectada en la determinación de la incertidumbre estándar tipo B, para el porcentaje de siloxanos totales en champú.

Equipo: balanzas Marca: OHAUS.
Mensurando de interés: masa Unidad física: g

Fuente	Descripción	Incertidumbre asignada (por fabricante, proveedor, otros)	Incertidumbre recuperada (Incertidumbre estándar tipo B)
1	<ul style="list-style-type: none"> • Certificado de calibración balanza 1 (ver anexo B1). • Certificado de calibración balanza 2 (ver anexo B2). 	CERTIFICADO DE CALIBRACIÓN PARA LAS BALANZAS (25 ° C) BALANZA 1 (ver anexo B1) Repetibilidad (g) $U_{rep} = 0,0000$ Excentricidad (g) $U_{exc} = 0,0000$ Linealidad (g) $U_{lin} = 0,0020$ BALANZA 2 (ver anexo B2) Repetibilidad (g) $U_{rep} = 0,0000$ Excentricidad (g) $U_{exc} = 0,0000$ Linealidad (g) $U_{lin} = 0,0020$	BALANZA 1 (g): $U_{B1} = \frac{0,0020}{\sqrt{3}}$ BALANZA 2 (g): $U_{B2} = \frac{0,0020}{\sqrt{3}}$
2	<ul style="list-style-type: none"> • Resolución digital 	BALANZA 1 Resolución (g): 0,0001 BALANZA 2 Resolución (g): 0,01	BALANZA 1 Resolución (g): $U_{res_B1} = \frac{0,0001}{\sqrt{3}}$ BALANZA 2 Resolución (g): $U_{res_B2} = \frac{0,01}{\sqrt{3}}$

Fuente: propia, 2015.

Por otro lado, la concentración de cualquier analito depende de la cantidad de materia que se analice. Para el cálculo de la incertidumbre debida a la masa se consideran los siguientes factores:

- Resoluciones: de acuerdo al cuadro anterior, la incertidumbre típica debida a las resoluciones de las balanzas, y considerando distribución rectangular con base a la subcláusula 4.3.7 de la NVC 3631:2000, resulta según se presenta en el cuadro 23, y de acuerdo a la ecuación que se muestra:

$$U_{res_B_1, B_2} = \frac{\text{resolución}}{\sqrt{3}}$$

Cuadro 23. Incertidumbres tipo B por resolución de balanzas.

Balanza	U _B (g)
1	0,0001
2	0,01

Fuente: propia, 2015.

- Certificados: la incertidumbre por la calibración de las balanzas según linealidad, excentricidad y repetibilidad, y contempladas como distribuciones rectangulares de acuerdo al cuadro anterior resulta según las ecuaciones:

$$U_{lin_{1,2}} = \frac{U_{cert_lin_{1,2}}}{\sqrt{3}} \quad U_{exc_{1,2}} = \frac{U_{cert_exc_{1,2}}}{\sqrt{3}} \quad U_{rep_{1,2}} = \frac{U_{cert_rep_{1,2}}}{\sqrt{3}}$$

Tal que, según certificado:

U_{cert_lin1, 2}: incertidumbre por linealidad de las balanzas 1 y 2.

U_{cert_exc1, 2}: incertidumbre por excentricidad de las balanzas 1 y 2.

U_{cert_rep1, 2}: incertidumbre por repetibilidad de las balanzas 1 y 2.

Luego, se estima la incertidumbre tipo B por balanzas, de acuerdo a la ecuación:

$$U_{B_{1,2}} = \sqrt{U_{lin_{1,2}}^2 + U_{exc_{1,2}}^2 + U_{rep_{1,2}}^2}$$

En el cuadro 24, se indican los valores de las incertidumbres tipo B para cada una de las balanzas utilizadas.

Cuadro 24. Incertidumbres tipo B por certificados de balanzas.

Balanza	$U_{linealidad}$ (g)	$U_{excentricidad}$ (g)	$U_{repetibilidad}$ (g)	U_B (g)
1	$\frac{0,0020}{\sqrt{3}}$	$\frac{0,0000}{\sqrt{3}}$	$\frac{0,0000}{\sqrt{3}}$	0,0012
2	$\frac{0,0020}{\sqrt{3}}$	$\frac{0,0000}{\sqrt{3}}$	$\frac{0,0000}{\sqrt{3}}$	0,0012

Fuente: propia, 2015.

En el cuadro 25, se indican las fuentes que contribuyen a la incertidumbre tipo B, para cada una de las balanzas.

Cuadro 25. Incertidumbres tipo B de las balanzas.

Balanza 1			Balanza 2		
Fuente	U_i	U_i^2	Fuente	U_i	U_i^2
U_{res_B1} (ver cuadro23)	0,0001	0,000000003	U_{res_B2} (ver cuadro23)	0,01	0,000033333
U_{certB1} (ver cuadro24)	0,0012	0,000001333	U_{certB2} (ver cuadro24)	0,0012	0,000001333
$\sum U_{B_1}^2$		0,000001337	$\sum U_{B_2}^2$		0,000034667
U_{B_1} (g)		0,0012	U_{B_2} (g)		0,01

Fuente: propia, 2015.

Puntos de la curva

- *Incertidumbre por el uso de las balanzas en la preparación de la solución estándar de siloxano (1000 ppm)*

En la preparación de la solución estándar se identifican los siguientes equipos contribuyentes a la incertidumbre:

1. Balanza analítica (resolución: 0,0001 g).
2. Balanza (resolución: 0,01 g).

MORALES (2012), identifica los equipos y/o materiales contribuyentes considerando la expresión de la incertidumbre de la medición dividido por el valor “verdadero” de la magnitud a medir. Es por esto que se emplea la siguiente expresión para la estimación de la incertidumbre, por la preparación de la solución estándar de siloxano a 1000 ppm:

$$U = \sqrt{\left(\frac{\Delta B_1}{B_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta B_2}{B_2}\right)^2}$$

Sustituyendo en la ecuación anterior las magnitudes de las masas de siloxano (0,175 g) y metilisobutilcetona (175 g) indicadas en el procedimiento analítico (cuadro6), y los valores de las incertidumbres indicados en el cuadro25 se obtiene la incertidumbre debida al uso de las balanzas en la preparación de la solución estándar de siloxano (1000 ppm):

$$U = \sqrt{\left(\frac{0,0012}{0,175}\right)^2 + \left(\frac{0,01}{175}\right)^2} = 0,0066$$

Realizando la conversión a ppm, se ilustra en la siguiente relación como sigue:

$$U = \frac{0,0066g \times \frac{1000mg}{1g}}{175,175g \times \frac{1kg}{1000g}} = 38 ppm$$

En el cuadro 26, se indica la estimación de la incertidumbre debido al uso de las balanzas en la preparación de la solución estándar a 1000 ppm.

Cuadro 26. Estimación de la incertidumbre tipo B por la preparación de la solución estándar de siloxano (1000 ppm) debida al uso de las balanzas.

Parámetro	U _B (ppm)
ΣU_B^2	1422
U_B	38

Fuente: propia, 2015.

- *Incertidumbre por el empleo de alícuotas y tolerancias del material de vidrio en la preparación de las soluciones patrones.*

Este método analítico utiliza mediciones instrumentales de un parámetro físico que se considera directamente proporcional a la concentración del analita. Se prepara una serie de soluciones de concentración conocida: 100 ppm, 200 ppm, 300 ppm, 400 ppm y posteriormente se mide la respuesta en el instrumento para cada una de estas soluciones patrones. La expresión de cálculo de la alícuota, o $V_{alícuota}$, se obtiene a partir de la ecuación:

$$V_{alícuota} = \frac{(C_{deseada} \times V_{100mL})}{C_e}$$

La relación de volúmenes, factor de dilución, o f , se expresa como sigue:

$$f = \frac{V_{100mL}}{V_{alícuota}}$$

Por ejemplo, para el caso de la solución patrón de 100 ppm, si se considera que se ha de preparar un volumen final de 100 mL, se tiene un factor de dilución de 10. Siendo que la solución estándar de siloxano teóricamente se concentra a 1000 ppm se tiene:

$$V_{alícuota} = \frac{100mg \cdot L^{-1} \times 100mL}{1000mg \cdot L^{-1}} = 10mL$$

Por lo que resulta en el siguiente factor de dilución:

$$f = \frac{100mL}{10mL} = 10$$

En el cuadro 27 se indica el resumen de los valores de alícuotas en la preparación de las soluciones patrones, y sus respectivos factores de dilución; según la solución patrón a preparar.

Cuadro 27. Volúmenes de alícuotas y factores de dilución en la preparación de las soluciones patrones.

Concentración de la solución patrón (ppm)	Alícuota (mL)	Factor de dilución (adim)
100	10	10,0
200	20	5,0
300	30	3,3
400	40	2,5

Fuente: propia, 2015.

Ahora, la incertidumbre derivada por la preparación de cada patrón viene dada por la expresión:

$$U_{patrón(ppm)} = \sqrt{\left(\frac{\Delta C_e}{C_e}\right)^2 + \left(\frac{\Delta f}{f}\right)^2}$$

Se emplea pipeta volumétrica clase A (Switeg Germany) de 10 mL y balón aforado clase A (LMS Germany) de 100 mL en la preparación de las soluciones patrones, las cuales indican una tolerancia de 0,02 mL y 0,100 mL respectivamente, tal que su incertidumbre tipo B recuperada se obtiene según distribución triangular como sigue:

$$U_{B_{pipeta}} = \frac{0,020}{\sqrt{6}} = 0,008mL \quad U_{B_{bal_af}} = \frac{0,100}{\sqrt{6}} = 0,041mL$$

Luego con la siguiente expresión se obtiene finalmente la incertidumbre por el factor de dilución en la preparación del patrón de 100 ppm:

$$U_f = \sqrt{\left(\frac{0,008}{10}\right)^2 + \left(\frac{0,041}{100}\right)^2} = 0,0009mL$$

Del cuadro 26, se tiene la incertidumbre tipo B por la preparación de la solución de siloxano a 1000 ppm; que para el caso de la solución patrón de concentración igual a 100 ppm se tiene:

$$U_{patrón_100ppm} = \sqrt{\left(\frac{38}{1000}\right)^2 + \left(\frac{0,0009}{10}\right)^2} = 0,04ppm$$

En el cuadro 28 se resume los valores de incertidumbres por cada factor de dilución correspondiente a las restantes soluciones patrones de 200 ppm, 300 ppm y 400 ppm obtenidas de forma similar.

Cuadro 28. Incertidumbre tipo B por el factor de dilución en la preparación de las soluciones patrones.

Patrón (ppm)	Alícuota (mL)	Veces de uso de la pipeta	Tolerancia (mL)	U recuperada (mL)	U del factor de dilución (mL)
100	10	1	0,02	0,008	0,001
200	20	2	0,04	0,016	0,001
300	30	3	0,06	0,024	0,001
400	40	4	0,08	0,033	0,001

Fuente: propia, 2015.

Resultando en las siguientes estimaciones de la incertidumbre para cada solución patrón preparada, como se indica en el cuadro 29.

Cuadro 29. Estimación de la incertidumbre tipo B por la preparación de las soluciones patrones debida al uso de las balanzas y al factor de dilución.

Patrón (ppm)	U_B (ppm)
100	0,04
200	0,04
300	0,04
400	0,04
ΣU_B^2	0,01
U_B	0,08

Fuente: propia, 2015.

— *Incertidumbre por la preparación de la muestra y la muestra más estándar.*

En el cuadro 30 se presenta el material de vidrio empleado para la realización de las actividades de medición durante la preparación de las muestras, como se indica a continuación.

Cuadro 30. Capacidades y tolerancias de los materiales de vidrio empleados en la preparación de las muestras.

Uso	Material de vidrio (clase A)	Marca	Capacidad (mL)	Tolerancia (mL)
Preparación de la muestra + estándar y solo muestra	Balón aforado	LMS Germany	25	0,040
Preparación de las soluciones patrones	Balón aforado	LMS Germany	100	0,100
	Pipeta volumétrica	WitegGermany	10	0,020
Adición de HCl 1N	Pipeta volumétrica	WitegGermany	1	0,007
Preparación de la muestra (tamaño de la alícuota)	Pipeta volumétrica	WitegGermany	2	0,010
Adición de la solución estándar (alícuota)	Pipeta volumétrica	WitegGermany	2	0,010

Fuente: propia, 2015.

Para la recuperación de la incertidumbre tipo B, se considera como una distribución triangular la incertidumbre especificada por el fabricante, por lo tanto:

$$U_{Material_de_vidrio} = \frac{resolución}{\sqrt{6}}$$

Por lo que en la preparación de la muestra y la muestra más estándar se tienen los resultados que se presentan en el cuadro 31, con las incertidumbres recuperadas.

Cuadro 31. Datos para la estimación de la incertidumbre tipo B de la muestra y la muestra más estándar.

Descripción de la variable	Símbolo/ unidad física	Magnitud de la variable	U_B
Masa de la muestra de champú	W_m (g)	1,2500	0,0012
Volumen de HCl 1N	V_{HCl} (mL)	1,0000	0,0029
Masa de la muestra de MIBK	W_k (g)	19,39	0,01
Tamaño de la alícuota	TA (mL)	2	0,004
Aforo a 25 mL de MIBK	V_{AFORO} (mL)	25	0,016
Alícuota de la solución estándar de 1000 ppm	V_{alic} (mL)	2	0,004

Fuente: propia, 2015.

La estimación de la incertidumbre por la preparación de la muestra resulta de la ecuación:

$$U_m = \sqrt{\left(\frac{\Delta B_1}{B_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_{HCl}}{V_{HCl}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta B_2}{B_2}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_{TA}}{V_{TA}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_{aforo}}{V_{aforo}}\right)^2}$$

La estimación de la incertidumbre por la preparación de la muestra más estándar (adición de 2mL de la solución estándar a 1000 ppm) resulta de la ecuación:

$$U_{me} = \sqrt{\left(\frac{\Delta B_1}{B_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_{HCl}}{V_{HCl}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta B_2}{B_2}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_{TA}}{V_{TA}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_{alíc}}{V_{alíc}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_{aforo}}{V_{aforo}}\right)^2}$$

Por lo que la estimación de la incertidumbre de la muestra y de la muestra más estándar resulta según se indica en el cuadro 32, expresada en ppm y siloxanos totales porcentuales (esta última obtenida al dividir ppm entre el factor de conversión 10^4).

Cuadro 32. Estimación de la incertidumbre tipo B debida a la preparación de la muestra y la muestra más estándar.

Fuente	U_B (ppm)	U_B (%ST)
Por la preparación de la muestra	0,0042	0,00000042
Por la preparación de la muestra más estándar		

Fuente: propia, 2015.

Se destaca que las contribuciones a la incertidumbre por la preparación de las muestras se cuenta solo una vez, es decir, sin contar en más de una oportunidad las tolerancias de los materiales de vidrio; es por esto que la incertidumbre de la muestra más estándar se elige como la más completa en lo referente a la preparación de las muestras, dado que posee una fuente más de contribución (por la adición de 2mL de la solución estándar a 1000 ppm), mostrándose la incertidumbre tanto en ppm como en porcentaje de siloxanos totales. MORALES (2012), refiere que en la preparación de las soluciones patrones para la curva de calibración se tienen dos volúmenes, el del volumen final y el de la toma de las alícuotas, ambas con sus respectivas contribuciones de incertidumbre. Por lo tanto se tendrá el

volumen final de 100 mL y las alícuotas, con su respectiva incertidumbre por clase de material, la cual se calcula de la siguiente manera:

— *Por la medida final del volumen, 100 mL*

- Clase de material de vidrio: para calcular esta componente, se considera la incertidumbre especificada por el fabricante (balón aforado, clase A) y una distribución triangular, por lo tanto:

$$u_{clase} = \frac{|\pm 0,100|}{\sqrt{6}} = 0,041 \text{ mL}$$

En resumen, el cuadro 33 muestra los valores de la incertidumbre y tipo B, tal que dicha contribución sobre la medida de volumen en el balón aforado se calcula de acuerdo a la ecuación:

$$U_{V_{balón}} = \sqrt{U_{clase}^2}$$

Cuadro 33. Incertidumbre tipo B debida al volumen de solución final analizada.

Fuente	Tipo	Incertidumbre (mL)
Clase de material (balón aforado, 100 mL)	B, distribución triangular	0,041

Fuente: propia, 2015.

— *Por la medida de las alícuotas*

Por otro lado, para preparar las soluciones patrones es necesario tomar alícuotas, por ejemplo, para preparar el patrón de 100 ppm es necesario tomar 10 mL de la solución estándar de siloxano; de cuya incertidumbre asociada a la alícuota se calcula según la siguiente expresión:

$$U_{V_{alíc}} = \sqrt{U_{clase}^2}$$

Por el uso de la pipeta volumétrica 10 mL, se tiene que su incertidumbre por la alícuota es:

$$U_{V=10mL} = \frac{0,020}{\sqrt{6}} = 0,008mL$$

En el cuadro 34 se muestran los valores estimados de la incertidumbre por las alícuotas, para las restantes preparaciones de los patrones. Luego, la incertidumbre debida a la dilución de los 10 mL en 100 mL se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$U_f(a \text{ dim}) = \sqrt{\left(\frac{U_{Vbal}}{V_{bal}}\right)^2 + \left(\frac{U_{Valic}}{V_{alic}}\right)^2}$$

Para el caso de la solución patrón de concentración igual a 100 ppm se tiene:

$$U_f = \sqrt{\left(\frac{0,041}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,008}{10}\right)^2} = 0,001$$

Cuadro 34. Incertidumbre tipo B debida a la medida de volumen y por factor de dilución, en la preparación de las soluciones patrones.

Clase A		U _{clase} (mL)	U _{alic} (mL)	U _f (mL)
V (mL)	Tolerancia (mL)	Tipo B, Distribución triangular		
10	0,020	0,008	0,008	0,001
20	0,040	0,016	0,016	0,001
30	0,060	0,024	0,024	0,001
40	0,080	0,033	0,033	0,001
ΣU_B^2			0,002	0,000003
U_B (mL)			0,045	

Fuente: propia, 2015.

Quiere decir que al emplear una alícuota para la preparación de una solución patrón cualquiera, la incertidumbre combinada corresponde a 0,045 mL, que afines de manejar en la unidad física de interés, se procede a convertir en unidad de masa (mg) y posteriormente a su equivalente en ppm. Por ejemplo, para el patrón de 400 ppm se tiene lo siguiente:

$$400mg \rightarrow 1L$$

$$x \rightarrow u_{alic} = 0,045mL = 0,000045L$$

$$x = 0,018mg$$

De forma análoga, al resto de las soluciones patrones se tiene el siguiente cuadro 35, en la que se indica la incertidumbre debida a la medida de volumen y por factor de dilución expresado en unidad de masa (mg), y en ppm una vez que se considera que cada una de estas masas se encuentran en un volumen de patrón igual a 100 mL. Para el ejemplo anterior, y tratándose de la solución patrón a 400 ppm se tiene:

$$\frac{0,0180mg}{100mL} \times \frac{1000mL}{1L} = 0,18mg/L$$

Cuadro 35. Incertidumbre tipo B debida a la medida de volumen y por factor de dilución, expresada en unidad de masa y concentración.

Concentración (ppm)	U _{alic} (mg)	U _{alic} (ppm)
400	0,0180	0,180
300	0,0135	0,135
200	0,0090	0,090
100	0,0045	0,045

Fuente: propia, 2015.

Se selecciona el valor máximo de la última columna del cuadro anterior, bajo el criterio Wald y discutido previamente en el objetivo 2, de

manera que la incertidumbre debida a la medida de volumen y por factor de dilución se ha expresado convenientemente en ppm. Esto quiere decir, que la globalidad de las contribuciones a la incertidumbre por puntos de la curva se estima como sigue:

$$U = \sqrt{U_{estandar}^2 + U_{patrones}^2 + U_{muestra}^2}$$

El cuadro 36 presenta los resultados de la incertidumbre tipo B.

Cuadro 36. Fuentes de variación y estimaciones de la incertidumbre tipo B para el método de siloxanos totales.

Fuente	U _B (%ST)
Preparación de la solución estándar de siloxano a 1000 ppm C _e debida al uso de las balanzas (tipo B - ver cuadro26)	0,0038 (*)

Fuente: propia, 2015.

(*) Incertidumbre de la concentración de la solución estándar convertida a %ST.

Cuadro 36. Fuentes de variación y estimaciones de la incertidumbre tipo B para el método de siloxanos totales (continuación).

Fuente	U _B (%ST)
Preparación de las soluciones patrones (tipo B - ver cuadro29)	0,000008 (**)
Preparación de la muestra más estándar (tipo B - ver cuadro32)	0,00000042

Fuente: propia, 2015.

(**) Incertidumbre por la preparación de las soluciones patrones convertida a %ST.

Estimadas las incertidumbres de las fuentes señaladas en el cuadro anterior, se aplican cuadrados para obtener sus varianzas respectivas, las cuales se combinan adecuadamente para conseguir una varianza única y posteriormente la correspondiente contribución a la incertidumbre tipo B:

$$U_B = \sqrt{(0,0038)^2 + (0,000008)^2 + (0,00000042)^2}$$

De manera que la contribución a la incertidumbre tipo B por puntos de la curva se presenta en el cuadro 37.

Cuadro 37. Estimación de la incertidumbre estándar tipo B por puntos de la curva de calibración.

Fuente	U _B (%ST)
Preparación de la solución estándar de siloxano a 1000 ppm C_e debida al uso de las balanzas	0,0038
Preparación de las soluciones patrones	
Preparación de la muestra más estándar	

Fuente: propia, 2015.

Objetivo 4: Evaluar la incertidumbre estándar combinada y expandida, para siloxanos totales en champú por espectro de absorción atómica.

Se aplicaron los criterios establecidos en las subcláusulas 5.1.1 y 5.1.2 de la NVC 3631:2000 para el conjunto de argumentos, de la siguiente forma:

- La incertidumbre estándar de y , donde y es la estimación del mensurando Y y por lo tanto el resultado de la medición, se obtiene combinando apropiadamente las incertidumbres estándar de las estimaciones de los argumentos.
- La incertidumbre estándar combinada U_c es la raíz cuadrada positiva de la varianza combinada.

— *Incertidumbre combinada específicas a las balanzas*

Esta incertidumbre se compone o evalúa de forma global, a través de todas las varianzas posibles y de acuerdo a las fuentes de variación identificadas; por lo que la siguiente ecuación permite la evaluación de la incertidumbre estándar combinada de las respectivas balanzas como se presenta en el cuadro 38.

$$U_{C_{B_1, B_2}} = \sqrt{U_{res_{1,2}}^2 + U_{cert_{1,2}}^2}$$

Cuadro 38. Estimación de la incertidumbre estándar combinada de balanzas.

Fuente	U _{B1} (g)	U _{B2} (g)
Resoluciones	0,0001	0,01
Certificados	0,0012	0,0012
U _c	0,0012	0,01

Fuente: propia, 2015.

— *Incertidumbre combinada para el método de siloxanos totales*

A continuación se muestra la información resumida de las contribuciones a la incertidumbre:

- Observaciones experimentales.
- Modelo matemático de siloxanos totales porcentuales, %*ST*.
- Modelo matemático de la concentración de la solución estándar de siloxano a 1000 ppm, *C_e*.
- Curva de calibración.
- Puntos de la curva de calibración (por las preparaciones de las soluciones estándar, patrones y muestra).

De las tablas 21 y 37, se tiene en un único valor las incertidumbres tipos A y B respectivamente, por lo cual se aplica cuadrados para obtener sus varianzas respectivas, luego se suman para conseguir una varianza única correspondiente al mensurando de siloxanos totales en champú por EAA, es decir, se suman para obtener la varianza única sobre la cual se obtiene la incertidumbre combinada final:

$$U_{\%ST}^2 = U_A^2 + U_B^2$$

Tal que:

$U_{\%ST}^2$: Varianza para el mensurando de siloxanos totales porcentuales en champú por EAA;

$U_{\%STA}^2$: Varianza por contribución tipo A;

$U_{\%STB}^2$: Varianza por contribución tipo B;

Luego se extrae la raíz a dicha varianza, obteniéndose la incertidumbre combinada esperada, tal como se muestra a continuación:

$$U_{c\%ST} = \sqrt{0,07^2 + 0,0038^2}$$

En el cuadro 39 se muestra la estimación de la incertidumbre combinada para el mensurando siloxanos totales.

Cuadro 39. Estimación de la incertidumbre estándar combinada en la determinación de siloxanos totales.

Tipo	Fuente	U (%ST)	U _c (%ST)
A	Observaciones experimentales (ver cuadro9)	0,07	0,07
	Modelo matemático para %ST (ver cuadro14)		
	Preparación de la solución estándar de siloxano a 1000 ppm debida a su modelo matemático C_e (ver cuadro16)		
	Curva de calibración (ver cuadro19)		
B	Preparación de la solución estándar de siloxano a 1000 ppm C_e debida al uso de las balanzas (ver cuadro26)	0,0038	
	Preparación de las soluciones patrones debida al uso de las balanzas y al factor de dilución (ver cuadro29)		
	Preparación de la muestra más estándar (ver cuadro32)		

Fuente: propia, 2015.

Y finalmente, el resultado de la medición se expresa convenientemente como $Y = \bar{y} \pm U$, tal que la mejor estimación del valor atribuible al mensurado Y es \bar{y} , de la cual se espera que el intervalo que va de $\bar{y} - U$ a $\bar{y} + U$ abarque una fracción importante de la distribución de los valores que razonablemente pueden ser atribuidos a Y , tal como se indica en el cuadro 40.

Cuadro 40. Resultado de la medición expresada en la incertidumbre estándar combinada para siloxanos totales.

\bar{y}	$Y = \bar{y} \pm U_c$
1,78	(1,78 \pm 0,07) %ST (ver tablas 9 y 39)

Fuente: propia, 2015.

Posteriormente, se aplicaron los criterios establecidos en 6.2 de la NVC 3631:2000 para obtener la incertidumbre estándar expandida U_e , al multiplicar el factor de cobertura k por la incertidumbre estándar combinada $U_c(y)$; sobre la cual se expresa el resultado de la medición en la forma $Y = y \pm U_e$ a los niveles de confianza indicados en el cuadro 41.

Cuadro 41. Estimación de la incertidumbre expandida a niveles de confianza en la determinación de siloxanos totales.

Nivel de confianza (%)	k	$Y = y \pm U_e$ (%ST)
90,00	1,56	1,78 \pm 0,11
95,00	1,96	1,78 \pm 0,14
95,45	2,00	1,78 \pm 0,14
99,00	2,58	1,78 \pm 0,18

Fuente: propia, 2015.

Se evalúa porcentualmente la incertidumbre estándar expandida relativa a la media del mensurando siloxanos totales, para tener medida de la dispersión de sus datos, tal como se indica en el cuadro 42.

Cuadro 42. Evaluación porcentual de la incertidumbre estándar expandida relativa a la media del mensurando siloxanos totales.

Mensurando	\bar{y}	U_e (%ST)	$\left(\frac{U_e _{k=1,96}}{\bar{y}} \right) \times 100\%$
%ST	1,78	0,14	7,87

Fuente: propia, 2015.

Objetivo 5: Documentar la metodología para la estimación de la incertidumbre de la medición, de siloxanos totales en champú por espectro de absorción atómica.

La metodología para la estimación de la incertidumbre de medida en la determinación de siloxanos totales en champú por EAA, como uno de los métodos seleccionados, se realizó por la importancia que representa en la calidad del producto terminado. En primer lugar, se realizó una tormenta de ideas para la identificación de las causas potenciales o factores que tienen efecto sobre los “resultados de la medición porcentual de siloxanos totales sin calidad cuantitativa”, reuniendo para ello al equipo de analistas de calidad como líderes de los procesos/métodos analíticos. Seguido, se discutió sobre cuáles causas pudieran desencadenar a su vez en factores influyentes sobre la calidad del resultado del mensurando de interés %ST, y se realiza el Diagrama de Ishikawa de acuerdo a las 6 M’s, a saber: mediciones, medio ambiente, maquinaria, mano de obra, método, materiales. Se revisó y exploró que todas las causas posibles hayan sido consideradas, para luego

plantearse cuáles factores provienen o no de una medición directa, y en este sentido, clasificarlas como tipo A o tipo B, de acuerdo a 4.1.3 de la NVC 3631:2000.

El diseño y la elaboración del cuadro 7 facilita la organización tanto por las 6 M's y sus niveles, como por su naturaleza en tipos A y B; de acuerdo a 4.1.3 y la información recogida en la figura 2. Se recopilaron los certificados, el procedimiento de operación estandarizado y el "registro de análisis de champú", destacando y considerando que los siguientes supuestos están debidamente comprobados, en las validaciones para la obtención de siloxanos totales por espectro de absorción atómica:

- Experimento adecuadamente diseñado.
- Método validado.
- Proceso en control estadístico.
- Observaciones validadas.

En el cálculo tipo A se procedió a diseñar y elaborar el cuadro 9 de acuerdo a lo señalado en 4.2.1, 4.2.2, 4.2.3, 4.2.4, 4.2.5, 4.2.6 de la NVC 3631:2000, de manera respaldar los siguientes cálculos realizados:

- Promedio.
- Desviación estándar.
- Coeficiente de variación.
- Incertidumbre estándar tipo A.

En el cálculo tipo B se procedió a diseñar y elaborar el cuadro 25 de acuerdo a lo señalado en las subcláusulas 4.3.1, 4.3.2, 4.3.3, 4.3.4, 4.3.5, 4.3.6, 4.3.7, 4.3.8, 4.3.9 de la NVC 3631:2000, de manera respaldar en dicho cuadro los siguientes cálculos realizados:

- Incertidumbre tipo B recuperada, de acuerdo a lo señalado en los certificados de calibración de las balanzas 1 y 2.

Una vez conocido el modelo matemático que señala la relación entre el valor porcentual de siloxanos totales con los valores de las masas de la muestra y el solvente y los valores de las absorbancias, se desarrollaron las derivadas parciales para conocer la incertidumbre estándar combinada que caracteriza la dispersión de los datos, la cual se basa en una aproximación en serie de Taylor de primer orden que expresa lo que se denomina la Ley de Propagación de Incertidumbres, como se indica en 5.1.2 de la NVC 3631:2000, realizándose el siguiente conjunto de actividades:

- Definición del modelo matemático.
- Desarrollo de las derivadas parciales.
- Evaluación de la incertidumbre asociada al modelo matemático.
- Identificación de las fuentes que participan en el cálculo de la U_c .
- Selección de los factores "k" deseados.
- Evaluación de la incertidumbre combinada.
- Evaluación de la incertidumbre expandida.
- Expresión del resultado de la medición.

La documentación de la metodología en la determinación porcentual de siloxanos totales resulta fundamental, porque en ella queda registrada la ruta de cálculo en la estimación de la incertidumbre de forma sistemática y organizada, sobre la cual se indica la importancia de la colección de la información disponible, la identificación de las fuentes o las causas que inciden, la clasificación de estos factores según estos sean tratados estadísticamente o por otros medios alternativos o no estadísticos, y de la cual esta documentación se incluye en sí misma como una importante actividad, tal como se muestra en la figura 4.

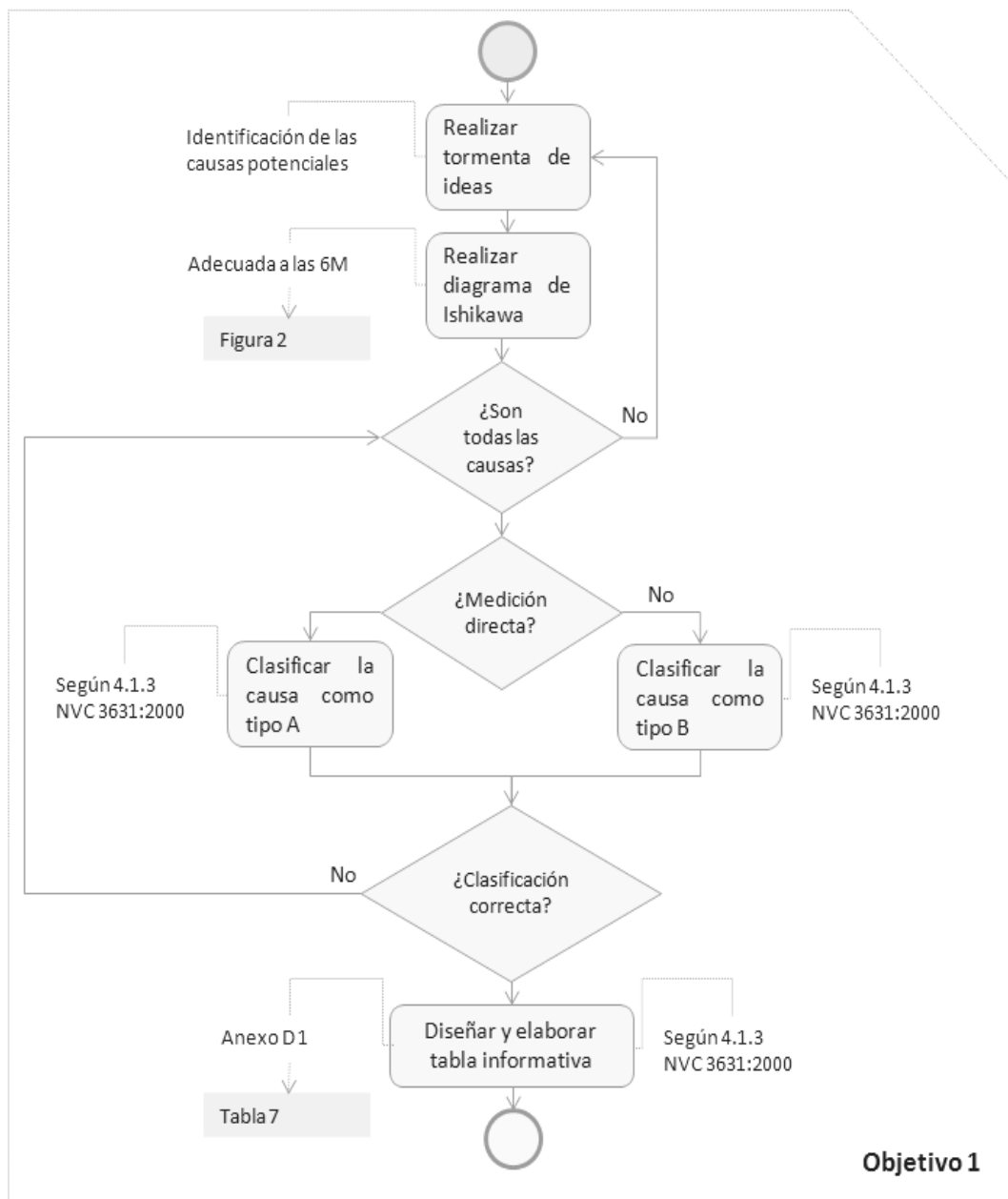


Figura 4. Metodología para la determinación de la incertidumbre de medida de siloxanos totales. Fuente: propia, 2015.

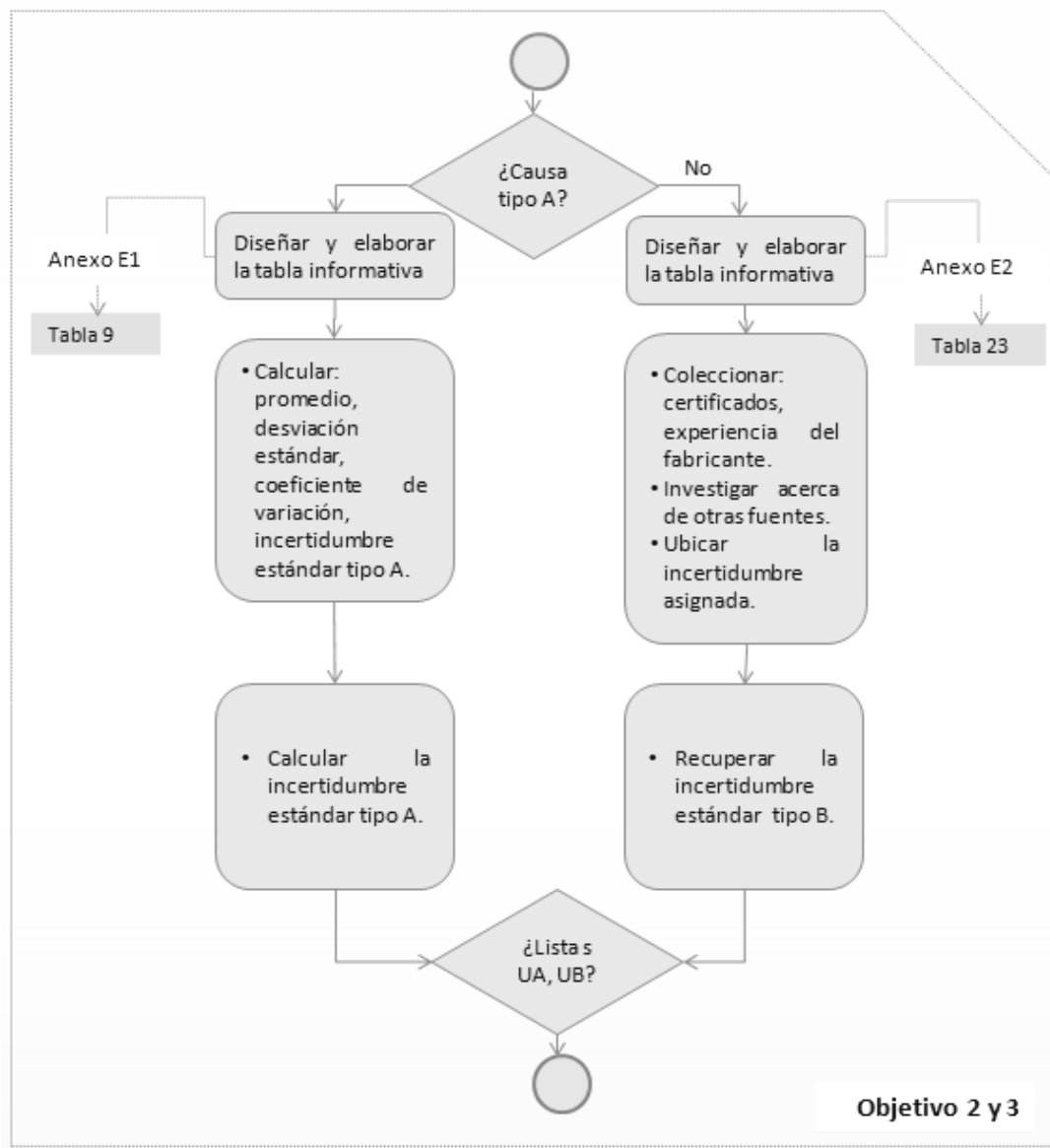


Figura 4. Metodología para la determinación de la incertidumbre de medida de siloxanos totales (continuación). Fuente: propia, 2015.

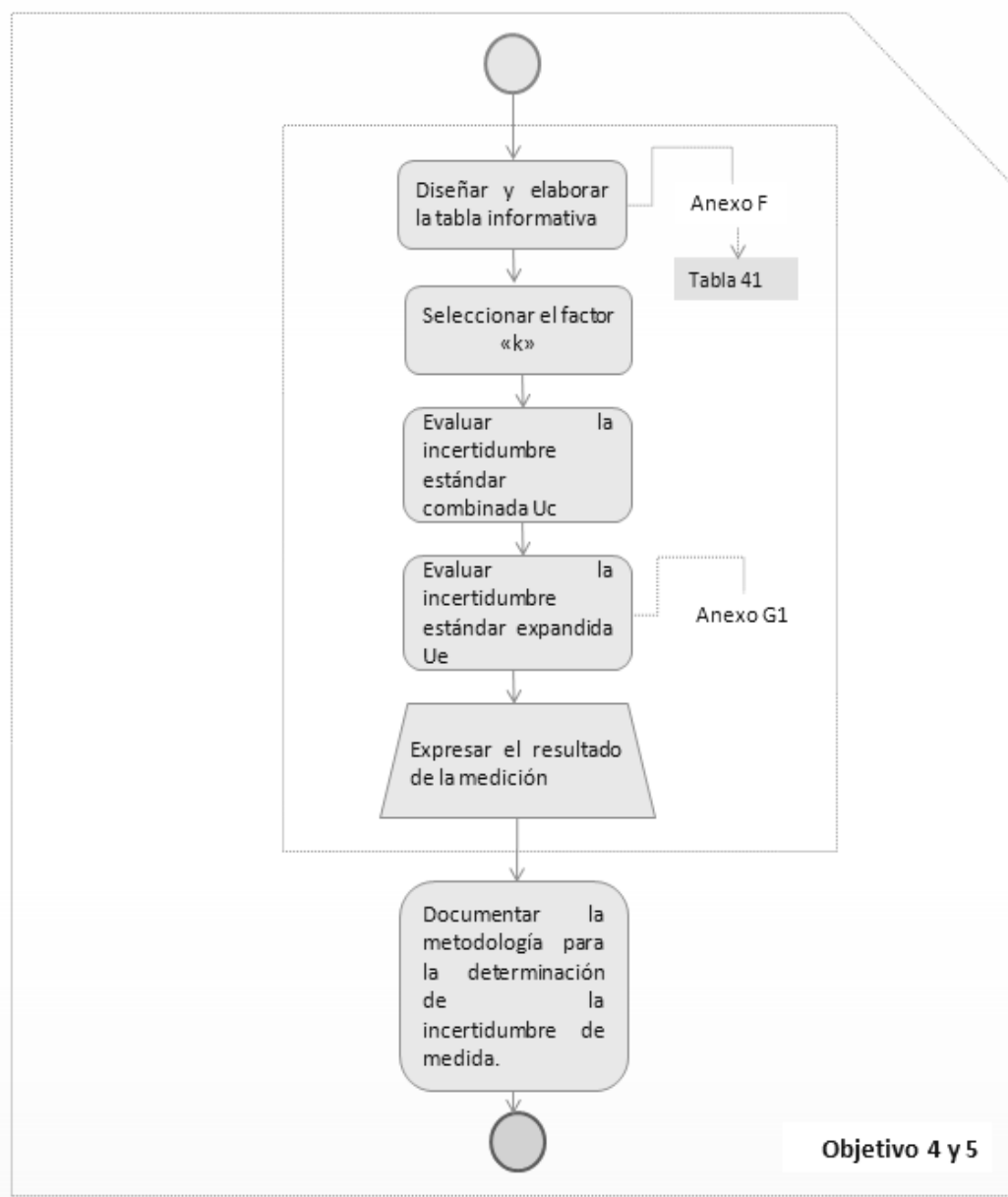


Figura 4. Metodología para la determinación de la incertidumbre de medida de siloxanos totales (continuación). Fuente: propia, 2015.

MENSURANDO 2: pH EN CHAMPÚ POR ELECTRODO DE VIDRIO.

Objetivo 1: *Identificar y clasificar las contribuciones a la incertidumbre en el proceso de medición de pH, por electrodo de vidrio.*

El pH se obtiene mediante un instrumento potenciométrico, que utiliza un electrodo indicador (sensible al hidrógeno / actividad de los iones H⁺) y un electrodo de referencia adecuado, tal que resulta capaz de detectar el potencial a través del par de electrodos; simultáneamente controla el cambio en milivoltios por unidad de cambio en la lectura de pH, cuyas mediciones se hacen típicamente a 25 °C. Este método se utiliza para medir la acidez o la alcalinidad, y es aplicable a todos los productos terminados en cuidado de la belleza y la piel. Se emplean los siguientes equipos y modelos vistos en la cuadro43, así como serie de reactivos y soluciones en la ejecución del método como se indica en el cuadro 44.

Cuadro 43. Equipos, componentes e instrumentos utilizados para el método de ensayo analítico de pH por electrodo de vidrio.

Equipos, componentes e instrumentos	Tipo sugerido (o equivalente)
pHmetro	Electrodo de pH para champú combinado con cuerpo de vidrio, sensor de temperatura integrado, diseñado para realizar mediciones precisas y capaces de leer $\pm 0,01$ unidades de pH.

Fuente: propia, 2015.

Cuadro 44. Reactivos y soluciones utilizados para el método de ensayo analítico de pH por electrodo de vidrio.

Reactivos y soluciones	Pureza y fuente (o equivalente)
Soluciones tampón estándar	-

Fuente: propia, 2015.

Procedimiento para la determinación de pH en champú

— Preparación del equipo

Siga las instrucciones del fabricante para el acondicionamiento del electrodo.

Preparación de las muestras

1. No aplica la dilución, es decir, el producto se analiza tal cual es.

Condiciones de operación del instrumento

En el cuadro 45 se muestran las condiciones para la operación del pHmetro.

Cuadro 45. Condiciones para la operación del pHmetro.

Ajuste del instrumento	Modelo InLab ® Routine Pro ISM
Temperatura	25 °C

Fuente: propia, 2015.

Procedimiento de optimización del instrumento

1. Inspeccione posibles daños en el electrodo y acumulaciones de materiales.

2. Compruebe si hay soluciones tampón viejas o contaminadas, electrodos defectuosos o ajuste de temperatura inadecuada.
3. Enjuague cualquier acumulación con agua destilada, tanto en los depósitos de la membrana como en la unión, de acuerdo al procedimiento de limpieza recomendado por el fabricante.
4. Introduzca el electrodo en la solución patrón 1 (7,00 pH).
5. Espere a que se estabilice la lectura.
6. Registre el valor de pH de la solución patrón.
7. Retire el electrodo de la muestra.
8. Enjuague el electrodo con agua destilada.
9. Repita las actividades desde 1 hasta 5, con la solución patrón 2 (10,00 pH).

Colección de datos de la muestra (rutina)

1. Introduzca el electrodo en la muestra.
2. Espere a que se estabilice la lectura.
3. Registre el valor de pH de la muestra.
4. Retire el electrodo de la muestra.
5. Enjuague el electrodo con agua destilada.
6. Repita las actividades desde 1 hasta 5 para la siguiente muestra.

CONTRIBUCIONES A LA INCERTIDUMBRE EN EL PROCESO DE MEDICIÓN DE pH EN CHAMPÚ

La identificación y clasificación de las contribuciones a la incertidumbre en el proceso de medición de pH en champú se logró con la aplicación del diagrama de causa y efecto mostrado en la figura 5. Se destaca, que la elaboración de dicho diagrama se realizó bajo el interés central de identificar

los factores que tienen efecto sobre la calidad del resultado; considerando la información mostrada en el procedimiento de operación estandarizado que se señala en el cuadro 46, y adicional, el aporte de los analistas de calidad con base a la experiencia y la formación que poseen como líderes en la operación del equipo.

Cuadro 46. Fuentes de contribución a la incertidumbre para el método de ensayo analítico pH por electrodo de vidrio.

Nombre del material	Emisión del documento	Versión
Procedimiento de operación estandarizado (POE) para pH por potenciometría	Restringida	Restringida
Registro de análisis de champú	Restringida	Restringida
Certificado de calibración	Restringida	Restringida

Fuente: propia, 2015.

El cuadro 47 muestra la información del diagrama de Ishikawa ordenada de acuerdo al método de las 6M's; de esta manera es posible conocer, distinguir y especificar las posibles causas potenciales en tipo A y B, según la NVC 3631:2000 y cómo estas causas inciden en la calidad del resultado sobre la medición de pH (ver anexo D). De forma análoga a lo analizado en el objetivo 1 para el mensurando siloxanos totales, se diferencié la incertidumbre proveniente de observaciones repetidas, de aquella obtenida del certificado de calibración; con base a los criterios definidos en 4.1.3 de la norma NVC 3631:2000. En el cuadro 47, se indican las posibles causas potenciales clasificadas en tipos A y B, sobre la medición de pH sin calidad cuantitativa.

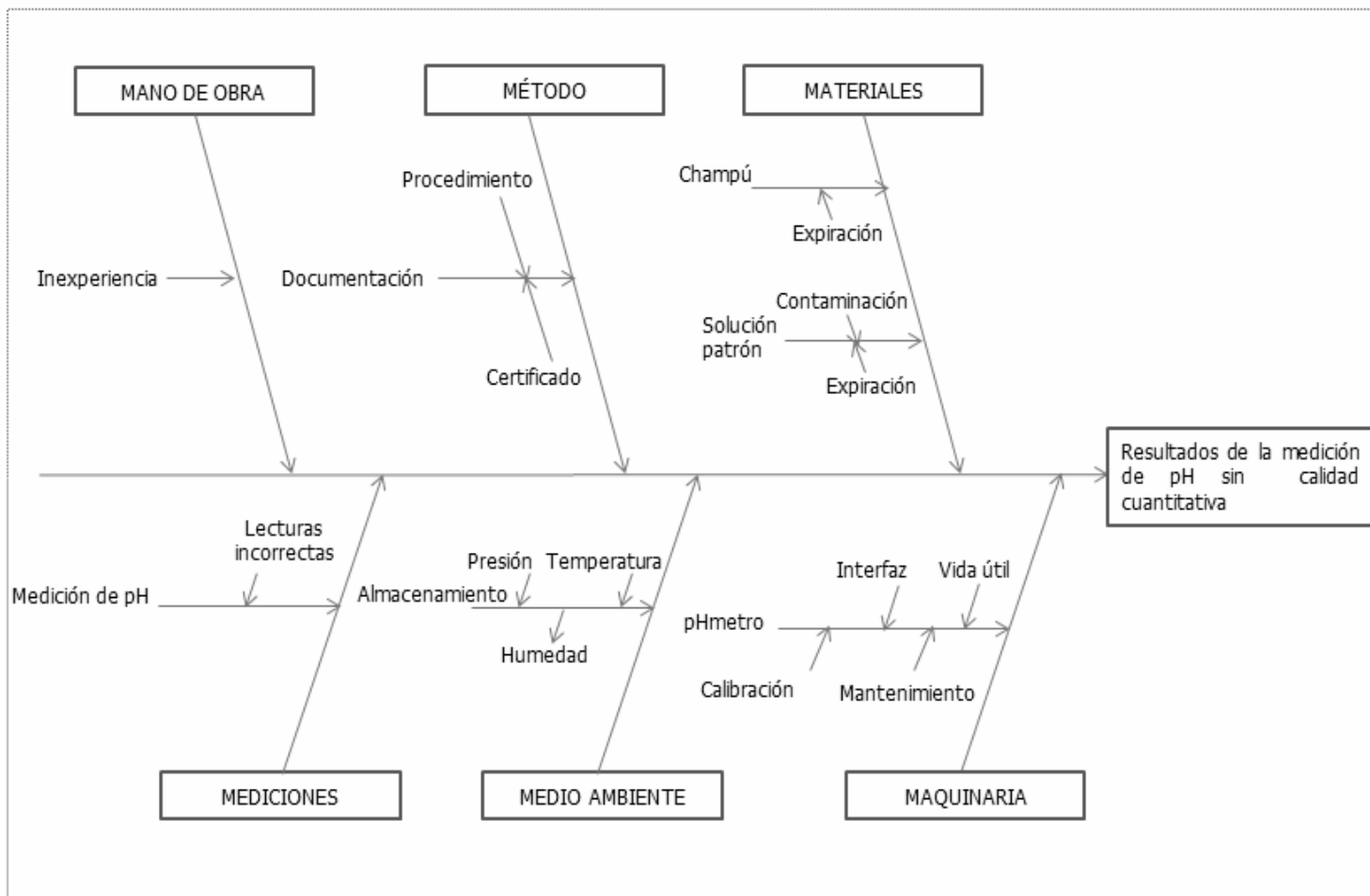


Figura 5. Diagrama de Ishikawa para el proceso de resultados de la medición de pH sin calidad cuantitativa. Fuente: propia, 2015.

Cuadro 47. Posibles causas potenciales clasificadas en tipos A y B, sobre la medición de pH sin calidad cuantitativa.

6M	Nivel		Tipo de incertidumbre	
	1	2	A	B
Mano de obra	Inexperiencia			X
Método	Documentación	Procedimiento y certificado		X
Materiales	Champú	Expiración		X
	Solución patrón	Contaminación, expiración		X
Mediciones	Medición de pH	Lecturas incorrectas	X	
	Modelo matemático	No utilizado	X	
Medio ambiente	Condiciones de almacenamiento	Presión, temperatura, humedad		X
Maquinaria	Tipo de pHmetro	Interfaz, vida útil, calibración, mantenimiento		X

Fuente: propia, 2015.

Objetivo 2: Evaluar la incertidumbre estándar tipo A, para pH por electrodo de vidrio.

De forma análoga, a lo expuesto en el objetivo 2 para el mensurando siloxanos totales, se consideró que los supuestos (experimento adecuadamente diseñado, proceso y mediciones en control estadístico, método y observaciones validadas) están debidamente comprobados; según lo señalado en la subcláusula 3.4.2 de la NVC 3631:2000. Para la organización y análisis de las observaciones se consideró el anexo E1, en cuyo cuadro se organizó dicha información, previamente elaborada con el mismo fin para el análisis del mensurando siloxanos totales. Adicionalmente, se realizaron los mismos cálculos y determinaciones previamente explicadas en el objetivo 2 correspondiente a siloxanos totales, ahora para el mensurando pH recogidas en el cuadro 47.

Modelo matemático

— *Incertidumbre por el modelo matemático.*

El valor de pH se calcula mediante la ecuación:

$$pH_{(x)} = pH_{(P_1)} + \frac{E_{(x)} - E_{(P_1)}}{E_{(P_2)} - E_{(P_1)}} (pH_{(P_2)} - pH_{(P_1)})$$

Tal que:

$pH_{(x)}$: valor de pH de la muestra X (pH).

$pH_{(P_1)}$: valor de pH indicado en el Material de Referencia Certificado 1.

$pH_{(P_2)}$: valor de pH indicado en el Material de Referencia Certificado 2.

$E_{(x)}$: diferencia de potencial medida para la muestra X.

$E_{(P_1)}$: diferencia de potencial medida en certificado 1.

$E_{(P_2)}$: diferencia de potencial medida en certificado 2.

La ecuación anterior se señala con el fin de destacar la relación existente entre dos de las variables más importantes en el proceso de medición de pH de una solución, su diferencia de potencial y el valor de pH; sin embargo, el equipo utilizado reporta de forma directa éste último, por lo cual el análisis estadístico se realizó sobre los valores de pH obtenidos. Adicionalmente, y para futuras optimizaciones en el proceso de estimación de la incertidumbre de pH por potenciometría/electrodo de vidrio, se recomienda obtener las mediciones de las diferencias de potenciales. La información recolectada para la determinación de la incertidumbre estándar tipo A se muestra en el cuadro 48, con base a lo indicado en el anexo A2, obteniéndose el promedio, la varianza experimental, la desviación estándar, el coeficiente de variación, y finalmente dicha incertidumbre (desde 48.2 hasta 48.7); de acuerdo a las ecuaciones mostradas en el cuadro 48.

Cuadro 48. Información recolectada para la determinación de la incertidumbre estándar tipo A, sobre la medición de pH sin calidad cuantitativa.

Mensurando de interés: pH Unidad física [pH] Producto terminado: champú Equipo: <u>InLab® Routine Pro ISM</u> Especificaciones: [mín.: <u>6,50</u> máx.: <u>7,50</u>] (pH)	Indique el documento utilizado: certificado de análisis: N ° de análisis: <u>P13291</u> Lote: <u>3227A6621Z</u>
--	---

n_i	Lectura (y_i)	$(y_i - \bar{y})$	$(y_i - \bar{y})^2$
1	7,40	0,0846	0,0072
2
13	7,30	-0,0154	0,0002

Fuente: propia, 2015.

Cuadro 48. Información recolectada para la determinación de la incertidumbre estándar tipo A, sobre la medición de pH sin calidad cuantitativa (continuación).

n-1 = 12 .1	Promedio $\bar{y} = 7,32$.2	Suma $\sum_1^n (y_i - \bar{y})^2 = 0,0169$.3
-------------	------------------------------	---

Varianza experimental	Desviación estándar	Coefficiente de variación	Incertidumbre estándar
$s^2(y_i) = \frac{1}{n-1} \sum_1^n (y_i - \bar{y})^2$	$s(y_i) = \sqrt{s^2(y_i)}$	$CV = \left(\frac{s}{\bar{y}}\right) \times 100\%$	$U_s = \frac{s}{\sqrt{n}}$
0,001.4	0,04 .5	0,51 .6	0,01 .7

Existencia de curvas o de otras formas de calibración	- .8	-
---	------	---

Fuente: propia, 2015.

Dada las mediciones directas sobre pH según anexo A2 para prueba de validación en champú, son consideradas en la estimación de la incertidumbre tipo A resultante en la incertidumbre estándar de las mediciones de pH (3.3.5 NVC 3631:2000); de manera que la contribución se presenta en el cuadro 49.

Cuadro 49. Fuente de variación y estimación de la incertidumbre tipo A para el método de pH.

Fuente	U_A (pH)
Observaciones experimentales (ver cuadro 47)	0,01

Fuente: propia, 2015.

Objetivo 3: Evaluar la incertidumbre estándar tipo B, para pH por electrodo de vidrio.

La serie de indicaciones mostradas en las subcláusulas 4.3.3, 4.3.4, 4.3.5, 4.3.6, 4.3.7, 4.3.8, 4.3.9 de la NVC 3631:2000 se encuentran soportadas en el cuadro de recolección de la información, la cual contiene las incertidumbres asignadas, de acuerdo a las siguientes fuentes:

- a) Certificado de calibración (anexo C1).
- b) Etiqueta (s) de identificación, otorgada (s) por el fabricante (anexo C2).
- c) Otras fuentes similares.

En el cuadro 49 se indican los valores de incertidumbre indicados en: certificado de calibración, etiqueta de identificación, resolución y manual del equipo. Así mismo, se muestran los valores de incertidumbre recuperados de acuerdo a la evaluación de la distribución *a priori* de valores posibles; en este caso, considerándose distribución rectangular para la resolución digital mostrado en pantalla del equipo.

Cuadro 50. Información recolectada para la determinación de la incertidumbre estándar tipo B, sobre la medición de pH sin calidad cuantitativa.

Equipo: pHmetro / Marca: In LabRoutine PRO ISM			
Mensurando de interés: pH Unidad física: pH			
N°	Descripción	Incertidumbre asignada (por fabricante, proveedor, otros)	Incertidumbre recuperada (Incertidumbre estándar tipo B)
1	<ul style="list-style-type: none"> Certificado de calibración (anexo C1). 	CERTIFICADO DE CALIBRACIÓN (25 ° C) Incertidumbre con k=2 $\Delta \text{pH} = \pm 0,0013 \text{ pH}$ $U_{p_1} = \pm 0,0022 \text{ pH}$ $U_{p_2} = \pm 0,0037 \text{ pH}$ $U_{p_3} = \pm 0,0022 \text{ pH}$	$U_{\text{cert}}^2 = \left(\frac{U_{\text{cc}}}{k} \right)^2$ $U_{\text{cert}} = \frac{\pm 0,0013 \text{ pH}}{2}$ $= \pm 0,00065 \text{ pH}$ Incertidumbre con k=2 $U_{p_1} = \frac{\pm 0,0022}{2} = \pm 0,0011 \text{ pH}$ $U_{p_2} = \frac{\pm 0,0037}{2} = \pm 0,0019 \text{ pH}$ $U_{p_3} = \frac{\pm 0,0022}{2} = \pm 0,0011 \text{ pH}$
2	<ul style="list-style-type: none"> Solución patrón de (etiqueta de identificación - anexo C2). 	SEGÚN FABRICANTE Patrón 1 (P ₁): $+0,01_{(25^\circ \text{C})} \text{ pH}$ Patrón 2 (P ₂): $-0,02_{(25^\circ \text{C})} \text{ pH}$ Patrón 3 (P ₃): $-0,06_{(25^\circ \text{C})} \text{ pH}$	$U_{p_1} = \frac{+0,01_{(25^\circ \text{C})} \text{ pH}}{2} = +0,01 \text{ pH}$ $U_{p_2} = \frac{-0,02_{(25^\circ \text{C})} \text{ pH}}{2} = -0,01 \text{ pH}$ $U_{p_3} = \frac{-0,06_{(25^\circ \text{C})} \text{ pH}}{2} = -0,03 \text{ pH}$
3	<ul style="list-style-type: none"> Resolución 	RESOLUCIÓN DIGITAL: 0,001 pH	$U_{\text{res}} = \frac{\text{resolución}}{\sqrt{3}}$ $U_{\text{res}} = \frac{0,001}{\sqrt{3}} = 0,001$
4	<ul style="list-style-type: none"> Electrodo. 	MANUAL DEL EQUIPO: $U = \pm 0,25 \text{ pH}$	$U = \frac{\pm 0,25 \text{ pH}}{2} = \pm 0,13 \text{ pH}$

Fuente: propia, 2015.

De acuerdo al procedimiento de operación estandarizado del método, los analistas realizan la verificación del equipo pHmetro en dos puntos (patrón 2= 7 pH; patrón 3= 10 pH) por lo que la contribución a la incertidumbre estándar tipo B para pH con base al certificado de calibración e información del fabricante se muestra en el cuadro 51, y de acuerdo a las siguientes ecuaciones:

$$U_{cert} = \sqrt{0,0019^2 + 0,0017^2} = 0,0022 \text{ pH}$$

$$U_{fab} = \sqrt{(-0,01)^2 + (-0,03)^2} = 0,0316 \text{ pH}$$

Cuadro 51. Contribución de los patrones empleados en la verificación del pHmetro a la incertidumbre estándar tipo B.

Fuente	U(pH)
Certificado de calibración	0,0022
Etiqueta del fabricante	0,0316

Fuente: propia, 2015.

Esto quiere decir que si se consideran las contribuciones a la incertidumbre por la resolución vista en el equipo e información conseguida en el manual del equipo se obtiene la incertidumbre tipo B para el mensurando pH, como se indica en el cuadro 52.

$$U_{pH_B} = \sqrt{0,001^2 + 0,13^2 + 0,0022^2 + 0,0316^2}$$

Cuadro 52. Fuentes de variación y sus contribuciones a la incertidumbre tipo B en la estimación de pH.

Fuente	U _B (pH)
Resolución digital (ver cuadro49)	0,13
Manual del equipo (ver cuadro49)	
Certificado de calibración (ver cuadro50)	
Etiqueta del fabricante (ver cuadro50)	

Fuente: propia, 2015.

Objetivo 4: Evaluar la incertidumbre estándar combinada y expandida, para pH por electrodo de vidrio.

Se aplicaron los criterios establecidos en las subcláusulas 5.1.1 y 5.1.2 de la NVC 3631:2000 para el conjunto de argumentos independientes, de forma similar al objetivo 4 para el mensurando siloxanos totales; en la estimación del mensurando Y , al combinar apropiadamente las incertidumbres estándar de las estimaciones de los argumentos. La incertidumbre estándar combinada U_c es la raíz cuadrada positiva de la varianza combinada, compuesta a través de todas las varianzas posibles según las fuentes de variación identificadas; por lo que la siguiente ecuación permite la evaluación de la incertidumbre estándar combinada para el mensurando pH:

$$U_{pH_c} = \sqrt{U_{pH_A}^2 + U_{pH_B}^2}$$

Tal que:

U_{pH}^2 : Varianza para el mensurando de pH en champú por electrodo de vidrio;

$U_{pH_A}^2$: Varianza por contribución tipo A;

$U_{pH_B}^2$: Varianza por contribución tipo B;

En el cuadro 53 se muestran las estimaciones de las incertidumbres resumidas en tipos A y B; luego, la incertidumbre estándar combinada buscada.

Cuadro 53. Estimación de la incertidumbre estándar combinada en la determinación de pH.

Tipo	Fuente	U (pH)	U _c (pH)
A	Observaciones experimentales (ver cuadro 47)	0,01	0,13
B	Resolución digital (ver cuadro 49)	0,13	
	Manual del equipo (ver cuadro 49)		
	Certificado de calibración (ver cuadro 49)		
	Etiqueta del fabricante (ver cuadro 49)		

Fuente: propia, 2015.

En los cuadros 54 y 55 se muestra respectivamente el resultado de la medición con base a las incertidumbres combinada y expandida respectivamente; expresada convenientemente como $Y = \bar{y} \pm U_c$ de la cual se espera que el intervalo que va de $\bar{y} - U_c$ a $\bar{y} + U_c$ abarque una fracción importante de la distribución de los valores atribuidos a Y .

Cuadro 54. Resultado de la medición expresada en la incertidumbre estándar combinada para pH.

\bar{y}	$Y = \bar{y} \pm U_c$
7,32	(7,32 ± 0,13) pH (ver tablas 47 y 52)

Fuente: propia, 2015.

En la subcláusula 6.2 de la NVC 3631:2000, y a efectos de obtener la incertidumbre estándar expandida, se multiplica el factor de cobertura k por la incertidumbre estándar combinada $U_c(y)$, obteniéndose la incertidumbre

expandida $U_e = kU_c(y)$; sobre la cual se expresa el resultado de la medición en la forma $Y = y \pm U_e$, tal que en el cuadro 55 se muestran los intervalos en el resultado de la medición, a diferentes niveles de confianza.

Cuadro 55. Estimación de la incertidumbre expandida a niveles de confianza en la determinación de pH.

Nivel de confianza (%)	k	$Y = y \pm U_e$ (pH)
90,00	1,56	$7,32 \pm 0,21$
95,00	1,96	$7,32 \pm 0,26$
95,45	2,00	$7,32 \pm 0,27$
99,00	2,58	$7,32 \pm 0,35$

Fuente: propia, 2015.

Se evalúa porcentualmente la incertidumbre estándar combinada y expandida relativa a la media del mensurando pH, para tener medida del grado de dispersión de sus datos, tal como se indica en el cuadro 56.

Cuadro 56. Evaluación porcentual de la incertidumbre estándar expandida relativa a la media del mensurando pH.

Mensurando	\bar{y}	U_e (pH)	$\left(\frac{U_e _{k=1,96}}{\bar{y}} \right) \times 100\%$
pH	7,32	0,26	3,55

Fuente: propia, 2015.

Objetivo 5: Documentar la metodología para la estimación de la incertidumbre de la medición, de pH en champú por electrodo de vidrio.

El mensurando pH es una de las variables de interés en la calidad del producto terminado, por lo que la realización de una metodología para la estimación de la incertidumbre de su medida resulta de gran importancia; en la identificación de las causas potenciales que tienen efecto sobre los “resultados de la medición de pH sin calidad cuantitativa”, se realizó una tormenta de ideas, consultando para ello al equipo de analistas de calidad como líderes de los procesos y los métodos analíticos.

El diseño y la elaboración del anexo D facilita la organización de estas causas tanto por las 6 M´s (mediciones, medio ambiente, maquinaria, mano de obra, método, materiales) y sus niveles, como por su naturaleza en tipo A y B de acuerdo a la subcláusula 4.1.3 de la NVC 3631:2000 y la información detallada en el diagrama de Ishikawa para el proceso de resultados de la medición de pH sin calidad cuantitativa (figura 5). La revisión y la exploración de todas las causas posibles, la identificación de cuáles de ellas provienen o no de una medición directa, da como resultado el cuadro 47 en la que se indican las causas ya clasificadas en tipo A y B sobre la medición de pH.

Las mediciones sobre pH resultaron en una clasificación tipo A, por ser observaciones repetidas leídas directamente del pHmetro. La inexperiencia en el manejo adecuado del equipo, esto es, desde su instalación hasta el mantenimiento y la limpieza de sus partes y componentes podría incidir durante las mediciones de pH en champú. El electrolito de referencia 3 mol/L KCl es de uso obligatorio y no puede ser sustituido, de acuerdo a las especificaciones por el equipo InLab@Routine Pro ISM; por otra parte, la

remoción de restos de champú en el cuerpo del electrodo puede incidir entre una y la siguiente lectura de pH para distintas muestras de champú. El procedimiento estandariza las actividades para las mediciones de pH, pero cada analista posee sus propias habilidades en la ejecución del mismo, y el certificado de calibración del pHmetro (anexo C1) indica las incertidumbres asignadas para cada una de las soluciones patrones empleadas (pH 7 y pH 10); soportan información contribuyente a la incertidumbre tipo B para el mensurando pH. Tanto el champú como las soluciones patrones son sustancias químicas que presentan fecha de expiración, por lo que su uso debe realizarse dentro de su vida útil, además, las soluciones patrones son susceptibles de contaminación, si el analista no sigue las precauciones de limpieza del cuerpo del electrodo entre una verificación del equipo y otra con el uso de dichas soluciones; por lo que han sido clasificados estos factores como tipo B. Las condiciones de almacenamiento del champú, se suponen en un medio adecuado de presión, temperatura y humedad; también clasificadas en causas tipo B; de forma similar, el mantenimiento adecuado del equipo en pro de una mayor vida útil puede incidir en un buen funcionamiento del pHmetro, y cuyas calibraciones permitirán indicaciones de medida con el valor de magnitud "real" de pH que se ha de medir.

Se recopilaron el certificado, el procedimiento de operación estandarizado y el "registro de análisis de champú", destacando y considerando que los supuestos están debidamente comprobados (experimento adecuadamente diseñado, método validado, proceso en control estadístico, observaciones validadas).

De forma análoga a lo realizado en el objetivo 2 del mensurando siloxanos totales se hicieron las estimaciones tipo A, para lo cual se obtuvo el

cuadro 47 de acuerdo al anexo E1 y diseñada para la recolección de la información en la evaluación de la incertidumbre estándar tipo A, siguiendo lo señalado en las subcláusulas 4.2.1 al 4.2.6 de la NVC 3631:2000, de manera sustentar el promedio de las observaciones experimentales, desviación estándar, coeficiente de variación, e incertidumbre estándar tipo A. En el cálculo de la incertidumbre estándar tipo B, y de manera similar a lo realizado en el objetivo 3 del mensurando siloxanos totales, se hicieron las estimaciones tipo B para lo cual se obtuvo el cuadro 49, de acuerdo al anexo E2 y diseñada para la recolección de la información en la evaluación de la incertidumbre estándar tipo B siguiendo lo señalado en las subcláusulas 4.3.1 al 4.3.9 de la NVC 3631:2000, de manera respaldar las incertidumbres tipo B recuperadas según las incertidumbres indicadas por la resolución digital, el certificado de calibración y la etiqueta de fabricante en las soluciones patrones.

La documentación de la metodología en la estimación de las incertidumbres A y B, e incertidumbres combinada y expandida de pH resulta importante porque queda registro de la ruta de cálculo de forma estandarizada; destacando la importancia de la identificación de las causas, la colección de las observaciones, la clasificación en tipo A o B según estas causas sean tratadas estadísticamente o por otros medios no estadísticos, y de la cual esta estandarización es en sí misma una gran actividad, tal como se muestra en la figura 6.

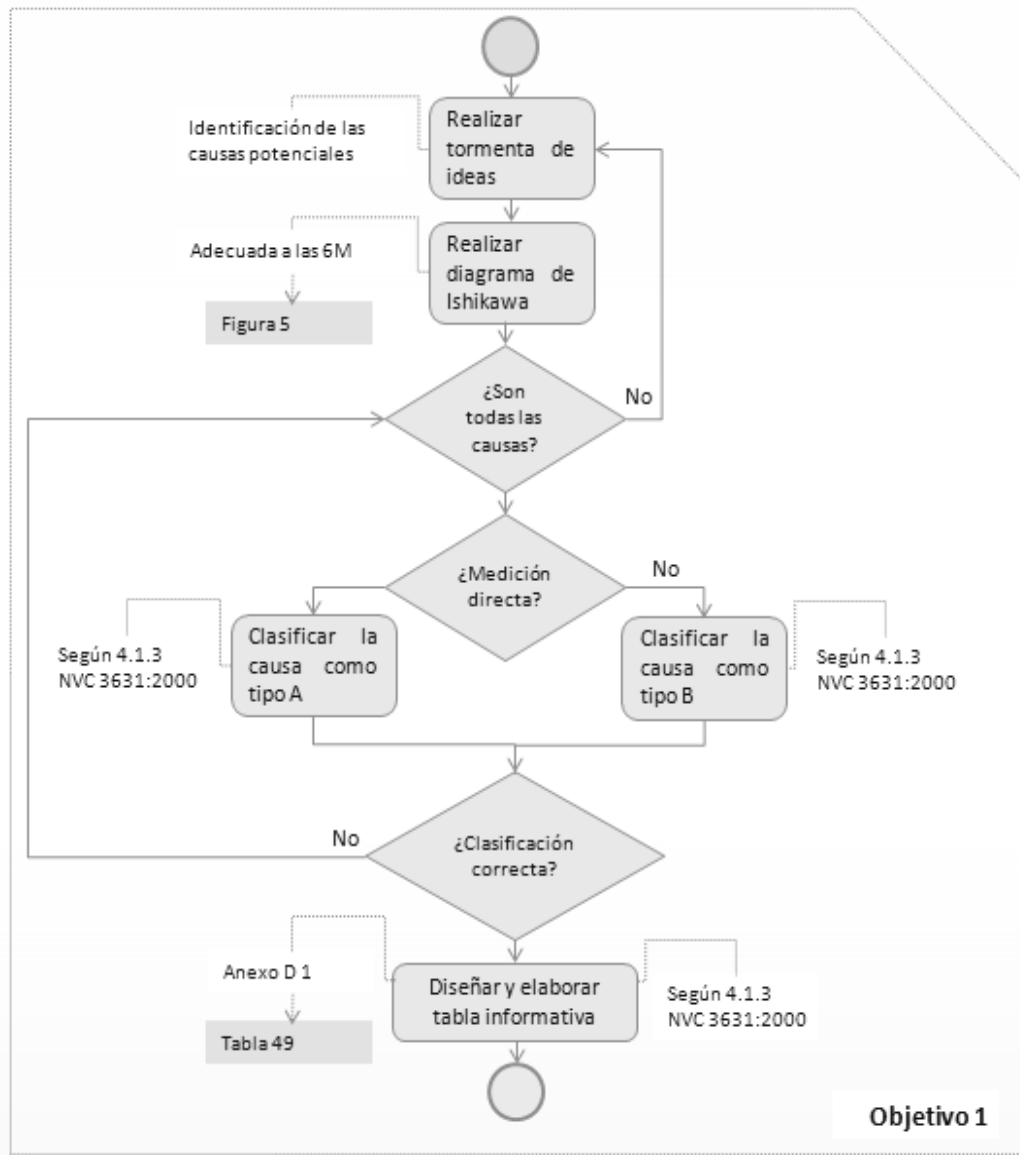


Figura 6. Metodología para la determinación de la incertidumbre de medida de pH. Fuente: propia, 2015.

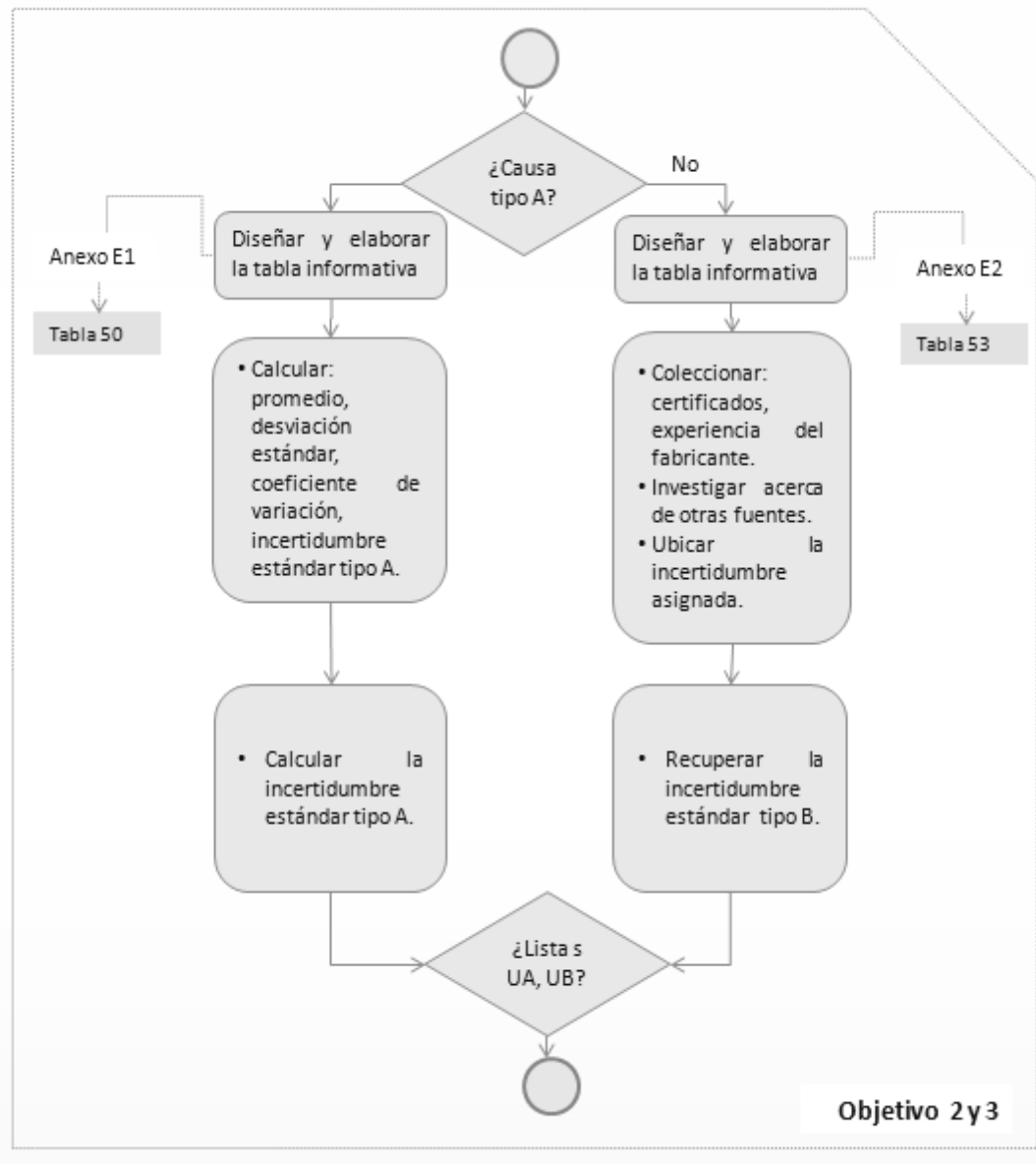


Figura 6. Metodología para la determinación de la incertidumbre de medida de pH (continuación). Fuente: propia, 2015.

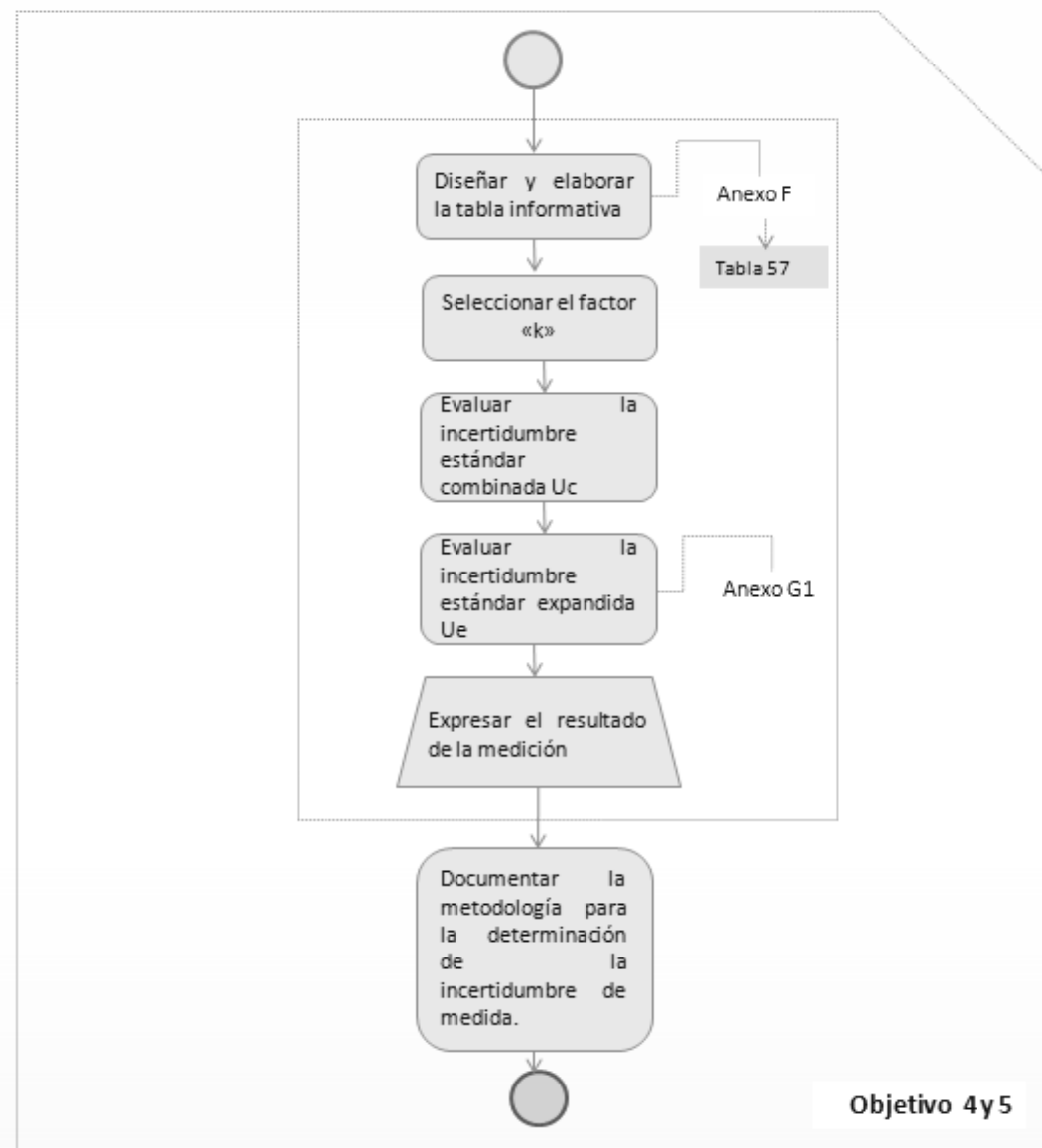


Figura 6. Metodología para la determinación de la incertidumbre de medida de pH (continuación). Fuente: propia, 2015.

MENSURANDO 3: TENSIOACTIVOS ANIÓNICOS EN CHAMPÚ POR TITULACIÓN REDOX

Objetivo 1: Identificar y clasificar las contribuciones a la incertidumbre en el proceso de medición de surfactantes aniónicos, por titulación redox.

La titulación potenciométrica se utiliza para conocer la concentración de la solución a estudiar a partir de los estándares de concentración conocida (soluciones estándares de lauril sulfato de sodio 0,04 N y de hiamina 0,04 N) y sobre las variaciones de la fuerza electromotriz inducida entre el electrodo indicador y el electrodo de referencia, hasta la detección y/o valoración de las cantidades químicamente equivalentes. En el cuadro 57 se menciona el equipo utilizado para la realización del método de ensayo analítico de surfactantes aniónicos por potenciometría, y en el cuadro 58 se indican los reactivos y las soluciones empleadas en dicho método.

Cuadro 57. Equipos, componentes e instrumentos utilizados para el método de ensayo analítico de surfactantes aniónicos por potenciometría.

Equipos, componentes e instrumentos	Tipo sugerido (o equivalente)
Titulador	Unidad de dosificación, soporte de botellas, botella de reactivo.

Fuente: propia, 2015.

Cuadro 58. Reactivos y soluciones utilizados para el método de ensayo analítico de surfactantes aniónicos por potenciometría.

Reactivos y soluciones	Pureza y fuente (o equivalente)
Lauril sulfato de sodio	Peso molecular: 288,38
Hiamina	Peso molecular: 448,1
Agua desionizada	-

Fuente: propia, 2015.

Procedimiento para la determinación de surfactantes aniónicos en champú

— Preparación del equipo

Electrodo de surfactante: antes de usar el electrodo de tensioactivo, se debe tener cuidado de remojar la punta en lauril sulfato de sodio 0,0001 N (al preparar una dilución de 0,5 mL de la solución estándar de lauril sulfato de sodio 0,04 N en 200 mL de agua destilada) durante 10 minutos antes de cada análisis. Se recomienda usar una solución nueva cada día, y desechar la solución madre si se enturbia.

Preparación de las soluciones estándares

- Solución estándar de lauril sulfato de sodio 0,04 N (estable por 6 meses)
 1. Pese $11,5400 \pm 0,0100$ g de lauril sulfato de sodio en un beaker de 250 mL.
 2. Disuelva y agite en agua desionizada hasta obtener la disolución completa.
 3. Transfiera la solución a un balón aforado de 1 litro.
 4. Enjuague 4 o 5 veces el beaker para asegurar la transferencia completa.
 5. Complete el volumen con agua desionizada.
 6. Agite la solución durante 5 minutos.
- Solución de hiamina 0,04 N (estable por 6 meses)

1. Pese $17,9200 \pm 0,01$ g de hiamina (peso molecular 448,1) en un beaker de 250 mL.
 2. Disuelva y agite en agua desionizada hasta obtener la disolución completa.
 3. Transfiera la solución a un balón aforado de 1 litro.
 4. Enjuague 4 o 5 veces el beaker para asegurar la transferencia completa.
 5. Complete el volumen con agua desionizada.
 6. Agite la solución durante 5 minutos.
- Estandarización de la solución de hiamina
 1. Transfiera la solución de hiamina 0,04 N a la bureta 1 del equipo.
 2. Transfiera la solución de lauril sulfato de sodio 0,04 N a la bureta 2 del equipo.
 3. Active el equipo para la automatización de:
 - El enjuague de las buretas con los 500 mL de las respectivas soluciones.
 - La eliminación de las burbujas de aire.
 - La adición de 5,0 mL de solución estándar de lauril sulfato de sodio 0,04 N y 90 mL de agua desionizada en el beaker de titulación.
 - La valoración con la solución de hiamina 0,04 N.
 4. Repita 4 veces el paso anterior:
 - La primera valoración aplica para el acondicionamiento del electrodo (no debe ser utilizado en el cálculo).
 - Las otras tres valoraciones se emplean para promediar la normalidad.

Preparación de las muestras

1. Pese $0,5000 \pm 0,0200$ g de champú en un beaker de valoración.

Colección de datos de la muestra (rutina)

1. Active el equipo para la valoración con la solución de hiamina 0,04 N.
2. Repita por cada muestra.

3. Imprima el reporte final de cada titulación.

— *Cálculos*

- Normalización de la solución de hiamina

$$N_R = \frac{5,0 \times W}{288,38 \times 0,04 \times V}$$

Donde:

N_R : concentración real de la solución de hiamina (N);

5,0: volumen de lauril sulfato de sodio (mL);

W: masa exacta de lauril sulfato de sodio en 1 litro (g);

288,38: peso molecular de lauril sulfato de sodio (g/mol);

0,04: normalidad de la hiamina (N);

V: volumen en el punto de equivalencia (mL);

- Muestra

$$\%SO_3 = \frac{V_H \times 8 \times N_H \times N_R}{M_M}$$

Donde:

$\%SO_3$: porcentaje en peso de sulfonato combinado (% w/w);

V_H : volumen de la hiamina (mL);

8: peso equivalente combinado SO_3 , dividido por 10 (g/eq);

N_H : normalidad teórica de la hiamina (eq/g);

N_R : concentración real de la solución de hiamina (N);

M_M : masa de la muestra (g);

CONTRIBUCIONES A LA INCERTIDUMBRE EN EL PROCESO DE MEDICIÓN DE SURFACTANTES ANIÓNICOS EN CHAMPÚ

La identificación y clasificación de las contribuciones a la incertidumbre en el proceso de medición de surfactantes aniónicos en champú se logró con la aplicación del diagrama de causa y efecto mostrado en la figura 7. Se destaca, que la elaboración de dicho diagrama se realizó bajo el interés central de identificar los factores que tienen efecto sobre la calidad del resultado; considerando la información mostrada en el procedimiento de operación estandarizado que se identifica en el cuadro 59, y adicional, el aporte de los analistas de calidad con base a la experiencia y la formación que poseen como líderes en la operación del equipo. La recopilación de la información disponible como fuente de contribución a la incertidumbre se resume en dicho cuadro.

Cuadro 59. Fuentes de contribución a la incertidumbre para el método de ensayo analítico de surfactantes aniónicos por titulación potenciométrica.

Nombre del material	Emisión del documento	Versión
Procedimiento de operación estandarizado (POE) para surfactantes aniónicos por titulación	Restringida	Restringida
Registro de análisis de champú	Restringida	Restringida
Certificado de calibración de balanzas	Restringida	Restringida

Fuente: propia, 2015.

El cuadro 60 presenta las causas potenciales que influyen en la calidad de la medición porcentual de surfactantes aniónicos, las cuales fueron ordenadas según las 6 M's; y seguidamente clasificadas en tipo A o B según su naturaleza, es decir, según si se obtuvieron por medición directa, o bien, si provienen de un procedimiento y/o certificado de calibración de acuerdo a la subcláusula 4.1.3 de la NVC 3631:2000 (ver anexo D).

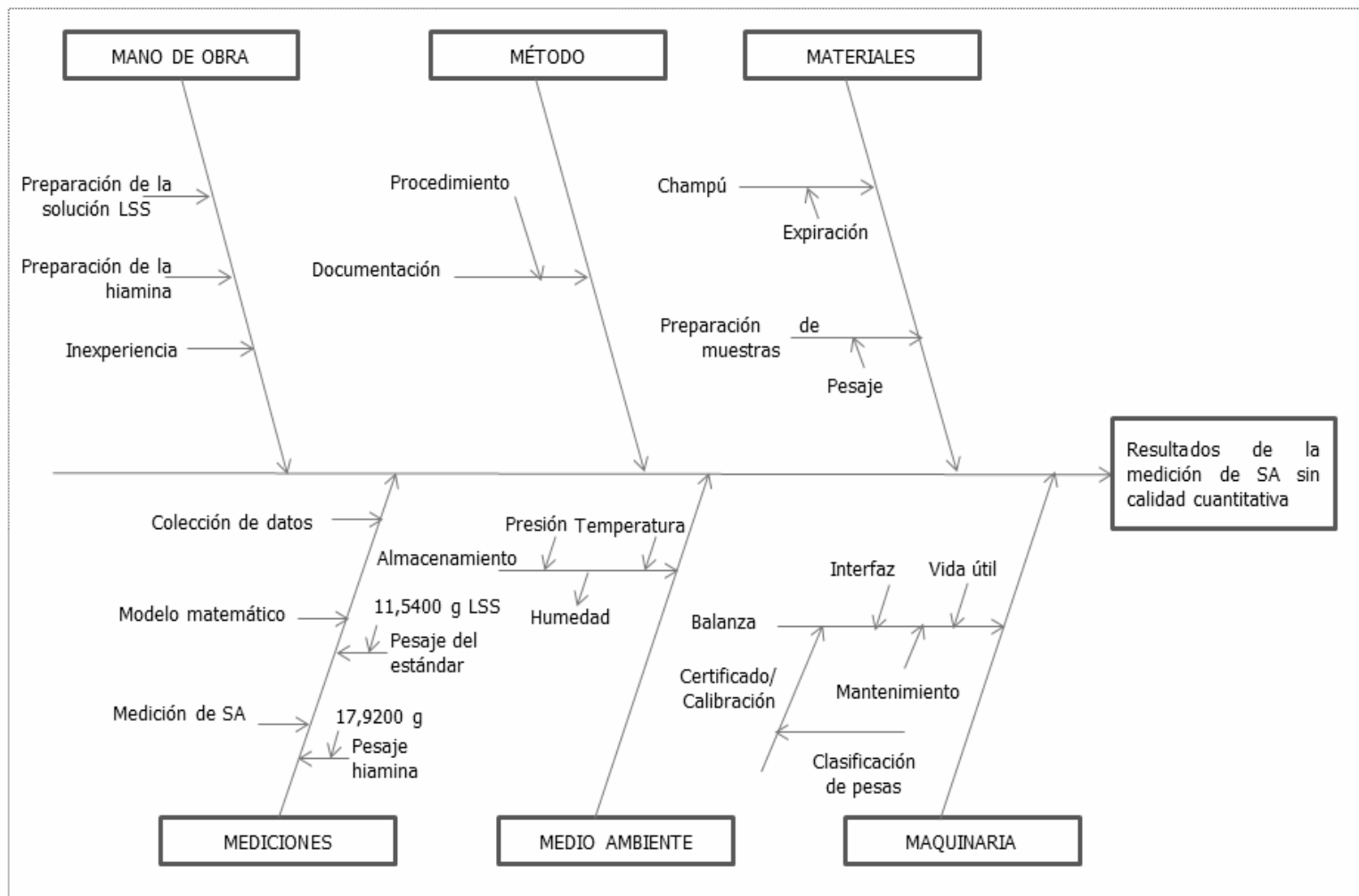


Figura 7. Diagrama de Ishikawa para el proceso de resultados de la medición porcentual de surfactantes aniónicos sin calidad cuantitativa. Fuente: propia, 2015.

Cuadro 60. Posibles causas potenciales en tipos A y B, sobre la medición porcentual de surfactantes aniónicos sin calidad cuantitativa.

6M	Nivel			Tipo de incertidumbre	
	1	2	3	A	B
Mano de obra	Inexperiencia				X
	Preparación de la solución LSS				X
	Preparación de la hiamina				X
Método	Documentación	Procedimiento			X
Materiales	Champú	Expiración			X
	Preparación de muestras	Pesaje			X

Fuente: propia, 2015.

Cuadro 60. Posibles causas potenciales en tipos A y B, sobre la medición porcentual de surfactantes aniónicos sin calidad cuantitativa (continuación).

6M	Nivel			Tipo de incertidumbre	
	1	2	3	A	B
Mediciones	Colección de datos			X	
	Modelo matemático			X	
	Medición de SA			X	
	Pesaje del estándar y de muestra			X	
Medio ambiente	Almacenamiento	Presión, temperatura, humedad			X
Maquinaria	Balanza	Interfaz, vida útil, calibración, mantenimiento	Clasificación de pesas		X

Fuente: propia, 2015.

Objetivo 2: Evaluar la incertidumbre estándar tipo A, para surfactantes aniónicos en champú por titulación redox.

Previo a la evaluación de la incertidumbre estándar tipo A se destaca y considera que los contemplados en la subcláusula 3.4.2 de la NVC 3631:2000 fueron debidamente comprobados durante las pruebas de validación champú, es decir, se considera que las observaciones fueron obtenidas bajo un experimento adecuadamente diseñado, con proceso y mediciones en control estadístico, método y observaciones validadas (ver anexo A3: pruebas de validación en champú para surfactantes aniónicos).

Modelo matemático

— *Incertidumbre por el modelo matemático*

La cantidad porcentual de surfactantes aniónicos se calcula mediante la ecuación:

$$\%SO_3 = \frac{V_H \times p \times N_H \times N_R}{M_M}$$

Tal que:

%SO₃: porcentaje en peso de sulfonato combinado (% w/w);

V_H: volumen de la hiamina (mL);

p: peso equivalente combinado SO₃, dividido por 10 (g/eq) =8;

N_H: normalidad teórica de la hiamina (eq/g)=0,04;

N_R: concentración real de la solución de hiamina (N);

M_M: masa de la muestra (g);

En el cuadro 61 se muestran los valores de volumen de la hiamina (V_H), normalidad real de la solución de hiamina (N_R), masa de la muestra

(M_M) empleados en el cálculo del porcentaje de surfactantes aniónicos (%SA) y respaldados por las pruebas de validación en champú (ver anexo A3).

Cuadro 61. Valores de volumen, concentración y masa empleados en el cálculo del porcentaje de surfactantes aniónicos.

N°	V_H (mL)	N_R (eq/L)	M_M (g)
1	5,3015	0,9435	0,5020
2	5,3300	0,9385	0,5005
3	5,2997	0,9438	0,5012
4	5,3103	0,9420	0,5017
5	5,2900	0,9456	0,5000
6	5,2458	0,9535	0,4997
7	5,2838	0,9467	0,4996
8	5,2920	0,9452	0,4992
9	5,2849	0,9465	0,4990
10	5,3225	0,9398	0,5029
11	5,3348	0,9376	0,4998
12	5,3144	0,9412	0,4995
13	5,3245	0,9394	0,4990

Fuente: propia, 2015.

De acuerdo a las ecuaciones mostradas en el cuadro 62 (desde 62.2 hasta 62.7), donde se muestran los cálculos y las determinaciones para el mensurando surfactantes aniónicos, esto es, el promedio de las n observaciones, la varianza experimental, la desviación estándar, la estimación

combinada o ponderada de la varianza que caracteriza a la medición, la existencia de curvas o de otras formas de calibración, los grados de libertad; que se documentan en las evaluaciones de las componentes de la incertidumbre tipo A.

Cuadro 62. Información recolectada para la determinación de la incertidumbre estándar tipo A, sobre la medición porcentual de surfactantes aniónicos sin calidad cuantitativa.

Mensurando de interés: surfactantes aniónicos Unidad física [% SA] Producto terminado: champú Equipo: <u>Autotitulado Metrohm</u> Especificaciones: [mín.: <u>3,00</u> ; máx.: <u>3,60</u>] (%)	Indique el documento utilizado: certificado de análisis: N ° de análisis: <u>P13291</u> Lote: <u>3227A6621Z</u>
---	---

n_i	Lectura (y_i)	$(y_i - \bar{y})$	$(y_i - \bar{y})^2$
1	3,1886	-0,0107	0,0001
2
13	3,2077	0,0084	0,0001

$n-1 = 12$.1	Promedio $\bar{y} = \frac{\sum_i^n y_i}{n} = 3,20$.2	Suma $\sum_1^n (y_i - \bar{y})^2 = 0,0008$.3
---------------	---	---

Varianza experimental	Desviación estándar	Coficiente de variación	Incertidumbre estándar
$s^2(y_i) = \frac{1}{n-1} \sum_1^n (y_i - \bar{y})^2$	$s(y_i) = \sqrt{s^2(y_i)}$	$CV = \left(\frac{s}{\bar{y}}\right) \times 100\%$	$U_s = \frac{s}{\sqrt{n}}$
0,0001 .4	0,0080 .5	0,25 .6	0,0022 .7

Existencia de curvas o de otras formas de calibración	.8 $\%SO_3 = \frac{V_H \times 8 \times N_H \times N_R}{M_M}$	Ecuación de %SO ₃ y los valores de volumen de la hiamina, peso combinado de SO ₃ , normalidad teórica y concentración real de la solución de hiamina, masa de la muestra.
--	---	---

Fuente: propia, 2015.

Ya que la incertidumbre es la raíz de la suma cuadrática de las incertidumbres individuales multiplicadas por los coeficientes de sensibilidad, se tiene como resultado la ecuación:

$$U = \sqrt{\left(\frac{\partial SO_3}{\partial V_H}\right)^2 \cdot u^2_{V_H} + \left(\frac{\partial SO_3}{\partial p}\right)^2 \cdot u^2_p + \left(\frac{\partial SO_3}{\partial N_H}\right)^2 \cdot u^2_{N_H} + \left(\frac{\partial SO_3}{\partial N_R}\right)^2 \cdot u^2_{N_R} + \left(\frac{\partial SO_3}{\partial M_M}\right)^2 \cdot u^2_{M_M}}$$

Tal que:

U : incertidumbre del modelo matemático (%SA).

u_{V_H} : incertidumbre del volumen de la hiamina (mL).

u_p : incertidumbre del peso equivalente combinado SO_3 , dividido por 10 (g/eq).

u_{N_H} : incertidumbre de la normalidad teórica de la hiamina (eq/g).

u_{N_R} : incertidumbre de la concentración real de la solución de hiamina (N).

u_{M_M} : incertidumbre de la masa de la muestra (g).

De acuerdo a lo anterior, la evaluación de los coeficientes de sensibilidad corresponde a la obtención de las ecuaciones por derivadas parciales, resultando en el cuadro 63.

Cuadro 63. Expresiones para el cálculo de los coeficientes de sensibilidad, en la incertidumbre del modelo matemático para el porcentaje de surfactantes aniónicos.

Coeficiente	Ecuación
Volumen de la hiamina (mL)	$\frac{\partial \%SO_3}{\partial V_H} = \frac{p \times N_H \times N_R}{M_m}$
Peso equivalente combinado SO_3 , dividido por 10 (g/eq)	$\frac{\partial \%SO_3}{\partial p} = 0$

Fuente: propia, 2015.

Cuadro 63. Expresiones para el cálculo de los coeficientes de sensibilidad, en la incertidumbre del modelo matemático para el porcentaje de surfactantes aniónicos (continuación).

Coeficiente	Ecuación
Normalidad teórica de la hiamina (eq/g)	$\frac{\partial \%SO_3}{\partial N_H} = \frac{V_H \times p \times N_R}{M_M}$
Concentración real de la solución de hiamina (N)	$\frac{\partial \%SO_3}{\partial N_R} = \frac{V_H \times p \times N_H}{M_M}$
Masa de la muestra (g)	$\frac{\partial \%SO_3}{\partial M_M} = -\frac{V_H \times p \times N_H \times N_R}{M_M^2}$

Fuente: propia, 2015.

Para la evaluación confiable de la incertidumbre como parte importante de la medición fue considerada la información indicada en el cuadro 62, cuyos datos provienen del proceso de validación y estandarización del método en la obtención porcentual de surfactantes aniónicos en champú. La evaluación de cada función derivada resulta en el coeficiente de sensibilidad, presentada en el cuadro 64.

Cuadro 64. Valores obtenidos en la evaluación de las expresiones para el cálculo de los coeficientes de sensibilidad, en la incertidumbre del modelo matemático para el porcentaje de surfactantes aniónicos.

N°	$\frac{\partial \%SO_3}{\partial V_H}$	$\frac{\partial \%SO_3}{\partial p}$	$\frac{\partial \%SO_3}{\partial N_H}$	$\frac{\partial \%SO_3}{\partial N_R}$	$\frac{\partial \%SO_3}{\partial M_M}$
1	0,601	0	79,71	3,38	-6,35
2
13	0,602	0	80,19	3,41	-6,43

Fuente: propia, 2015.

Por otro lado, en el cuadro 65 se indican los valores de las incertidumbres calculadas para las diversas variables involucradas, en la medición de surfactantes aniónicos por titulación.

Cuadro 65. Valores e incertidumbres estándares relativas de volumen, concentración y masa empleados en la determinación porcentual de surfactantes aniónicos por titulación.

Variable	Descripción	Valor medido experimental x	Incertidumbre estándar μ	Incertidumbre estándar relativa μ/x
V_H	Volumen de la hiamina (mL)	5,3026	0,0242*	0,005
p	Peso equivalente combinado SO_3 , dividido por 10 (g/eq)	8,0	0,0**	0,0
N_H	Normalidad teórica de la hiamina (eq/g)	0,04	0,0**	0,0046
N_R	Concentración real de la solución de hiamina (N)	0,9433	0,0043*	0,0046
M_m	Masa de la muestra (g)	0,5003	0,0013*	0,0025

Fuente: propia, 2015.

* Desviación estándar de los valores experimentales provenientes de la validación.

** Desviación estándar de una constante es cero.

Esto significa que el valor de la incertidumbre como raíz de la suma cuadrática de las incertidumbres individuales proviene tanto de los coeficientes de sensibilidad, así como de las incertidumbres estándares relativas (MORALES, 2012); al considerarse los datos señalados en los

cuadros 64 y 65 se obtienen los valores de incertidumbres según el modelo matemático que se presenta en el cuadro 66.

Cuadro 66. Valores de incertidumbres según modelo matemático, para la cantidad porcentual de surfactantes aniónicos.

N°	$\left(\frac{\partial SO_3}{\partial V_H}\right)^2 \cdot u^2_{V_H}$	$\left(\frac{\partial SO_3}{\partial p}\right)^2 \cdot u^2_p$	$\left(\frac{\partial SO_3}{\partial N_H}\right)^2 \cdot u^2_{N_H}$	$\left(\frac{\partial SO_3}{\partial N_R}\right)^2 \cdot u^2_{N_R}$	$\left(\frac{\partial SO_3}{\partial M_M}\right)^2 \cdot u^2_{M_M}$	U_i
1	7,5427E-06	0	0	2,3976E-04	2,5354E-04	0,0224
2
13	7,5678E-06	0	0	2,4476E-04	2,5969E-04	0,0226

Fuente: propia, 2015.

Se extrae la raíz a la suma de las componentes obteniéndose un valor U por cada conjunto de dato experimental, seleccionando el valor máximo de la última columna del cuadro anterior bajo el criterio Wald, discutido previamente en el objetivo 2 para el mensurando de siloxanos totales; por lo que la estimación de la contribución del modelo matemático a la incertidumbre tipo A para la cantidad porcentual de surfactantes aniónicos se indica en el siguiente cuadro 67.

Cuadro 67. Contribución del modelo matemático a la incertidumbre tipo A, para la cantidad porcentual de surfactantes aniónicos.

Modelo matemático
U (%SA)
0,02

Fuente: propia, 2015.

De manera que la contribución por las observaciones experimentales y el modelo matemático se presenta en el cuadro 68, como las fuentes de incertidumbre en la evaluación tipo A.

Cuadro 68. Contribuciones a la incertidumbre tipo A para el método de surfactantes aniónicos.

Fuente	U_A (%SA)
Observaciones experimentales	0,0022 (ver cuadro 60)
Modelo matemático	0,02 (ver cuadro 65)

Fuente: propia, 2015.

En la obtención de la incertidumbre estándar tipo A, se suman las varianzas de las fuentes indicadas en el cuadro 68 y posteriormente se obtiene la raíz, resultando en la incertidumbre indicada en el cuadro 69.

Cuadro 69. Fuentes de variación y estimación de la incertidumbre tipo A para el mensurando de surfactantes aniónicos.

Fuente	U_A (%SA)
Observaciones experimentales	0,02
Modelo matemático	

Fuente: propia, 2015.

Objetivo 3: Evaluar la incertidumbre estándar tipo B, para surfactantes aniónicos en champú por titulación redox.

La balanza 1 se emplea en el proceso de obtención del porcentaje de surfactantes aniónicos, por lo que los valores de incertidumbre asignados e indicados en el certificado de calibración se estiman y muestran con anterioridad (ver cuadro 25).

Incertidumbre por la preparación de las soluciones estándares

En la preparación de las soluciones estándares se emplean los siguientes equipos y materiales contribuyentes a la incertidumbre:

1. Balanza analítica 1 (resolución: 0,0001 g; incertidumbre: 0,0012 g).
2. Balón aforado de 1 L (tolerancia: 0,800 mL).

Según el método de ensayo para surfactantes aniónicos, se emplean las siguientes cantidades tanto en masa como en volumen en la preparación de las soluciones estándares, de acuerdo al cuadro 70.

Cuadro 70. Masas y volúmenes empleados en la preparación de las soluciones estándares.

Solución estándar	Masa (g)	Volumen (mL)
LSS 0,04 N	11,5400	1000
Hiamina	17,9200	1000

Fuente: propia, 2015.

El material volumétrico empleado en la preparación de las soluciones son fuentes de contribución a la incertidumbre igualmente importante, por lo que en el cuadro 71 se indica la clase del material de vidrio, la capacidad y tolerancia que le son características, en la preparación de ambas soluciones.

Cuadro 71. Capacidades y tolerancias de los materiales de vidrio empleadas en la preparación de las soluciones estándares.

Uso	Material de vidrio	Marca	Capacidad (mL)	Tolerancia (mL)
Preparación del estándar LSS 0,04 N	Balón aforado (clase B)	LMS Germany	1000	0,800
Preparación del estándar hiamina 0,04 N	Balón aforado (clase B)	LMS Germany	1000	0,800

Fuente: propia, 2015.

Es por esto que se emplea la siguiente ecuación para la esta estimación de la incertidumbre:

$$U_{E_{LSS,H}} = \sqrt{\left(\frac{\Delta B_1}{B_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V}{V}\right)^2}$$

Sustituyendo en la ecuación anterior los valores de la masa y el volumen del cuadro anterior, así como la incertidumbre y la tolerancia indicadas, se obtiene la estimación de la incertidumbre de cada solución estándar, indicada en el cuadro 72.

Cuadro 72. Estimación de la incertidumbre de las soluciones estándares.

Solución estándar	U_B (%SA)
LSS 0,04 N	0,08
Hiamina 0,04 N	0,08

Fuente: propia, 2015.

Incertidumbre por la preparación de la muestra

La preparación de la muestra consiste en el pesaje de champú, empleándose para ello la balanza analítica 1. Según el procedimiento de operación estandarizado se mide teóricamente la cantidad de 0,5000 g de champú, resultando su incertidumbre en la estimación que proporciona dicha balanza:

$$U_m = \sqrt{\left(\frac{\Delta B_1}{B_1}\right)^2}$$

De acuerdo a la ecuación anterior, en el cuadro 73 se presenta la estimación de la incertidumbre por el pesaje de la masa de champú.

Cuadro 73. Estimación de la incertidumbre por el pesaje de la masa de champú.

Muestra	U (%SA)
Champú	0,24

Fuente: propia, 2015.

Una vez conocidas las contribuciones por las preparaciones de los estándares y de la muestra de champú, se dice que estas son fuentes de incertidumbres que en tipo B aportan de acuerdo a la siguiente ecuación, cuyo resultado se indica en el cuadro 74.

$$U_B = \sqrt{E_{LSS}^2 + E_H^2 + m^2} \quad U_B = \sqrt{0,08^2 + 0,08^2 + 0,24^2}$$

Cuadro 74. Fuentes de variación y sus contribuciones a la incertidumbre tipo B en la estimación de surfactantes aniónicos.

Fuente	U_B (%SA)
Estándar LSS 0,04 N (ver cuadro70)	0,27
Estándar hiamina 0,04 N (ver cuadro70)	
Pesaje - muestra de champú (ver cuadro71)	

Fuente: propia, 2015.

Objetivo 4: *Evaluar la incertidumbre estándar combinada y expandida, para surfactantes aniónicos en champú por titulación redox.*

Por lo cual, y finalmente, se muestra la información resumida de las contribuciones a la incertidumbre por concepto del modelo matemático, soluciones estándares, pesaje de la muestra. Combinando adecuadamente las

varianzas de las contribuciones señaladas anteriormente, se consigue una varianza única correspondiente al proceso de obtención de surfactantes aniónicos en champú; y si posteriormente se extrae la raíz, entonces se obtiene la incertidumbre combinada, tal como se muestra a continuación:

$$U_{C\%SA} = \sqrt{U_{A\%SA}^2 + U_{B\%SA}^2}$$

Tal que:

$U_{\%SA}^2$: Varianza para el mensurando de surfactantes aniónicos porcentuales en champú por titulación redox;

$U_{\%SA A}^2$: Varianza por contribución tipo A;

$U_{\%SA B}^2$: Varianza por contribución tipo B;

En el cuadro 75, se muestra la estimación de la incertidumbre combinada en la determinación de surfactantes aniónicos, una vez que se sustituye los valores de incertidumbres tipos A y B, para dicho método:

$$U_{C\%SA} = \sqrt{0,02^2 + 0,27^2}$$

Cuadro 75. Estimación de la incertidumbre estándar combinada en la determinación de surfactantes aniónicos.

Tipo	Fuente	U (%SA)	U _c (%SA)
A	Observaciones experimentales (ver cuadro60)	0,02	0,27
	Modelo matemático (ver cuadro65)		
B	Estándar LSS 0,04 N (ver cuadro70)	0,27	
	Estándar hiamina 0,04 N (ver cuadro70)		
	Pesaje - muestra de champú (ver cuadro71)		

Fuente: propia, 2015.

En el cuadro 76, se indica finalmente el resultado de la medición expresada en la incertidumbre estándar combinada, para el método en estudio.

Cuadro 76. Resultado de la medición expresada en la incertidumbre estándar combinada para surfactantes aniónicos.

\bar{y}	$Y = \bar{y} \pm U_c$
3,20	(3,20 \pm 0,27) % SA

Fuente: propia, 2015.

Posteriormente, y en el cuadro 77, se aplicaron los criterios establecidos en el punto 6.2 de la NVC 3631:2000 para obtener la incertidumbre estándar expandida, al multiplicar el factor de cobertura k por la incertidumbre estándar combinada $U_c(y)$, obteniéndose $U_e = kU_c(y)$; sobre la cual se expresa el resultado de la medición en la forma $Y = y \pm U_e$ a los niveles de confianza indicados en dicho cuadro.

Cuadro 77. Estimación de la incertidumbre expandida a niveles de confianza en la determinación de surfactantes aniónicos.

Nivel de confianza (%)	k	$Y = y \pm U_e$ (%ST)
90,00	1,56	3,20 \pm 0,42
95,00	1,96	3,20 \pm 0,52
95,45	2,00	3,20 \pm 0,53
99,00	2,58	3,20 \pm 0,69

Fuente: propia, 2015.

Se evalúa porcentualmente la incertidumbre estándar expandida relativa a la media del mensurando surfactantes aniónicos, para tener medida del grado de dispersión de sus datos, tal como se indica en el cuadro 78.

Cuadro 78. Evaluación porcentual de la incertidumbre estándar expandida relativa a la media del mensurando surfactantes aniónicos.

Mensurando	\bar{y}	U_e (%SA)	$\left(\frac{U_e _{k=1,96}}{\bar{y}} \right) \times 100\%$
%SA	3,20	0,52	16,25

Fuente: propia, 2015.

Objetivo 5: Documentar la metodología para la determinación de la incertidumbre de medida, de surfactantes aniónicos en champú por titulación redox.

El mensurando surfactantes aniónicos es la tercera variable de interés en la caracterización del producto terminado, por lo que la estandarización de las actividades en su determinación y estimación de la incertidumbre resulta de igual forma importante. Análogamente al análisis realizado para los mensurandos siloxanos totales porcentual y pH, se identificaron las posibles causas que inciden en la calidad de dicha variable, identificación que fue posible luego de una tormenta de ideas y la realización posterior del diagrama de Ishikawa, tal como se muestra en la figura 7.

La clasificación de estas causas o factores corresponde según las 6 M's (mediciones, medio ambiente, maquinaria, mano de obra, método, materiales) y sus niveles, así como por su naturaleza en tipo A y B de acuerdo a la subcláusula 4.1.3 de la NVC 3631:2000; indicado así en el cuadro 58. La inexperiencia de los analistas en el manejo adecuado del

equipo, esto es, desde su instalación hasta el mantenimiento y la limpieza de sus partes y componentes podría incidir durante las mediciones de surfactantes aniónicos en champú. La preparación de las soluciones de lauril sulfato de sodio y de hiamina se encuentran estandarizadas, pero la ejecución de dicho procedimiento realizado por el analista puede ser fuente de contribución a la incertidumbre, por lo que toda documentación o procedimiento, que soporte información útil a la incertidumbre debe estar adecuado y debidamente actualizado, por lo estas causas han sido clasificadas como tipo B. El champú es una sustancia química que presenta fecha de expiración por lo que debe usarse dentro de su vida útil, sus condiciones de almacenamiento se suponen en un medio adecuado de presión, temperatura y humedad.

La colección de datos se basa en la prueba de champú para el mensurando surfactantes aniónicos y se contempla en el anexo A3, observaciones que validan que dicha variable se encuentra dentro de las especificaciones; en el cuadro 62 (62.2 al 62.7) se muestra el cálculo el promedio de las observaciones experimentales, varianza experimental, desviación estándar, coeficiente de variación e incertidumbre estándar tipo A siguiendo lo señalado en las subcláusulas 4.2.1 al 4.2.6 de la NVC 3631:2000.

El modelo matemático también como fuente de contribución a la incertidumbre, y clasificada como tipo A, fue derivado en su expresión para cada una de las variables influyentes (volumen de la hiamina, peso equivalente de SO_3 , normalidad teórica de la hiamina, concentración real de la hiamina y masa de la muestra) y en la obtención de los coeficientes de sensibilidad, cuyas ecuaciones se indican en el cuadro 62. Del pesaje de la muestra, del estándar y la hiamina por medio del uso de la balanza 1, se tiene única observación para cada una de estas variables; por lo que se ha

tomado en cuenta la incertidumbre tipo B que proporciona la balanza, previamente obtenida y mostrada en el cuadro 25 (se muestra la incertidumbre estándar recuperada para la balanza 1). Por otra parte, el mantenimiento adecuado del equipo en pro de una mayor vida útil puede incidir en un buen funcionamiento del autotitulado, por lo que estas causas han sido clasificadas como tipo B. En la figura 8, se detalla la metodología para la determinación de la incertidumbre de medida de %SA estandarizada y documentada, desde la estimación de las incertidumbres estándar tipo A y B hasta las incertidumbres estándar combinada y expandida, como parte de cumplimiento a este importante objetivo; destacando la importancia de la identificación y la clasificación de las causas, la colección de las observaciones, y la importancia de la expresión del resultado de la medición.

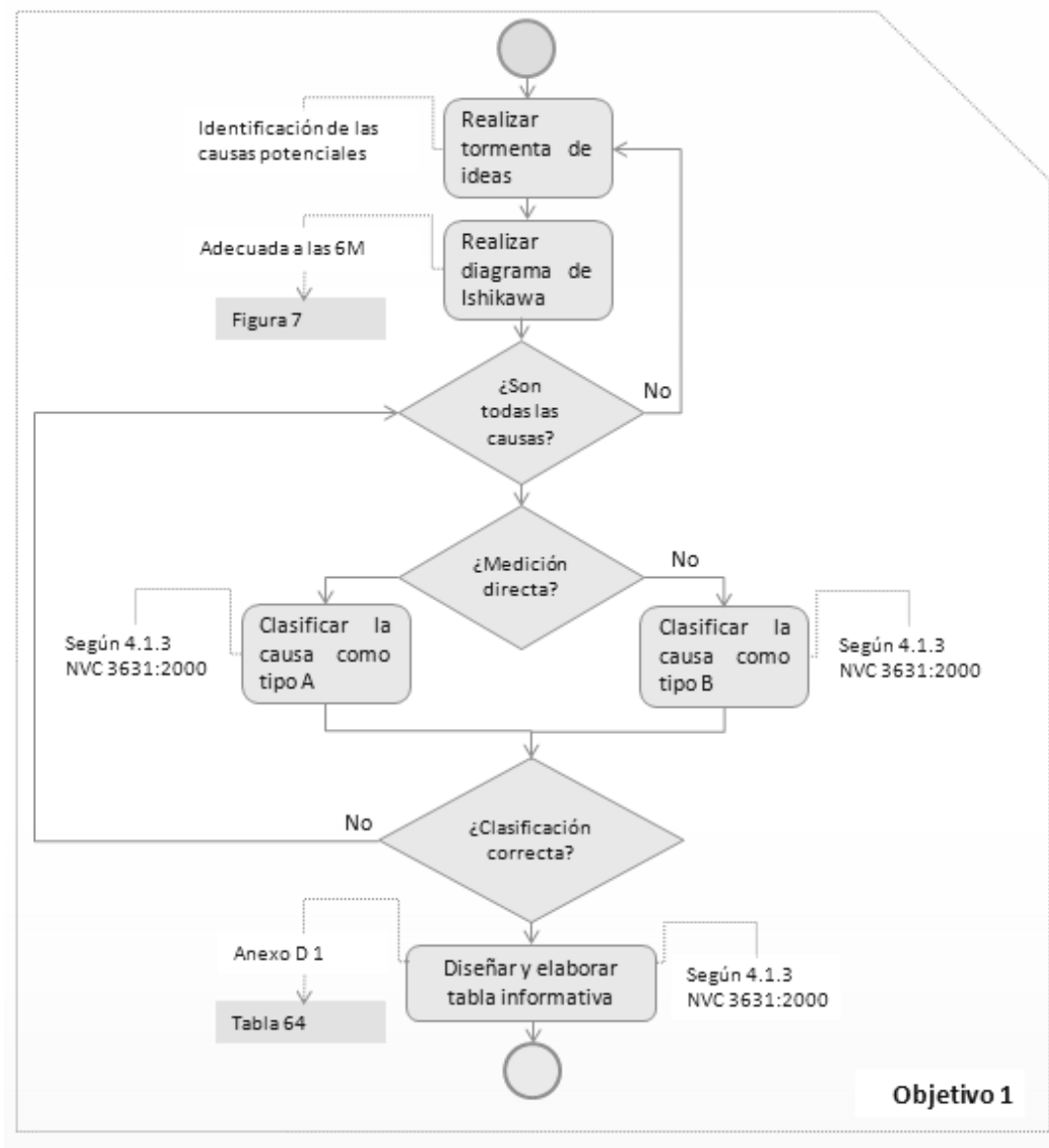


Figura 8. Metodología para la determinación de la incertidumbre de medida porcentual de surfactantes aniónicos. Fuente: propia, 2015.

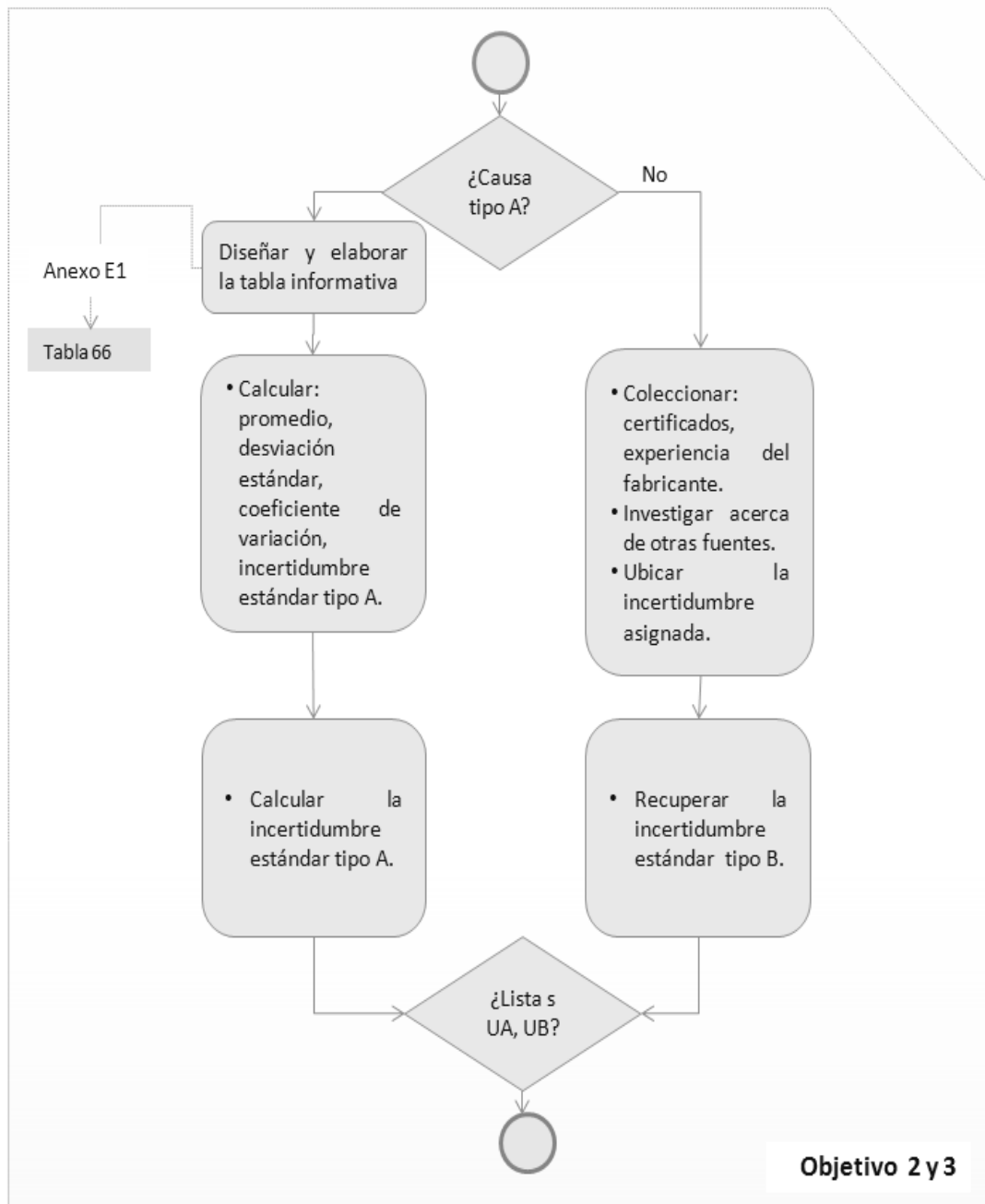


Figura 8. Metodología para la determinación de la incertidumbre de medida porcentual de surfactantes aniónicos (continuación). Fuente: propia, 2015.

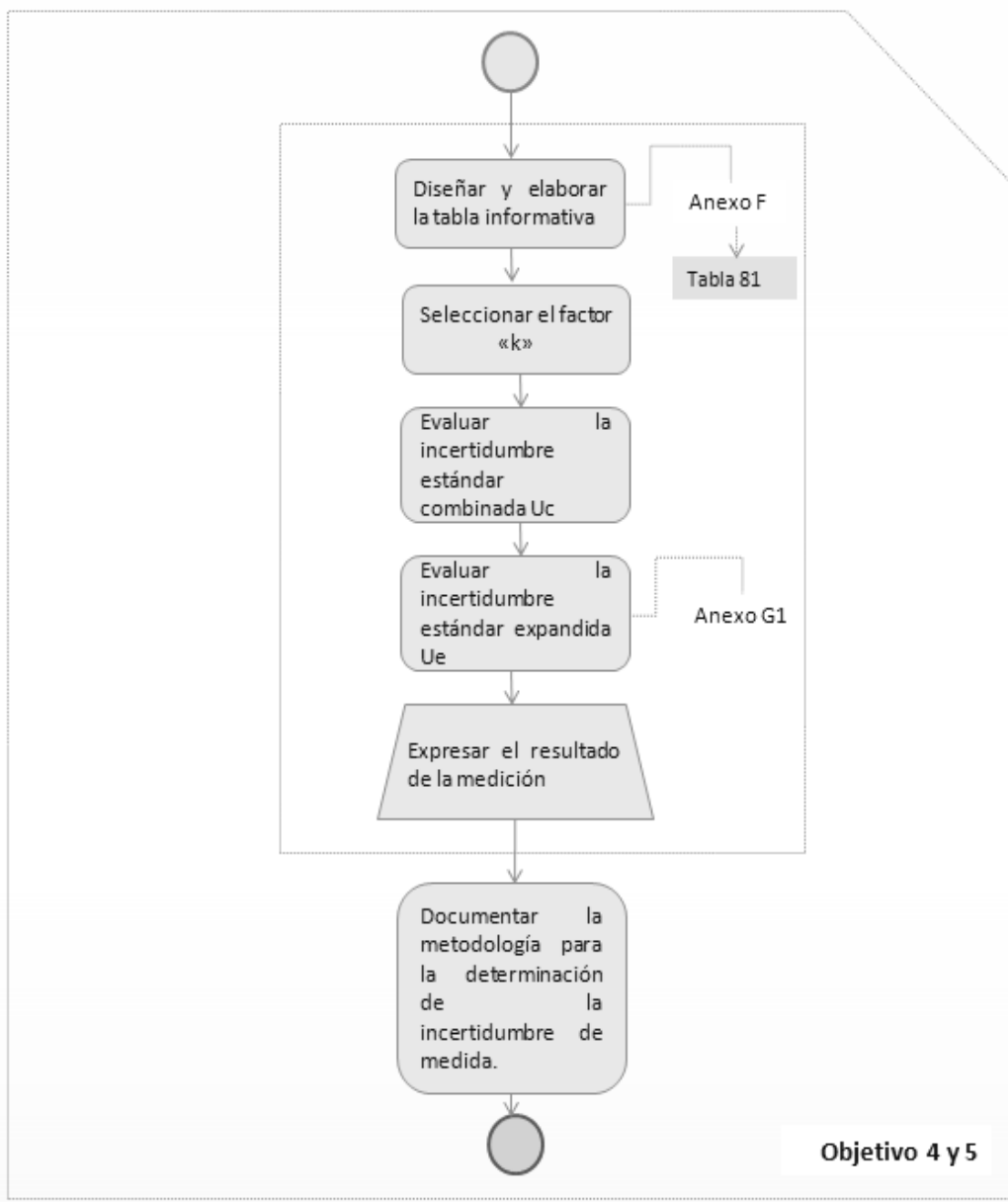


Figura 8. Metodología para la determinación de la incertidumbre de medida porcentual de surfactantes aniónicos (continuación). Fuente: propia, 2015.

Finalmente en el cuadro 79, y una vez realizada la estimación de la incertidumbre de medida en cada uno de los métodos de ensayo, se tiene el siguiente resumen general como informe de las incertidumbres estándar

combinada y expandida, a los grados de credibilidad indicados en el mencionado cuadro.

Cuadro 79. Resumen general de las incertidumbres estándar combinada y expandida, por método.

Método	U _c	Media	U _e			
			90,00	95,00	95,45	99,00
			k=1,56	k=1,96	k=2,00	k=2,58
Siloxanos totales (%)	0,07	1,78	0,11	0,14	0,14	0,18
pH (pH)	0,13	7,32	0,21	0,26	0,27	0,35
Surfactantes aniónicos (%)	0,27	3,20	0,42	0,52	0,53	0,69

Fuente: propia, 2015.

En el cuadro 80 se resume las evaluaciones realizadas de las incertidumbres estándares expandidas por mensurando, de manera comprender la dispersión de los datos en cada mensurando.

Cuadro 80. Resumen general de la evaluación porcentual de la incertidumbre estándar expandida relativa a la media por mensurando.

Mensurando	$\left(\frac{U_e _{k=1,96}}{y} \right) \times 100\%$
%ST (ver cuadro42)	7,87
pH (ver cuadro56)	3,55
%SA (ver cuadro78)	16,25

Fuente: propia, 2015.

Esto quiere decir que el método fisicoquímico con menor variabilidad en sus datos corresponde al mensurando pH, seguido por siloxanos totales y finalmente surfactantes aniónicos. Es deseable la menor variabilidad posible en los datos como sucede con el mensurando pH, en contraste con la mayor dispersión que se indica para surfactantes aniónicos por el posible impacto económico de éste como agente limpiante empleado en la formulación de champú, el cual debe ser cuantificado por respectivas aprobaciones de la autoridad sanitaria correspondiente según la NVC 2008:1997.

La evidente dispersión en surfactantes aniónicos se debe a la preparación de las soluciones estándares y el pesaje de la muestra, y esto se reduce al uso de las balanzas analíticas. La variabilidad de los datos por el mensurando siloxanos, se tiene que el material volumétrico empleado debe ser clase tipo A y la capacidad para medir las alícuotas debe garantizar su uso de manera que la medición se efectúe por una sola vez. Finalmente por pH y siendo el método más sencillo de los estudiados, debe considerarse su modelo matemático y realizarse la verificación del pHmetro a tres puntos (uso de los tres patrones estándares en el proceso de verificación) para mejorar la estimación de su incertidumbre expandida.

CONCLUSIONES

En la identificación y clasificación de las contribuciones a la incertidumbre en el proceso de medición del mensurando de interés destacaron las observaciones experimentales, los modelos matemáticos y la construcción de las curvas de calibración como bases de contribución a la incertidumbre tipo A, por otro lado, las mediciones volumétricas y los pesajes mediante el empleo del material volumétrico (por la tolerancia y la clase) y de las balanzas analíticas (por sus interfaces e información en certificados de calibración), al igual que el uso del pHmetro como instrumento de medición (por su interfaz e información en certificados de calibración) son fuentes claves de aporte a la incertidumbre tipo B.

Las observaciones experimentales y la forma cómo se colectan inciden en la esperanza matemática y en las varianzas, por ende en la estimación de la incertidumbre estándar tipo A; adicionalmente el modelo matemático y el planteamiento de la función de la incertidumbre son aportes claves a dicha incertidumbre. La preparación de las soluciones patrones, los estándares empleados, la muestra y el uso de los equipos durante las mediciones afectan las evaluaciones de la incertidumbre tipo B, así como las resoluciones digitales, los certificados de calibración y las etiquetas del fabricante, la preparación especial de las soluciones patrones para los ajustes de la curva de calibración son fuentes claves de incertidumbre tipo B.

La evaluación de las incertidumbres estándares expandida es menor en la determinación de pH (3,55 %), que en siloxanos totales (7,87 %). La mayor dispersión de datos ocurre en la determinación de surfactantes aniónicos que en los dos primeros mensurandos (16,25 %). El resultado de la medida puede ser actualizado en el futuro y aplicarse mejoras sobre la evaluación de la incertidumbre; con base a la metodología propuesta que puede ser fácilmente aplicada a otros métodos fisicoquímicos.

RECOMENDACIONES

- Señalar que la comunicación de resultados confiables es sinónimo de credibilidad y confianza entre organización – cliente; por lo cual se recomienda capacitar periódicamente al personal técnico en temas relacionados a la metrología.
- Optimizar la metodología mostrada en el presente Trabajo Especial de Grado, para la estimación de la incertidumbre de la medición en la determinación de siloxanos totales, pH y surfactantes aniónicos en productos de higiene personal.
- Revisar de forma exhaustiva las reglas y las normas técnicas internacionales para redondeo de números y su relación con la incertidumbre en métodos fisicoquímicos.
- Realizar una revisión de los procedimientos actuales, y aplicar las modificaciones y actualizaciones que fueran necesarias.
- Recabar información precisa sobre los patrones y estándares empleados en la preparación de soluciones, y verificaciones de los equipos.
- Mantener actualizados y debidamente gestionados las calibraciones de los equipos.
- Incluir en las herramientas de recolección de la información todos los debes de la norma NVC 3631:2000 y actuar sobre las debilidades encontradas.
- Fomentar el desarrollo profesional de los estudiantes de postgrado por medio de charlas y talleres, e inclusive, como caso práctico para la cátedra de metrología, sobre el tema objeto de investigación.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CANAVOS G. (1988). Probabilidad y estadística / Aplicaciones y métodos. Mc Graw Hill / Interamericana de México, S. A de C. V. Primera edición. México. Página: 621.

COVENIN 3631:2000. Fondonorma. Guía para la expresión de la incertidumbre en las mediciones. Páginas: 5, 9, 12-17, 27, 29, 30.

CRUBELLATI *et al* (2009). Aspectos prácticos de la validación e incertidumbre en medidas químicas. Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo (CYTED). Primera edición. Argentina.

DAY Y UNDERWOOD (1986). Química analítica cuantitativa. Quinta edición. México. Páginas: 45-48.

FERNÁNDEZ, F. (2005). Metrología básica. Messen, C. A. Autoedición. Páginas: 53-54.

MEZA *et al* (2009). Metodología aplicada en el cálculo de la incertidumbre de medición. Scientia Et Technica. Volumen XV. Número 42. Agosto. Universidad Tecnológica de Pereira. Colombia. Páginas: 230-231.

MONTGOMERY (2005). Control Estadístico de la Calidad. Editorial Limusa, S. A. Tercera edición. México. Páginas: 181-182.

MORALES *et al* (2012). Metodología para el cálculo de la incertidumbre en la determinación de cobre por espectroscopia de absorción atómica. Avances en Ciencias e Ingeniería. México. Páginas: 143-156.

NAVA Y LÓPEZ (2012). Guía técnica de trazabilidad metrológica e incertidumbre de medida en las mediciones analíticas que emplean la técnica

de medición de pH. Centro Nacional de Metrología (CENAM) y Entidad Mexicana de Acreditación, A. C. (EMA). México. Página: 6.

LA GUÍA METAS (2007). Expresión e interpretación de resultados experimentales en metrología. Número 5. Página: 5.

LMS GERMANY (1995). Laboratorio y medición. Página 9.

RIVERA (2008). Reingeniería de un sistema patrón de calibración de medidores de flujos líquidos en conductos cerrados por el método gravimétrico. Universidad de Carabobo. República Bolivariana de Venezuela. Páginas: 12, 16, 65, 90.

URIBE *et al* (2009). Determinación de la incertidumbre de medida de agentes químicos. Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo. Autoedición. España.

VITORIANO (2007). Teoría de la decisión: decisión con incertidumbre, decisión multicriterio y teoría de juegos. Universidad Complutense Madrid. España. Página: 7.

VOCABULARIO INTERNACIONAL DE METROLOGÍA (2008). Conceptos fundamentales y generales, y términos asociados (VIM). Primera edición en español.

Anexos

Anexo A

Pruebas de validación en champú

A1: Pruebas de validación en champú para siloxanos totales.

Resultados: siloxanos totales (%)
--

Método: 60047649.013	Equipo: Agilent Technologies 50AA	Especificaciones: (1,45 – 2,05) %
-----------------------------	--	--

N°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	\bar{y}
m (g)	1,2504	1,2505	1,2510	1,2513	1,2510	1,2514	1,2516	1,2512	1,2504	1,2501	1,2519	1,2512	1,2505	1,2510
m _{MIBK} (g)	19,37	19,40	19,40	19,27	19,38	19,35	19,36	19,50	19,52	19,51	19,29	19,48	19,26	19,39
V _{100ppm} (ml)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
A _m	0,1028	0,0949	0,0966	0,0892	0,0945	0,0987	0,0981	0,0922	0,0977	0,1024	0,1029	0,1004	0,0990	N/A
A _{m+e}	0,2049	0,1966	0,1915	0,1812	0,1722	0,1837	0,1829	0,1778	0,1746	0,1825	0,1858	0,1775	0,1742	N/A
ST (%)	1,56	1,45	1,58	1,49	1,88	1,79	1,79	1,68	1,98	1,99	1,91	2,03	2,03	1,78

Fuente: propia, 2015.

A2: Pruebas de validación en champú para pH.

Resultados: pH

Método: 64010485.01	Equipo: Mettler Toledo	Especificaciones: (6,5 – 8,3) pH
----------------------------	-------------------------------	---

N°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	\bar{y}
pH	7,4	7,4	7,3	7,3	7,3	7,3	7,3	7,3	7,3	7,3	7,3	7,3	7,3	7,3

Fuente: propia, 2015.

A3: Pruebas de validación en champú para surfactantes aniónicos.

Resultados: surfactantes aniónicos (%)

Método: 60050453.024	Equipo: Metrohm 905 Titrande	Especificaciones: (3,00 – 3,60) %
-----------------------------	-------------------------------------	--

N°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	\bar{y}
M _m (g)	0,5020	0,5005	0,5012	0,5017	0,5000	0,4997	0,4996	0,4992	0,4990	0,5029	0,4998	0,4995	0,4990	0,5003
V _H (mL)	5,3015	5,3300	5,2997	5,3103	5,2900	5,2458	5,2838	5,2920	5,2849	5,3225	5,3348	5,3144	5,3245	5,3026
N _R ()	0,9435	0,9385	0,9438	0,9420	0,9456	0,9535	0,9467	0,9452	0,9465	0,9398	0,9376	0,9412	0,9394	0,9433
SA (%)	3,1886	3,1981	3,1937	3,1905	3,2013	3,2033	3,2039	3,2065	3,2077	3,1829	3,2026	3,2045	3,2077	3,2000

Fuente: propia, 2015.

Anexo B

Certificados de balanzas

B1: Certificado de calibración balanza 1.

N° 12735.002/14
Pág.: 2/2

Revisión Previa y Acondicionamiento

Revisión del Manual Fabricante: NO Calentamiento (solo Instr. Electrónicos): SI Mesa de Pesar: OK Vibraciones Visibles: NO Focos de Calor: NO	Sistema Mecánico y/o Óptico: NO APLICA Sistema Eléctrico: OK Tiempo Estabilización de Patrones (min): 30 Revisión de la Tara (Solo si la tiene): OK Puesta a Cero: OK
--	--

Diservación (s):

Condición Inicial

Valor Patrón	Lect. Instrumento	Corrección	Error Max.
g	g	g	± g
20,00000	20,0000	0,0000	0,0010
80,00000	80,0004	-0,0004	0,0020
150,00000	150,0016	-0,0016	0,0020

Sensibilidad: **SI**
Linealidad: **SI**

Pruebas en la Calibración

Excentricidad

Carga: **60 g**

lectura 3 60,0000 0,0000	lectura 4 60,0000 0,0000
lectura 1 60,0000	
lectura 2 60,0000 0,00	lectura 5 60,0000 0,00

Máximos valores: $E_{exc} = I_2 - I_{max}(L, L + 0,5)$

0,0000 g
u_{exc} 0,00000

Repetibilidad

Cargas: **100 g** **210 g**

lectura 1	100,0000	210,0000
lectura 2	100,0000	210,0000
lectura 3	100,0000	210,0000
lectura 4	100,0000	210,0000
lectura 5	100,0000	210,0000
u_{rep}	0,00	0,00

Corrección de Calibración

Valor Patrón	Lectura Instrumento	Corrección	Error Max. Permiso	Incertidumbre Expandida
g	g	g	± g	g
5,00000	5,0000	0,0000	0,0010	0,00016
20,00000	20,0000	0,0000	0,0010	0,00013
60,00000	60,0000	0,0000	0,0020	0,00022
100,00000	100,0000	0,0000	0,0020	0,00022
150,00000	150,0000	0,0000	0,0020	0,00034
210,00000	210,0000	0,0000	0,0030	0,00062

B2: Certificado de calibración balanza 2.

Nº 12735.001/14
Pág: 2/2

Revisión Previa y Acondicionamiento

Revisión del Manual Fabricante: NO Calentamiento (solo Instr. Electrónicos): SI Mesa de Pesar: OK Vibraciones Visibles: NO Focos de Calor: NO	Sistema Mecánico y/o Óptico: NO APLICA Sistema Eléctrico: OK Tiempo Estabilización de Patrones (min): 30 Revisión de la Tara (Solo si la tiene): OK Puesta a Cero: OK
--	--

Observación (s):

Condición Inicial

Valor Patrón	Lect. Instrumento	Corrección	Error Max.
g	g	g	± g
20,00000	20,0007	-0,0007	0,0010
80,00000	80,0025	-0,0025	0,0020
150,00000	150,0033	-0,0033	0,0020

Sensibilidad: **SI**
Ajuste del Instrumento
Linealidad: **SI**

Pruebas en la Calibración

Excentricidad

Carga: **60 g**

lectura 3	lectura 4
60,0001	60,0001
0,0000	0,0000
lectura 1	lectura 2
60,0001	60,0001
0,00	0,00
lectura 5	lectura 6
60,0001	60,0001
0,00	0,00


- - - - -
 E_{exc} = |I₁ - I_{max(2,3,4,5,6)}| **0,0000 g**
 U_{exc} **0,00000**

Repetibilidad

Cargas:	100 g	210 g
lectura 1	100,0001	210,0000
lectura 2	100,0001	210,0000
lectura 3	100,0001	210,0000
lectura 4	100,0001	210,0000
lectura 5	100,0001	210,0000
u _{rep}	0,00	0,00

Corrección de Calibración

Valor Patrón	Lectura Instrumento	Corrección	Error Max. Permitido	Incertidumbre Expandida
g	g	g	± g	g
5,00000	5,0001	-0,0001	0,0010	0,00016
20,00000	20,0001	-0,0001	0,0010	0,00013
60,00000	60,0001	-0,0001	0,0020	0,00022
100,00000	100,0001	-0,0001	0,0020	0,00022
150,00000	150,0001	-0,0001	0,0020	0,00034
210,00000	210,0000	0,0000	0,0030	0,00062



COE METRICA
METROLOGIA
CALLE 2300 77807

Instrumento clasificado según la R 76-1 de la Organización Internacional de Metrología Legal (OIML)
 "Instrumentos de Pesar NO AUTOMÁTICOS" Edición 2006.
FIN DEL CERTIFICADO DE CALIBRACIÓN

Anexo C

Certificado de calibración – pHmetro

Etiqueta de identificación – Solución patrón

Anexo C1: Certificado de calibración (pHmetro).

 instrumca@cantv.net www.instrumca.com		Certificado de calibración		
Resultados de la calibración				
Medias de indicación del instrumento (pH)	Medias de indicación del patrón	Error de indicación (pH)	Incertidumbre con k=2 (pH)	
4,010	4,00	0,010	±0,0013	
7,005	7,00	0,005		
10,003	10,01	-0,007		
Ajuste de pH para 4,000; 7,000; 10,000 pH				
Temperatura (° C)	Patrón indicador corregido	Media del instrumento (pH)	Error de indicación (pH)	Incertidumbre con k=2 (pH)
25,0	4,000	4,004	0,004	±0,0022
25,0	7,000	6,999	-0,001	±0,0037
25,0	10,000	9,974	-0,026	±0,0022
CONCLUSIÓN: el laboratorio no emite criterio de conformidad, ya que se desconoce el valor del error máximo permisible del instrumento establecido por el fabricante.				
Datos de la calibración				
Método de comparación: directa		Fecha y lugar de la calibración: empresa, 07/08/2012		Emisión de certificado: 29/08/2012
Temperatura (° C): 25,2		Próxima calibración: ----		



Certificate of Analysis

1.09439.1000 Buffer solution (di-sodium hydrogen phosphate/potassium dihydrogen phosphate), traceable to SRM from NIST and PTB pH 7.00 (20°C) CertiPUR®

Batch HC122753

	Spec. Values	Batch Values
pH-value (20 °C)	6.99 - 7.01	6.99

Measured with a combined glass electrode after 5-point calibration according to DIN 19268 (expanded measurement uncertainty +/-0.01) with ref. buffer solutions according to DIN 19266, prepared with primary reference materials, at the accredited laboratory according to DIN EN ISO/IEC 17025.

Deviations of pH (Δ pH) at various temperatures:

	Δ pH
0 °C	+ 0.13
5 °C	+ 0.07
10 °C	+ 0.05
15 °C	+ 0.02
20 °C	+/- 0
25 °C	- 0.02
30 °C	- 0.02
35 °C	- 0.04
40 °C	- 0.05
50 °C	- 0.05

*Traceable to primary reference materials from:
NIST 189c, 188, 185h, 186 Ig, 186 Hg, 187e
PTB Ox-179/10, TA-212/11, PHT-150/08, PHO-155/08, BO-211/11
NIST: National Institute of Standards and Technology
PTB: Physikalisch-Technische Bundesanstalt*

*Date of release (DD.MM.YYYY): 19.08.2011
Minimum shelf life (DD.MM.YYYY): 31.08.2014*

Dr. Stefan Frey

responsible laboratory manager quality control

This document has been produced electronically and is valid without a signature



Certificate of Analysis

1.09438.1000 Buffer solution (boric acid/potassium chloride/sodium hydroxide), traceable to SRM from NIST and PTB pH 10.00 (20°C) CertiPUR®

Batch HC241249

	Spec. Values	Batch Values
pH-value (20 °C)	9.98 - 10.02	10.02

Measured with a combined glass electrode after 5-point calibration according to DIN 19268 (expanded measurement uncertainty ± 0.02) with ref. buffer solutions according to DIN 19266, prepared with primary reference materials, at the accredited laboratory according to DIN EN ISO/IEC 17025.

Deviation of pH (Delta pH) at various temperatures:

	Batch Values
0 °C	+ 0.26
5 °C	+ 0.17
10 °C	+ 0.11
15 °C	+ 0.05
20 °C	+/- 0
25 °C	- 0.06
30 °C	- 0.11
35 °C	- 0.16
40 °C	- 0.18
50 °C	- 0.26

*Traceable to primary reference materials from:
NIST 189c, 188, 185h, 186 Ig, 186Ilg, 187e
PTB OX-179/10, TA-212/11, PHT-150/08, PHO-155/08, BO-211/11
NIST: National Institute of Standards and Technology
PTB: Physikalisch-Technische Bundesanstalt*

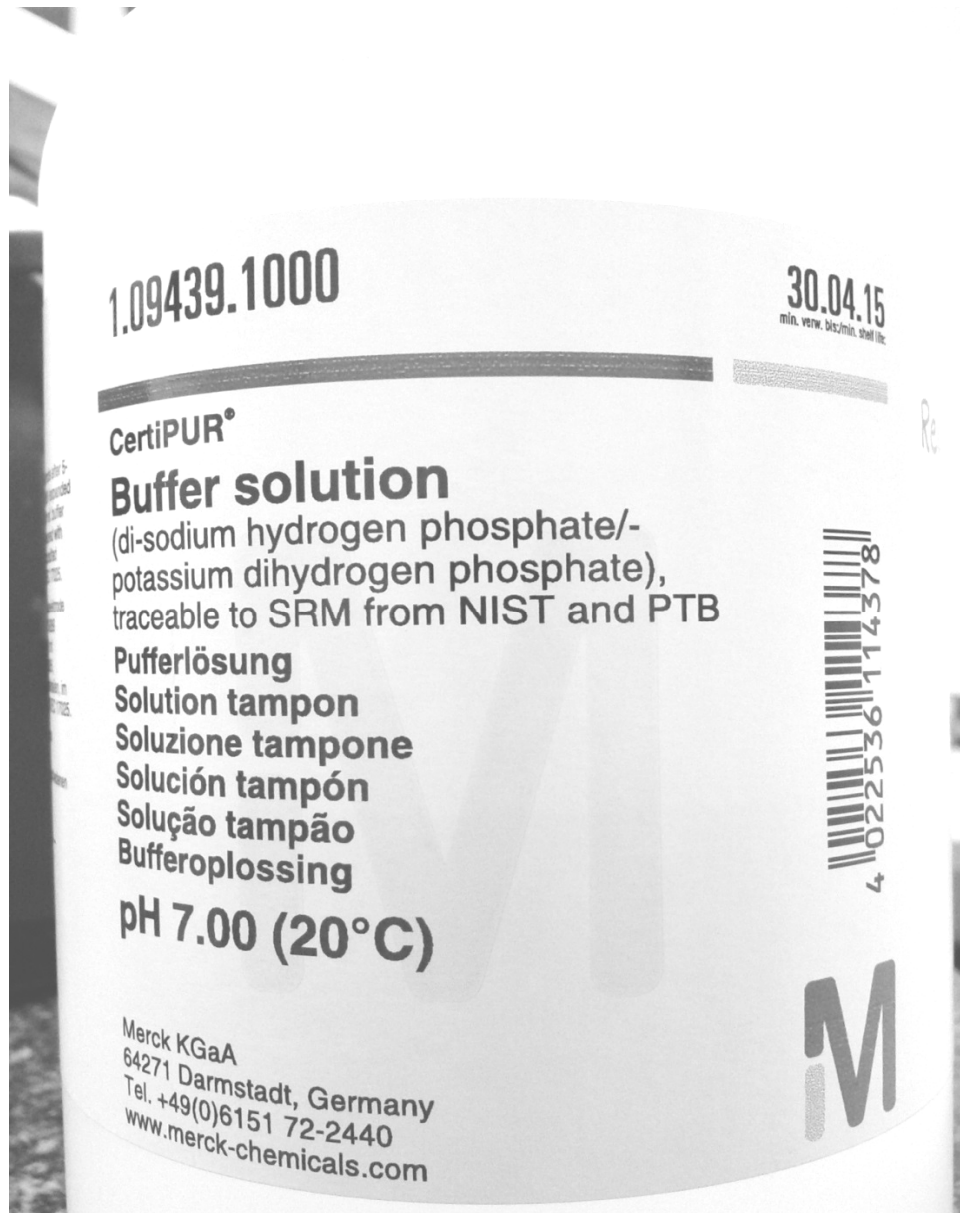
*Date of release (DD.MM.YYYY): 01.02.2012
Minimum shelf life (DD.MM.YYYY): 31.01.2015*

Dr. Stefan Frey

responsible laboratory manager quality control

This document has been produced electronically and is valid without a signature

Anexo C2: Etiqueta de identificación (soluciones patrones).



1.09438.1000

2016/04/30

min. shelf life (YYMMDD)

Certipur®

Buffer solution

(boric acid/potassium chloride/sodium hydroxide), traceable to SRM from NIST and PTB

Pufferlösung

Solución tampón

Solution tampon

Solução tampão

Soluzione tampone

Bufferoplossing

pH 10.00 (20°C)

4 022536 114347



Merck KGaA, 64271 Darmstadt
Germany, Tel. +49(0)6151 72-2440
EMD Millipore Corporation, 290 Concord Road
Billerica MA 01821, USA, Tel. +1-978-715-1335

Anexo D

Cuadro para la clasificación de las causas potenciales

Anexo D1: Cuadro para la clasificación de las causas potenciales en tipo A y B sobre la medición del mensurando.

6M	Nivel			Tipo de incertidumbre	
	1	2	(...n)	A	B
Mano de obra					
Método					
Materiales					
Mediciones					
Medio ambiente					
Maquinaria					

Fuente: propia, 2015.

Anexo E

Tablas para la recolección de la información en la
evaluación de las incertidumbres estándares
tipos A y B

Anexo E1: Cuadro para la recolección de la información en la evaluación de la incertidumbre estándar tipo A.

Mensurando de interés: Unidad física [] Producto terminado: Equipo: Especificaciones:[mín.: ; máx.: _] ()	Indique el documento utilizado: Certificado de análisis _____ Lote _____
--	--

n_i	Lectura (y_i)	$(y_i - \bar{y})$	$(y_i - \bar{y})^2$
1			
2			
3			
4			
5			
6			
7			
8			
9			
10			
11			
12			
13			
n_i			

$n-1 =$.1	Promedio $\bar{y} = \frac{\sum_i^n y_i}{n}$.2	Suma $\sum_1^n (y_i - \bar{y})^2$.3
------------	--	--------------------------------------

Varianza experimental	Desviación estándar	Coficiente de variación	Incertidumbre estándar
$s^2(y_i) = \frac{1}{n-1} \sum_1^n (y_i - \bar{y})^2$	$s(y_i) = \sqrt{s^2(y_i)}$	$CV = \left(\frac{s}{\bar{y}}\right) \times 100\%$	$U_s = \frac{s}{\sqrt{n}}$
.4	.5	.6	.7

Existencia de curvas o de otras formas de calibración	(Fórmula)	(Comentario)
---	-----------	--------------

Fuente: propia, 2015.

Anexo E2: Cuadro para la recolección de la información en la evaluación de la incertidumbre estándar tipo B.

Equipo: Marca: Mensurando de interés:Unidad física:
--

Fuente	Descripción	Incertidumbre asignada (por fabricante, proveedor, otros)	Incertidumbre recuperada (Incertidumbre estándar tipo B)

Fuente: propia, 2015.

Anexo F

Estimación de la incertidumbre estándar combinada

Anexo F1: Cuadro para la estimación de la incertidumbre estándar combinada en la determinación del mensurando de interés.

Tipo	Fuente	U ()	U _c ()
A			
B			

Fuente: propia, 2015.

Anexo G

Evaluación porcentual de la incertidumbre estándar

Anexo G1: Cuadro para la evaluación porcentual de la incertidumbre estándar expandida relativa a la media.

Mensurando	\bar{y}	U_e	$\left(\frac{U_e}{\bar{y}}\right) \times 100\%$

Fuente: propia, 2015.

Anexo H

Valores de cuantiles de la
distribución t de Student

Anexo H1: Valores de cuantiles de la distribución t de Student



ν	$t_{0.001}$	$t_{0.005}$	$t_{0.010}$	$t_{0.025}$	$t_{0.050}$	$t_{0.100}$	$t_{0.200}$
1	-318.309	-63.657	-31.821	-12.706	-6.314	-3.078	-1.376
2	-22.327	-9.925	-6.965	-4.303	-2.920	-1.886	-1.061
3	-10.215	-5.841	-4.541	-3.182	-2.353	-1.638	-0.978
4	-7.173	-4.604	-3.747	-2.776	-2.132	-1.533	-0.941
5	-5.893	-4.032	-3.365	-2.571	-2.015	-1.476	-0.920
6	-5.208	-3.707	-3.143	-2.447	-1.943	-1.440	-0.906
7	-4.785	-3.499	-2.998	-2.365	-1.895	-1.415	-0.896
8	-4.501	-3.355	-2.896	-2.306	-1.860	-1.397	-0.889
9	-4.297	-3.250	-2.821	-2.262	-1.833	-1.383	-0.883
10	-4.144	-3.169	-2.764	-2.228	-1.812	-1.372	-0.879
11	-4.025	-3.106	-2.718	-2.201	-1.796	-1.363	-0.876
12	-3.930	-3.055	-2.681	-2.179	-1.782	-1.356	-0.873
13	-3.852	-3.012	-2.650	-2.160	-1.771	-1.350	-0.870
14	-3.787	-2.977	-2.624	-2.145	-1.761	-1.345	-0.868
15	-3.733	-2.947	-2.602	-2.131	-1.753	-1.341	-0.866
16	-3.686	-2.921	-2.583	-2.120	-1.746	-1.337	-0.865
17	-3.646	-2.898	-2.567	-2.110	-1.740	-1.333	-0.863
18	-3.610	-2.878	-2.552	-2.101	-1.734	-1.330	-0.862
19	-3.579	-2.861	-2.539	-2.093	-1.729	-1.328	-0.861
20	-3.552	-2.845	-2.528	-2.086	-1.725	-1.325	-0.860
21	-3.527	-2.831	-2.518	-2.080	-1.721	-1.323	-0.859
22	-3.505	-2.819	-2.508	-2.074	-1.717	-1.321	-0.858
23	-3.485	-2.807	-2.500	-2.069	-1.714	-1.319	-0.858
24	-3.467	-2.797	-2.492	-2.064	-1.711	-1.318	-0.857
25	-3.450	-2.787	-2.485	-2.060	-1.708	-1.316	-0.856
26	-3.435	-2.779	-2.479	-2.056	-1.706	-1.315	-0.856
27	-3.421	-2.771	-2.473	-2.052	-1.703	-1.314	-0.855
28	-3.408	-2.763	-2.467	-2.048	-1.701	-1.313	-0.855
29	-3.396	-2.756	-2.462	-2.045	-1.699	-1.311	-0.854
30	-3.385	-2.750	-2.457	-2.042	-1.697	-1.310	-0.854
35	-3.340	-2.724	-2.438	-2.030	-1.690	-1.306	-0.852
40	-3.307	-2.704	-2.423	-2.021	-1.684	-1.303	-0.851
45	-3.281	-2.690	-2.412	-2.014	-1.679	-1.301	-0.850
50	-3.261	-2.678	-2.403	-2.009	-1.676	-1.299	-0.849
60	-3.232	-2.660	-2.390	-2.000	-1.671	-1.296	-0.848
70	-3.211	-2.648	-2.381	-1.994	-1.667	-1.294	-0.847
80	-3.195	-2.639	-2.374	-1.990	-1.664	-1.292	-0.846
90	-3.183	-2.632	-2.369	-1.987	-1.662	-1.291	-0.846
100	-3.174	-2.626	-2.364	-1.984	-1.660	-1.290	-0.845
200	-3.131	-2.601	-2.345	-1.972	-1.652	-1.286	-0.843
500	-3.107	-2.586	-2.334	-1.965	-1.648	-1.283	-0.842
1000	-3.098	-2.581	-2.330	-1.962	-1.646	-1.282	-0.842