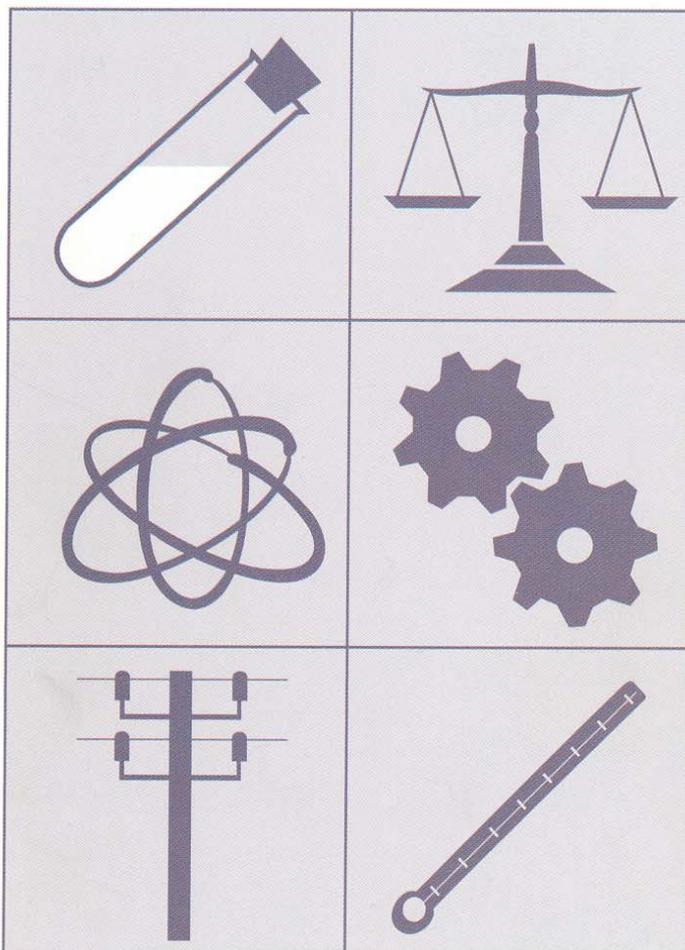


## PROCEDIMIENTO DE CALIBRACIÓN



**PROCEDIMIENTO QU-007 PARA LA  
CALIBRACIÓN DE ANALIZADORES  
DE DIÓXIDO DE CARBONO (CO<sub>2</sub>)  
técnica (NDIR)**

m 08



GOBIERNO  
DE ESPAÑA

MINISTERIO  
DE INDUSTRIA, TURISMO  
Y COMERCIO



CENTRO ESPAÑOL  
DE METROLOGÍA

Este procedimiento ha sido revisado, corregido y actualizado, si ha sido necesario.

La presente edición se emite en formato digital. Hay disponible una edición en papel que se puede adquirir en nuestro departamento de publicaciones.

Este procedimiento de calibración es susceptible de modificación permanente a instancia de cualquier persona o entidad. Las propuestas de modificación se dirigirán por escrito, justificando su necesidad, a cualquiera de las siguientes direcciones:

Correo postal  
Centro Español de Metrología  
C/ del Alfar, 2,  
28760 Tres Cantos, Madrid

Correo electrónico  
[cem@cem.es](mailto:cem@cem.es)



## ÍNDICE

	Página
1. OBJETO .....	4
2. ALCANCE .....	4
3. DEFINICIONES .....	4
4. GENERALIDADES .....	12
4.1. Abreviaturas .....	12
4.2. Descripción del analizador .....	13
4.3. Principio de medida .....	13
4.4. Calibración .....	15
5. DESCRIPCIÓN .....	15
5.1. Equipos y materiales .....	15
5.2. Operaciones previas .....	16
5.3. Proceso de calibración .....	19
5.4. Toma y tratamiento de datos .....	23
6. RESULTADOS .....	29
6.1. Cálculo de incertidumbres .....	29
6.2. Interpretación de resultados .....	36
7. REFERENCIAS .....	36
8. ANEXOS .....	37



## 1. OBJETO

El presente procedimiento tiene por objeto describir un método para la calibración de analizadores de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) que utilizan la técnica de espectroscopía de infrarrojo no dispersivo (NDIR).

## 2. ALCANCE

El presente procedimiento es de aplicación a los analizadores específicos de  $\text{CO}_2$  que utilizan la técnica de espectroscopía de infrarrojo no dispersivo (NDIR), para determinaciones cuantitativas de  $\text{CO}_2$  y cuya calibración se realice mediante una función, que dependerá del rango y de la respuesta del analizador. Se utilizarán materiales de referencia certificados (MRC) cuyo número y concentración dependerá de las características antes citadas.

## 3. DEFINICIONES

### Analizador de infrarrojo no dispersivo

Analizador continuo de gas basado en la absorción de radiación infrarroja por un gas. La selectividad se obtiene sin la ayuda de un sistema óptico dispersivo como un prisma o una rejilla.

### Ajuste de un sistema de medida [1] (3.11)

Conjunto de operaciones realizadas sobre un sistema de medida para que proporcione indicaciones prescritas, correspondientes a valores dados de la magnitud a medir.

NOTA 1 Diversos tipos de ajuste de un sistema de medida son: ajuste de cero, ajuste del *offset* (*desplazamiento*) y ajuste de la amplitud de escala (denominado también ajuste de la ganancia).

NOTA 2 No debe confundirse el ajuste de un sistema de medida con su propia calibración, que es un



requisito para el ajuste.

NOTA 3 Después de su ajuste, generalmente un sistema de medida debe ser calibrado nuevamente.

### Ajuste de cero de un sistema de medida [1] (3.12)

Ajuste de un sistema de medida para que éste proporcione una indicación nula cuando la magnitud a medir tenga valor cero

### Calibración [1] (2.39):

Operación que bajo condiciones especificadas establece, en una primera etapa, una relación entre los valores y sus incertidumbres de medida asociadas obtenidas a partir de los patrones de medida, y las correspondientes indicaciones con sus incertidumbres asociadas y, en una segunda etapa, utiliza esta información para establecer una relación que permita obtener un resultado de medida a partir de una indicación

NOTA 1 Una calibración puede expresarse mediante una declaración, una función de calibración, un diagrama de calibración, una curva de calibración o una tabla de calibración. En algunos casos, puede consistir en una corrección aditiva o multiplicativa de la indicación con su incertidumbre correspondiente.

NOTA 2 Conviene no confundir la calibración con el ajuste de un sistema de medida, a menudo llamado incorrectamente “autocalibración”, ni con una verificación de la calibración.

NOTA 3 Frecuentemente se interpreta que únicamente la primera etapa de esta definición corresponde a la calibración

### Desviación típica experimental:

Para una serie de  $n$  mediciones de un mismo mensurando, la magnitud  $s$  que caracteriza la dispersión de los resultados, dada por la fórmula:



$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

siendo  $x_i$  el resultado de la  $i$ -ésima medición y  $\bar{x}$  la media aritmética de los  $n$  resultados considerados.

#### NOTAS

1. Considerando la serie de  $n$  valores como muestra de una distribución,  $\bar{x}$  es un estimador insesgado de la media  $\mu$ , y  $s^2$  es un estimador insesgado de la varianza  $\sigma^2$  de dicha distribución.
2. La expresión  $s/\sqrt{n}$  es una estimación de la desviación típica de la distribución de  $\bar{x}$  y se denomina desviación típica experimental de la media.
3. La desviación típica experimental de la media en ocasiones se denomina, incorrectamente, error de la media.

#### Incertidumbre típica de medida [1] (2.30)

Incertidumbre de medida expresada como una desviación típica

#### Incertidumbre de medida [1] (2.26)

Parámetro no negativo que caracteriza la dispersión de los valores atribuidos a un mensurando, a partir de la información que se utiliza

NOTA 1 La incertidumbre de medida incluye componentes procedentes de efectos sistemáticos, tales como componentes asociadas a correcciones y a valores asignados a patrones, así como la incertidumbre debida a la definición. Algunas veces no se corrigen los efectos sistemáticos estimados y en su lugar se tratan como componentes de incertidumbre.



NOTA 2 El parámetro puede ser, por ejemplo, una desviación típica, en cuyo caso se denomina incertidumbre típica de medida (o un múltiplo de ella), o una semiapertura con una probabilidad de cobertura determinada.

NOTA 3 En general, la incertidumbre de medida incluye numerosas componentes. Algunas pueden calcularse mediante una evaluación tipo A de la incertidumbre de medida, a partir de la distribución estadística de los valores que proceden de las series de mediciones y pueden caracterizarse por desviaciones típicas. Las otras componentes, que pueden calcularse mediante una evaluación tipo B de la incertidumbre de medida, pueden caracterizarse también por desviaciones típicas, evaluadas a partir de funciones de densidad de probabilidad basadas en la experiencia u otra información.

NOTA 4 En general, para una información dada, se sobrentiende que la incertidumbre de medida está asociada a un valor determinado atribuido al mensurando. Por tanto, una modificación de este valor supone una modificación de la incertidumbre asociada.

#### Material de referencia (MR) [1] (5.13):

Material suficientemente homogéneo y estable con respecto a propiedades especificadas, establecido como apto para su uso previsto en una medición o en un examen de propiedades cualitativas

NOTA 1 El examen de una propiedad cualitativa comprende la asignación de un valor a dicha propiedad y de una incertidumbre asociada. Esta incertidumbre no es una incertidumbre de medida.

NOTA 2 Los materiales de referencia con o sin valores asignados pueden servir para controlar la precisión de la medida, mientras que únicamente los materiales con valores asignados pueden utilizarse para la calibración o control de la veracidad.

NOTA 3 Los materiales de referencia comprenden materiales que representan tanto magnitudes como propiedades cualitativas.



**EJEMPLO 1** *Ejemplos de materiales de referencia que representan magnitudes:*

- a) agua de pureza declarada, cuya viscosidad dinámica se emplea para la calibración de viscosímetros.
- b) suero humano sin valor asignado a la concentración de colesterol inherente, utilizado solamente como material para el control de la precisión de la medida.
- c) tejido de pescado con una fracción másica determinada de dioxina, utilizado como calibrador.

**EJEMPLO 2** *Ejemplos de materiales de referencia que representan propiedades cualitativas:*

- a) carta de colores mostrando uno o más colores especificados.
- b) ADN conteniendo una secuencia especificada de nucleótido.
- c) orina conteniendo 19-androstenediona.

NOTA 4 Algunas veces un material de referencia se incorpora a un dispositivo fabricado especialmente.

EJEMPLO 1 Sustancia de punto triple conocido en una célula de punto triple.

EJEMPLO 2 Vidrio de densidad óptica conocida, en un soporte de filtro de transmitancia.

EJEMPLO 3 Esferas de granulometría uniforme montadas en un portamuestras de microscopio.

NOTA 5 Algunos materiales de referencia tienen valores asignados que son metrológicamente trazables a una unidad de medida fuera de un sistema de unidades. Tales materiales incluyen vacunas a las que la Organización Mundial de la Salud ha asignado Unidades Internacionales (UI).

NOTA 6 En una medición dada, un material de referencia puede utilizarse únicamente para calibración o para el aseguramiento de la calidad.

NOTA 7 Dentro de las especificaciones de un material de referencia conviene incluir su trazabilidad, su origen y el proceso seguido (Accred. Qual. Assur.:2006)

NOTA 8 La definición según ISO/REMCO es análoga, pero emplea el término “proceso de medida” para indicar “examen” (ISO 15189:2007,



3.4), el cual cubre tanto una medición de la magnitud como el examen de una propiedad cualitativa

Material de referencia certificado (MRC) [1] (5.14):

Material de referencia acompañado por la documentación emitida por un organismo autorizado, que proporciona uno o varios valores de propiedades especificadas, con incertidumbres y trazabilidades asociadas, empleando procedimientos válidos.

EJEMPLO Suero humano, con valores asignados a la concentración de colesterol y a la incertidumbre de medida indicados en un certificado, empleado como calibrador o como material para el control de la veracidad de la medida.

NOTA 1 La “documentación” mencionada se proporciona en forma de “certificado” (véase la Guía ISO 31:2000).

NOTA 2 Procedimientos para la producción y certificación de materiales de referencia certificados pueden encontrarse, por ejemplo, en las Guías ISO 34 e ISO 35.

NOTA 3 En esta definición, el término “incertidumbre” se refiere tanto a la “incertidumbre de la medida” como a la “incertidumbre del valor de la propiedad cualitativa”, tal como su identidad y secuencia. El término “trazabilidad” incluye tanto la “trazabilidad metrológica “del valor de la magnitud como la “trazabilidad del valor de la propiedad cualitativa”.

NOTA 4 Los valores de las magnitudes especificadas de los materiales de referencia certificados requieren una trazabilidad metrológica con una incertidumbre de medida asociada (Accred. Qual. Assur.:2006).

NOTA 5 La definición de ISO/REMCO es análoga (Accred. Qual. Assur.:2006) pero utiliza el calificativo “metrológica” tanto para una magnitud como para una propiedad cualitativa.

Repetibilidad de medida [1] (2.21)

Precisión de medida bajo un conjunto de condiciones de repetibilidad.



### Condición de repetibilidad de una medición [1] (2.20)

Condición de medición, dentro de un conjunto de condiciones que incluye el mismo procedimiento de medida, los mismos operadores, el mismo sistema de medida, las mismas condiciones de operación y el mismo lugar, así como mediciones repetidas del mismo objeto o de un objeto similar en un periodo corto de tiempo.

NOTA 1 — Una condición de medición es una condición de repetibilidad únicamente respecto a un conjunto dado de condiciones de repetibilidad

NOTA 2 — En química, el término “condición de precisión intra-serie” se utiliza algunas veces para referirse a este concepto.

### Reproducibilidad de medida [1] (2.25)

Precisión de medida bajo un conjunto de condiciones de reproducibilidad.

NOTA En las normas ISO 5725-1:1994 e ISO 5725-2:1994 se detallan los términos estadísticos pertinentes.

### Condición de reproducibilidad de una medición [1] (2.24)

Condición de medición, dentro de un conjunto de condiciones que incluye diferentes lugares, operadores, sistemas de medida y mediciones repetidas de los mismos objetos u objetos similares.

NOTA 1 Los diferentes sistemas de medición pueden utilizar diferentes procedimientos de medida.

NOTA 2 En la práctica, conviene que toda especificación relativa a las condiciones incluya las condiciones que varían y las que no.

### Resolución [1] (4.14)



Mínima variación de la magnitud medida que da lugar a una variación perceptible de la indicación correspondiente.

NOTA La resolución puede depender, por ejemplo, del ruido (interno o externo) o de la fricción. También puede depender del valor de la magnitud medida.

#### Tiempo de calentamiento:

Tiempo de espera mínimo para que un instrumento, después de encendido, alcance los valores predefinidos de sus características de funcionamiento.

NOTA:

En la práctica, el tiempo de calentamiento puede ser determinado, utilizando las características de funcionamiento que se espera necesite el mayor tiempo para su estabilización.

#### Trazabilidad metrológica [1] (2.41)

Propiedad de un resultado de medida por la cual el resultado puede relacionarse con una referencia mediante una cadena ininterrumpida y documentada de calibraciones, cada una de las cuales contribuye a la incertidumbre de medida

NOTA 1 En esta definición, la referencia puede ser la definición de una unidad de medida, mediante una realización práctica, un procedimiento de medida que incluya la unidad de medida cuando se trate de una magnitud no ordinal, o un patrón.

NOTA 2 La trazabilidad metrológica requiere una jerarquía de calibración establecida.

NOTA 3 La especificación de la referencia debe incluir la fecha en la cual se utilizó dicha referencia, junto con cualquier otra información metrológica relevante sobre la referencia, tal como la fecha en que se haya realizado la primera calibración en la jerarquía.



NOTA 4 Para mediciones con más de una magnitud de entrada en el modelo de medición, cada valor de entrada debiera ser metrológicamente trazable y la jerarquía de calibración puede tener forma de estructura ramificada o de red. El esfuerzo realizado para establecer la trazabilidad metrológica de cada valor de entrada debería ser en proporción a su contribución relativa al resultado de la medición.

NOTA 5 La trazabilidad metrológica de un resultado de medida no garantiza por sí misma la adecuación de la incertidumbre de medida a un fin dado, o la ausencia de errores humanos.

NOTA 6 La comparación entre dos patrones de medida puede considerarse como una calibración si ésta se utiliza para comprobar, y si procede, corregir el valor y la incertidumbre atribuidos a uno de los patrones.

## 4. GENERALIDADES

### 4.1.- Abreviaturas

$A$	absorbancia
$b$	ordenada en el origen de cada una de las rectas de regresión
$C$	concentración
$C_L$	coeficiente de linealidad
$C_{MRC}$	concentración del MRC
$CO_2$	dióxido de carbono
$CV$	coeficiente de variación
$e_x$	error de la indicación en cada punto de lectura
$\varepsilon$	coeficiente de absorción molar
IR	infrarrojo
$k$	factor de cobertura
$l$	longitud de la cubeta
$\lambda$	longitud de onda
$m$	pendiente de cada una de las rectas de regresión
MRC	material de referencia certificado



$n$	número de medidas
$N$	número de puntos de calibración
$N_2$	nitrógeno
NDIR	infrarrojo no dispersivo
PFA	perfluoroalcohexil
$r$	coeficiente de correlación
$R$	reproducibilidad
rep	repetibilidad
res	resolución
$s$	desviación típica de cada serie de lecturas de cada MRC
$\hat{s}$	desviación típica de las medidas de concentración de cada MRC leídas sobre la recta.
$S$	desviación típica
$t$	valor de la distribución t de Student
$u$	incertidumbre típica
$U$	incertidumbre expandida
$\hat{x}$	resultado de introducir el valor medio de las lecturas de cada MRC en la recta
$y$	respuesta del analizador
$\bar{y}$	valor medio de la respuesta

#### 4.2. Descripción del analizador

En el Anexo I se incluye un esquema de una cámara de medición de un analizador de CO<sub>2</sub>.

#### 4.3. Principio de medida

Estos analizadores miden concentraciones de CO<sub>2</sub> en distintas mezclas de gas y en rangos especificados para cada uno de ellos. El sistema de medida es por espectroscopía de infrarrojo no dispersivo (NDIR).

El analizador incorpora una fuente de radiación IR y un detector de IR que permite la medición del CO<sub>2</sub>.

Las moléculas absorben radiaciones en la región IR del espectro electromagnético a una determinada longitud de onda ( $\lambda$ ) que,



para el CO<sub>2</sub>, es de 4,26 μm. La radiación absorbida es directamente proporcional a la concentración del mensurando a presión constante. Esta técnica se denomina detección por infrarrojo no dispersivo (NDIR).

La concentración del mensurando viene determinada mediante la fórmula de Lambert-Beer:

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot C \quad (1)$$

siendo:

- A, la absorbancia
- $\varepsilon$ , el coeficiente de absorción molar
- l, la longitud de la cubeta
- C, la concentración

Los rayos IR radiados desde la fuente de luz se convierten en luz intermitente debido a la rotación de un aspa giratorio que corta el haz. La luz pasa a través de la célula de muestreo y después entra en la célula de detección.

Cuando los rayos IR que pasan a través de la célula de muestreo son absorbidos por el CO<sub>2</sub>, se produce una diferencia en la cantidad de luz de los rayos IR que entran en la célula de detección. Esta variación genera una señal eléctrica de salida que es la que se detecta.

Cuando la concentración de CO<sub>2</sub> en la célula de muestreo es cero, el detector verá la máxima intensidad de luz. Cuando la concentración de CO<sub>2</sub> aumenta, la intensidad de la luz detectada disminuye. La relación exacta entre la intensidad de luz IR que llega al detector y la concentración de CO<sub>2</sub> se determina cuando se calibra el analizador, utilizando nitrógeno puro (N<sub>2</sub>) con un contenido en CO<sub>2</sub> < 0,5 mg/kg y una mezcla o mezclas de concentración conocida de CO<sub>2</sub>.



En la célula de detección, el CO<sub>2</sub> se somete a condiciones específicas. Solamente se detecta la absorción en el IR a la longitud de onda ( $\lambda$ ) del CO<sub>2</sub>. Por tanto, los cambios detectados en la absorción en el IR del CO<sub>2</sub> se deben a cambios en su concentración.

Si algún componente contenido en la muestra de gas presenta una banda que se solape con la  $\lambda$  del CO<sub>2</sub>, los rayos de IR en la banda superpuesta, se podrán eliminar previamente a la detección mediante un filtro sólido instalado entre la membrana vibrante y la célula de detección.

#### 4.4. Calibración

En estos analizadores, la medida de una magnitud física se transforma en una señal eléctrica y se registra en el sistema de registro y tratamiento de datos.

Esta señal, en unas condiciones determinadas, se puede relacionar con un parámetro químico, concentración, de un componente determinado que en este caso es CO<sub>2</sub>.

Se realiza una operación que consiste en obtener la respuesta que proporciona el analizador al medir una serie de muestras de valor conocido (MRC o botellas de mezclas de gas), y determinar la relación entre la respuesta y la concentración. Esta operación es una calibración a la que se denomina Calibración Indirecta.

Se pueden realizar las calibraciones indirectas siguientes:

- Recta de calibrado
- Función de calibrado

## 5. DESCRIPCIÓN

### 5.1.-Equipos y materiales



- Analizador específico de CO<sub>2</sub> que utiliza la técnica de espectroscopía infrarroja no dispersiva (NDIR).
- Materiales de referencia certificados (MRC) (botellas de mezclas de gas).
- Nitrógeno puro (N<sub>2</sub>) con un contenido en CO<sub>2</sub> < 0,5 mg/kg.
- Equipo de medida de condiciones ambientales, capaz de medir humedad relativa, temperatura y presión atmosférica.
- Medidores de caudal adecuados al caudal de trabajo de cada equipo y calibrados para N<sub>2</sub> como componente mayoritario.
- Reductores de presión con capacidad de reducir la presión de la mezcla de gas en la botella a la presión de trabajo.
- Manómetros con capacidad de medida de 200 bar a la presión de trabajo.
- Sistema de extracción forzada de gases.
- Tubo de entrada de los gases al analizador, de diámetro y material adecuado (por ejemplo PFA, acero inoxidable, etc.).
- Tubo de salida de los gases del analizador al sistema de extracción, de diámetro adecuado (por ejemplo PFA, acero inoxidable, etc.).
- Racores adecuados de acero inoxidable para la realización de las conexiones.
- Llaves fijas o inglesas para realizar las conexiones.
- Líquido detector de fugas.
- Cronómetro.

## 5.2. Operaciones previas

La calibración se realizará en condiciones ambientales estables. La temperatura no debería variar en más de 2 °C y la humedad en



más del 5 % de humedad relativa durante el proceso de la calibración.

Antes de iniciar la calibración se realizarán las siguientes operaciones previas:

- Identificación del analizador de forma inequívoca (marca, modelo, número de serie, código específico del laboratorio que va a realizar la calibración, o cualquier otro dato que permita su identificación).
- Estudio del manual de instrucciones del analizador a calibrar con el fin de conocer su manejo y los parámetros específicos tanto para la calibración como para su funcionamiento, entre otros: tiempo de calentamiento, ajustes, presión y caudal de entrada necesarios, rangos de medida, condiciones ambientales, etc.
- Acondicionamiento: es conveniente, que el analizador y las botellas de mezclas de gas estén a la misma temperatura a la que se vaya a realizar la calibración. Esto se asegura acondicionando, tanto el analizador como las botellas de mezclas de gas, a esta temperatura durante 24 h.
- Conexión del sistema de extracción forzada. Si el laboratorio no tuviese instalado este sistema, se deberá evitar, de alguna otra manera, la acumulación de gases dentro del laboratorio.
- Homogeneización del contenido de las botellas. Para ello, bastará con rodar la botella por el suelo durante un minuto.
- Conexión de las botellas de gas a los reguladores reductores de presión, teniendo la precaución de comprobar que están cerrados tanto la botella como el reductor.
- Purgado de las botellas de mezclas de gas. Es preciso asegurar que la composición del gas es la misma a lo largo de toda la conexión hasta el analizador. La purga consiste en



llenar y vaciar sucesivamente la conexión de la botella al reductor procediendo de la siguiente manera:

- Se abre la botella teniendo la precaución de que el regulador reductor se encuentre cerrado. A continuación se cierra la botella.
- Se abre seguidamente el reductor permitiendo que el gas salga lentamente hacia el sistema de extracción forzada.
- Se cierra el reductor y se vuelve a abrir la botella. Se repiten las operaciones anteriores el número de veces necesario para asegurar que se ha arrastrado toda la mezcla de gas que haya podido pasar por el reductor en ocasiones anteriores (un número habitual de repeticiones es de 8).
- La última vez que se abre la botella, se deja el reductor cerrado para que esa parte de la conexión esté llena de la mezcla de gas.

Este proceso se repetirá para cada botella de gas que se vaya a utilizar.

- Conexión de la botella de gas, ya purgada, al analizador a calibrar a través de la conexión específica. Es conveniente intercalar un medidor de caudal entre la botella y el analizador con el fin de poder controlar el flujo de entrada del gas al analizador y evitar golpes de presión. Algunos analizadores pueden venir equipados con un caudalímetro interno.
- El analizador deberá estar conectado a la red y encendido antes de su utilización, al menos, el tiempo que indique el fabricante para asegurar su estabilización.
- Con el líquido detector de fugas, se comprueba que no se producen fugas en ningún tramo del circuito ni en las



conexiones cuando fluye gas a través del sistema. Se aplica el líquido detector en todas las conexiones y se observa si aparecen burbujas. Si así fuese, se deberá revisar la conexión y eliminar la fuga. No se debe comenzar la calibración mientras se detecten fugas.

- Cada vez que se conecte una botella o se intercambie cualquier elemento en el circuito, se comprobará la ausencia de fugas en las nuevas conexiones.
- Verificar, si el analizador dispone de alarmas, que ninguna de ellas se encuentre activada.
- Se debe tener un registro de las condiciones ambientales (presión, temperatura y humedad) en las que se efectuó la calibración.

En todo caso, deberán consultarse las condiciones ambientales recomendadas por el fabricante en el manual de utilización del analizador. Si el fabricante no indica las condiciones ambientales recomendadas, éstas deberán ser tales que aseguren el correcto funcionamiento de todos los equipos y MRC que se utilizan durante la calibración

### **5.3. Proceso de calibración**

Cada laboratorio deberá definir el período entre calibraciones del analizador, basándose en la experiencia con su sistema de análisis.

No debe confundirse la calibración periódica que se describe a continuación con la calibración previa a la utilización del analizador cuando se vaya a analizar una muestra de mezcla de gas (ver definición de “Ajuste de un sistema de medida” en el apartado 3 de este procedimiento).

El proceso de calibración, en ambos casos, seguirá la siguiente secuencia:



- Ajuste de cero del analizador.
- Ajuste de la amplitud de escala con el MRC de mayor concentración en CO<sub>2</sub> de los que se van a utilizar en la calibración.
- Análisis de las mezclas de gas (MRC) y/o muestras de mezclas de gas.

#### 5.3.1.- Ajuste de cero

El ajuste de cero se debe realizar de forma sistemática y previa a la realización de análisis de mezclas de gas.

Después de pasado el tiempo de calentamiento que permita asegurar que el analizador se encuentra acondicionado y que ha alcanzado el estado estacionario, se procede a realizar el ajuste de cero.

Para ello se hace pasar a través del analizador una corriente de N<sub>2</sub> esperando el tiempo necesario para que la lectura sea estable. El manual de utilización de cada analizador indicará las condiciones en las que debe realizarse este ajuste.

#### 5.3.2.- Ajuste de la amplitud de escala

El ajuste de la amplitud de escala se debe realizar de forma sistemática y previa a la realización de análisis de mezclas de gas.

Una vez realizado el ajuste de cero del analizador, se procederá al ajuste de la amplitud de escala con el MRC de concentración más alta de todas las que se van a utilizar para la calibración.

Para ello se hace pasar a través del analizador dicho MRC el tiempo necesario para que la lectura sea estable. Para



analizadores con más de un rango de medida, el rango que debe seleccionarse para realizar este ajuste será el menor que incluya la concentración del MRC utilizado. Este ajuste consiste en que la indicación del analizador en este momento coincida con la concentración del MRC. El proceso específico para cada analizador vendrá definido en el manual de utilización.

### 5.3.3.- Análisis de las mezclas de gas

Una vez realizados los ajustes anteriores se analizarán una a una todas las botellas de mezclas de gas (MRC) con las que se va a realizar la calibración. El número de estas mezclas dependerá del rango y del tipo de respuesta del analizador.

Como mínimo, para equipos cuya respuesta sea lineal, se utilizarán tres MRC incluyendo el utilizado para realizar el ajuste de la amplitud de escala.

En aquellos analizadores cuya respuesta no sea lineal, se deberá utilizar un número mayor de MRC.

Si se trata de la calibración para la utilización del analizador en el análisis de una mezcla de gas, se utilizarán, al menos, dos patrones de concentraciones inferior y superior respectivamente a las de la mezcla de gas a analizar, próximas a dicha concentración.

Para evitar interferencias con la matriz, los MRC deberán ser mezclas binarias de CO<sub>2</sub>, en diferentes concentraciones, teniendo N<sub>2</sub> como gas complementario.

### 5.3.4.- Definición de los puntos de medida

Se deberá calibrar el analizador en todo su rango de medida. Si el analizador sólo se va a utilizar en un rango de medida determinado, la calibración se realizará en dicho



rango, debiendo constar como limitación de uso este hecho. Las concentraciones de los MRC estarán, cuando sea posible, distribuidas de manera uniforme en todo el rango de medida.

Para la calibración periódica, se recomienda que se realicen diez repeticiones de cada MRC.

La secuencia de las repeticiones puede ser:

- realizar diez medidas de cada MRC, en orden creciente de concentración, o
- realizar una medida, de un MRC cada vez, secuencialmente en orden creciente de concentración hasta completar el número de repeticiones definido.

Si se conoce que el equipo tiene deriva, es aconsejable realizar la secuencia indicada en segundo lugar.

En cualquiera de los dos casos, las lecturas se tomarán después de que se haya estabilizado el valor. Se debe estudiar el tiempo de estabilización para cada analizador. El valor de este tiempo depende de la concentración del componente en la mezcla de gas. Un criterio puede ser considerar el intervalo mayor de todos los observados. Es aconsejable que todas las lecturas se tomen después del mismo tiempo de estabilización.

En el primer caso antes y después de la serie de repeticiones de cada MRC, se tomará una lectura del cero pasando  $N_2$  por todas las conexiones para eliminar los restos de  $CO_2$  que hayan podido quedar.

En el segundo caso se debe hacer pasar  $N_2$  entre medida y medida. Se tomará una lectura del valor del cero cada vez.



Si la secuencia elegida es la primera cuando se haya acabado la misma, se deberá pasar otra vez el MRC de menor concentración, con el fin de evaluar la deriva del analizador.

Para poder tener datos de reproducibilidad dentro del laboratorio es conveniente realizar medidas tres días. Se realizarán, cada día, los ajustes de cero y de la amplitud de escala. Cada laboratorio podrá incluir en este estudio de reproducibilidad la sustitución del técnico que realiza el análisis.

## 5.4.- Toma y tratamiento de datos

### 5.4.1.- Toma de datos

Se deben registrar todas las medidas realizadas durante la calibración, así como todas aquellas actividades que se hayan llevado a cabo durante el proceso.

El registro de las medidas puede ser automático o manual, dependiendo del analizador utilizado.

En cualquiera de los dos casos se debe disponer de registros adecuados, en los que conste:

- Fecha de realización de la calibración.
- Analista.
- Analizador a calibrar (analizador específico de CO<sub>2</sub>).
- Los valores de la concentración de cada medida efectuada y el rango en que se realiza dicha medida.
- Lectura previa del gas cero.
- Equipos auxiliares utilizados (medidor de caudal, medidor de condiciones ambientales).
- Registro de las condiciones ambientales.



- MRC utilizados, la concentración y la incertidumbre indicadas en el certificado (identificación inequívoca de las botellas de mezclas de gas).
- Cualquier dato o actividad realizada que se considere necesaria para asegurar la trazabilidad y repetibilidad de la calibración.

#### 5.4.2.- Tratamiento de datos

Cada analizador puede tener una respuesta cuya función de análisis sea lineal (recta de calibrado), logarítmica, exponencial, etc.

En este procedimiento se expone el cálculo de la función de análisis para el caso en que ésta sea lineal. Para el caso en el que la función de análisis no sea lineal se puede encontrar información sobre el tratamiento de este tipo de funciones en [10].

Si se utiliza una hoja de cálculo deberá validarse el sistema de cálculo de la misma.

A partir de los datos obtenidos de las lecturas del analizador, se calcula el valor medio,  $\bar{y}$  y la desviación típica experimental,  $s$  de cada serie de  $n$  medidas de cada MRC para cada uno de los tres días. Las lecturas pueden ser directas (concentración) o indirectas (mV o % relativo), dependiendo del sistema de análisis.

1. Se establece el criterio de aceptación y rechazo de los datos obtenidos, de forma que los valores no incluidos en el siguiente intervalo serán rechazados:

$$\bar{y} \pm t_{\text{tabulada}} \cdot \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (2)$$



siendo  $t_{\text{tabulada}}$  el valor de la  $t$  de la distribución de Student para  $n - 1$  grados de libertad y el nivel de confianza seleccionado.

El tratamiento de los datos se realizará con los que se hayan aceptado.

2. Se determina la linealidad de la recta de regresión obtenida por el método de mínimos cuadrados utilizando la relación existente entre los valores indicados por el analizador y los correspondientes valores conocidos de concentración de los MRC. A continuación se desarrolla el método de mínimos cuadrados y el estudio de la linealidad de la recta obtenida.

Se dispone de pares de puntos  $(x, \bar{y})$ , donde  $x$  es la concentración del MRC e  $\bar{y}$  es la respuesta del analizador (media de las lecturas realizadas en un día) para ese MRC.

La ecuación de la recta es  $\bar{y} = m \cdot x + b$ , donde  $m$  es la pendiente de la recta y  $b$  la ordenada en el origen.

El ajuste por mínimos cuadrados de las series de los valores de  $x$ , y de los valores de  $\bar{y}$ , es el que hace mínima la suma de los cuadrados de las diferencias existentes entre los valores de los MRC y los valores calculados con la ecuación de la recta

$$\sum_{i=1}^N (\bar{y}_i - b - m \cdot x_i)^2 \quad (3)$$

En este caso los valores de  $m$  y de  $b$  son:



$$m = \frac{S_{x\bar{y}}}{S_{xx}} \quad (4)$$

$$b = \frac{\sum_{i=1}^N \bar{y}_i - m \cdot \sum_{i=1}^N x_i}{N} \quad (5)$$

siendo  $N$  el número de puntos de la recta.

Las desviaciones típicas correspondientes se calculan como:

$$S_{xx} = \sum_{i=1}^N x_i^2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^N x_i\right)^2}{N} \quad (6)$$

$$S_{\bar{y}\bar{y}} = \sum_{i=1}^N \bar{y}_i^2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^N \bar{y}_i\right)^2}{N} \quad (7)$$

$$S_{x\bar{y}} = \sum_{i=1}^N x_i \cdot \bar{y}_i - \frac{\sum_{i=1}^N x_i \cdot \sum_{i=1}^N \bar{y}_i}{N} \quad (8)$$

El coeficiente de correlación  $r$  se calcula como:

$$r = \frac{S_{x\bar{y}}}{\sqrt{S_{xx} \cdot S_{\bar{y}\bar{y}}}} \quad (9)$$

Se considera la recta lineal cuando  $r \geq 0,999$ . En caso contrario el tratamiento debería ser el correspondiente a una función no lineal [10].

Un sistema que permite la validación o no de los resultados obtenidos consiste en calcular las desviaciones típicas de los residuales, de la pendiente y de la ordenada.

La desviación típica de los residuos se calcula como:



$$S_{residual} = \sqrt{\frac{S_{yy} - m^2 \cdot S_{xx}}{N - 2}} \quad (10)$$

La desviación típica de la ordenada en el origen se calcula como:

$$S_b = \frac{S_{residual}}{\sqrt{N - \frac{\left(\sum_{i=1}^N x_i\right)^2}{\sum_{i=1}^N x_i^2}}} \quad (11)$$

La desviación típica de la pendiente se calcula como:

$$S_m = \frac{S_{residual}}{\sqrt{S_{xx}}} \quad (12)$$

Otra forma de evaluar la linealidad de la respuesta es determinando el coeficiente de linealidad ( $C_L$ ) que se calcula a partir de la desviación típica de la pendiente y la pendiente.

$$C_L = \left(1 - \frac{S_m}{m}\right) \cdot 100 \quad (13)$$

La recta se considera lineal cuando  $C_L > 95 \%$ . En caso contrario el tratamiento debería ser el correspondiente a una función no lineal [10].

Cada laboratorio decidirá el uso de uno u otro de los criterios anteriores.



3. Otro parámetro que se tiene en cuenta es la exactitud que permite evaluar el grado de concordancia entre el valor certificado  $C_{MRC}$  y el resultado de introducir el valor medio de las lecturas de cada MRC en la recta.

Un criterio para caracterizar la bondad de la exactitud, es realizar el test de la  $t$  de Student. Si  $|t_{calculada}| < t_{tabulada}$ , entonces el nivel de exactitud es aceptable.

$$t_{calculada} = \frac{\frac{\theta x}{\hat{s}}}{\sqrt{n}} \quad (14)$$

Si el nivel de exactitud no es aceptable, el laboratorio deberá estudiar las causas.

4. La repetición de medidas permite disponer de datos para caracterizar la bondad de la repetibilidad, se calcula el coeficiente de variación porcentual como,

$$CV = \frac{\hat{s}_{rep}}{\hat{x}} \cdot 100 \quad (15)$$

y se verifica si se cumplen los objetivos del laboratorio.

5. La deriva del analizador se puede evaluar volviendo a analizar el MRC de menor concentración al final de la secuencia. Si esta deriva es superior a la indicada por el fabricante del analizador, puede significar que no se ha dejado estabilizar la lectura o que el analizador no está midiendo correctamente.

Si el fabricante no indica la deriva del analizador, cada laboratorio deberá establecer el criterio de aceptación del resultado basándose en los datos obtenidos.



## 6. RESULTADOS

### 6.1. Cálculo de incertidumbre

La asignación y expresión de la incertidumbre se realizará siguiendo los criterios de [2] y [3]. En primer lugar se determinará la expresión de la magnitud de salida (que es el error de la indicación del analizador a calibrar en cada punto de calibración), en función de las distintas magnitudes de entrada.

La determinación del error  $e_x$  de la indicación obtenida con el analizador de CO<sub>2</sub> a calibrar, requiere que antes de medir cada MRC se haga una lectura con gas cero.

$$e_x = \hat{x} - C_{MRC} \quad (16)$$

Para realizar la estimación de la incertidumbre del error de la indicación en cada punto de un analizador específico de CO<sub>2</sub> hay que tener en cuenta cuáles son las contribuciones a la misma.

Cada una de las componentes de incertidumbre que se describen a continuación se calcularán para cada concentración del MRC utilizado. Las contribuciones que se consideran son las siguientes:

- Incertidumbre de los MRC utilizados

La incertidumbre de los MRC utilizados vendrá dada por el valor del certificado dividido por el factor de cobertura ( $k$ ).

$$u_{MRC} = \frac{U_{MRC}}{k} \quad (17)$$

Este valor será único para los tres días de la calibración y para cada MRC utilizado.

- Variaciones en los resultados de las medidas realizadas.
  - Contribución debida a la repetibilidad



La incertidumbre debida a la repetibilidad se evalúa a partir de la desviación típica experimental de cada serie de lecturas de concentración de cada MRC tomadas del analizador  $s_{rep}$ .

$$u_{rep} = \frac{s_{rep}}{\sqrt{n}} \quad (18)$$

siendo  $n$  el número de medidas de cada serie.

Se tiene, para cada MRC, tres valores de  $u_{rep}$ , uno por cada día de la calibración. Como valor final se tomará el mayor de los tres días para cada MRC.

o Reproducibilidad

Esta incertidumbre depende de la desviación típica ( $s_R$ ) de los valores medios de tres repeticiones de diez valores cada una, de cada MRC tomados del analizador. Estos valores han sido medidos en tres días diferentes. Cada laboratorio decidirá si además de los días puede variar alguna otra magnitud de influencia (técnico).

$$u_R = \frac{s_R}{\sqrt{3}} \quad (19)$$

Este valor será único para cada MRC utilizado.

• Resolución del analizador

La incertidumbre debida a la resolución del analizador para cada rango viene dada por la expresión:

$$u_{res} = \frac{res}{\sqrt{12}} \quad (20)$$



Siendo “res” la resolución del analizador (ver definiciones en el apartado 3 de este procedimiento) que, en general, suele depender del ruido de medida.

Este valor puede ser único para los tres días de la calibración y puede ser diferente para cada MRC, según las características del analizador.

- Influencia de la humedad, temperatura y presión

El fabricante del analizador indicará en el manual de instrucciones si la humedad, temperatura y presión influyen en las medidas realizadas y en qué modo. Si no se dispone de estos datos el laboratorio deberá evaluar su influencia en los análisis y en la calibración.

- Linealidad de la respuesta

La incertidumbre de la ordenada en el origen, viene dada por la expresión:

$$u_b = \frac{S_b}{\sqrt{N}} \quad (21)$$

siendo  $N$  el número de puntos de la recta, en este caso tres.

Este valor será único para todos los MRC utilizados, y será distinto cada día. Se tomará el mayor de ellos.

La incertidumbre de la pendiente, viene dada por la expresión:

$$u_m = \frac{S_m}{\sqrt{N}} \quad (22)$$



Este valor será único para todos los MRC utilizados, y será distinto cada día. Se tomará el mayor de ellos.

Para conocer la incertidumbre combinada  $u_{x-\text{calibrado}}$  se deben calcular los coeficientes de sensibilidad de cada una de las componentes de la incertidumbre antes descrita, para ello se debe tener en cuenta la recta de calibrado que se ha obtenido mediante regresión lineal:

$$\bar{y} = m \cdot x + b \quad (23)$$

Despejando en esta ecuación se obtiene la relación entre concentración y señal:

$$x = \frac{\bar{y} - b}{m} \quad (24)$$

### Incertidumbre del error de la indicación

$$e_x = \hat{x} - C_{MRC} \quad (16)$$

Según la ley de propagación de incertidumbres, la incertidumbre de  $e_x$  en cada punto de lectura será:

$$u^2(e_x) = \left( \frac{\partial(e_x)}{\partial(\hat{x})} \right)^2 \cdot u^2(\hat{x}) + \left( \frac{\partial(e_x)}{\partial(C_{MRC})} \right)^2 \cdot u^2(C_{MRC}) \quad (25)$$

Los coeficientes de sensibilidad  $\left( \frac{\partial(e_x)}{\partial(\hat{x})} \right)^2$  y  $\left( \frac{\partial(e_x)}{\partial(C_{MRC})} \right)^2$  son iguales a uno.

La incertidumbre del resultado de introducir el valor medio de las lecturas de cada MRC en la recta ( $u^2(\hat{x})$ ) tiene las siguientes contribuciones:



- Contribución de los MRC empleados ( $u(C_{MRC})$ )
- Contribución debida al proceso de calibración y ajuste de la recta de calibrado ( $u_{x-calibrado}$ )
- Contribuciones debidas a la repetibilidad de la señal del equipo ( $u_y$ )

$u(\hat{x})$  se obtiene a partir de la siguiente ecuación:

$$u(\hat{x}) = \sqrt{u_{x-calibrado}^2 + u^2(C_{MRC})} \quad (26)$$

Donde:

$$u_{x-calibrado}^2 = \frac{u_y^2}{m^2} + \frac{u_b^2}{m^2} + u_m^2 \cdot \frac{(\bar{y} - b)^2}{m^4} \quad (27)$$

$$u_y^2 = u_{rep}^2 + u_R^2 + u_{res}^2 \quad (28)$$

Combinando estas tres ecuaciones se obtiene el valor final de  $u(\hat{x})$ :

$$u(\hat{x}) = \sqrt{\frac{u_{rep}^2}{m^2} + \frac{u_R^2}{m^2} + \frac{u_{res}^2}{m^2} + \frac{u_b^2}{m^2} + u_m^2 \cdot \frac{(\bar{y} - b)^2}{m^4} + u^2(C_{MRC})} \quad (29)$$

La incertidumbre de  $e_x$  vendrá dada por la siguiente ecuación:

$$u(e_x) = \sqrt{\frac{u_{rep}^2}{m^2} + \frac{u_R^2}{m^2} + \frac{u_{res}^2}{m^2} + \frac{u_b^2}{m^2} + u_m^2 \cdot \frac{(\bar{y} - b)^2}{m^4} + 2 \cdot u^2(C_{MRC})} \quad (30)$$

La incertidumbre expandida para cada nivel de concentración, se determina multiplicando la incertidumbre del error de la lectura para cada nivel de concentración por un factor de cobertura  $k = 2$  (se considera que la incertidumbre combinada corresponde a una



distribución normal, por lo que este factor supone una probabilidad de cobertura del 95,45 %).

NOTA: Esto será cierto en general, ya que se puede asumir que se cumplen las condiciones del Teorema Central del Límite, y que, por lo tanto, la incertidumbre combinada sigue una distribución normal, si no fuera así se deberían calcular los grados efectivos de libertad según el Anexo E de [3] o realizar el cálculo de incertidumbres según el suplemento 1 de [2].

$$U = k \cdot u(e_x) \quad (31)$$

El balance de las componentes de la incertidumbre se recoge en la siguiente tabla:



Magnitud $X_i$	Mejor valor estimado de la magnitud $x_i$	Incertidumbre típica $u(x_i)$	Distribución de probabilidad	Coficiente de sensibilidad	Contribución a la incertidumbre combinada $u(y)$
$C_{MRC}$	$C_{MRC}$	$U(C_{MRC})/k$	Normal	2	$2 \cdot U(C_{MRC})/k$
Repetibilidad	Media de lecturas	$s_{rep}/\sqrt{n}$	Normal	$1/m$	$s_{rep}/(m \cdot \sqrt{n})$
Reproducibilidad	Media de medias de los 3 días	$s_R/\sqrt{n}$	normal	$1/m$	$s_R/(m \cdot \sqrt{n})$
Resolución	Resolución del analizador	$Res/\sqrt{12}$	rectangular	$1/m$	$Res/(m \cdot \sqrt{12})$
Linealidad	Ordenada en el origen de la recta de calibración	$S_b/\sqrt{N}$	rectangular	$1/m$	$S_b/(m \cdot \sqrt{N})$
	Pendiente de la recta de calibración	$S_m/\sqrt{N}$	rectangular	$(\bar{y}-b)/m^2$	$S_m \cdot (\bar{y}-b) / (m^2 \sqrt{N})$
$e_x$	-	-	-	-	$u(e_x)$

**Tabla 1.** Balance de incertidumbres.

## 6.2. Interpretación de los resultados

Con fines prácticos se puede estimar la incertidumbre de medida a lo largo de todo el rango de medida, estableciendo la relación existente entre la concentración y la incertidumbre de medida a esa concentración, mediante regresión lineal o no lineal dependiendo de la respuesta del analizador.

## 7. REFERENCIAS

- [1] Vocabulario Internacional de Metrología. Conceptos fundamentales y generales, y términos asociados (VIM). 3ª edición en español 2008.
- [2] Guía para la Expresión de la Incertidumbre de Medida. CEM. Segunda edición en español, 2000.
- [3] Guía EA-4/02 Expression of the uncertainty of measurement in calibration. EA. December 1999.



- [4] UNE-EN ISO 9169:2007. Calidad del aire - Determinación de las características de funcionamiento de los métodos de medida.
- [5] UNE-EN ISO 6141:2007. Análisis de gas. Requisitos de los certificados de los gases y mezclas de gas para calibración.
- [6] UNE 77242:2004. Análisis de gas. Vocabulario
- [7] ISO 6142:2007. Análisis de gas. Preparación de mezclas de gas para calibración. Método gravimétrico.
- [8] UNE-EN ISO 6143:2007. Análisis de gas. Determinación de la composición de mezclas de gas para calibración. Métodos por comparación.
- [9] Manual de instrucciones del analizador.
- [10] J.V. Beck, K.J. Arnold. Parameter Estimation. John Wiley and sons, New York, London, Sydney, Toronto 1977.



## 8.- ANEXOS

### ANEXO I:

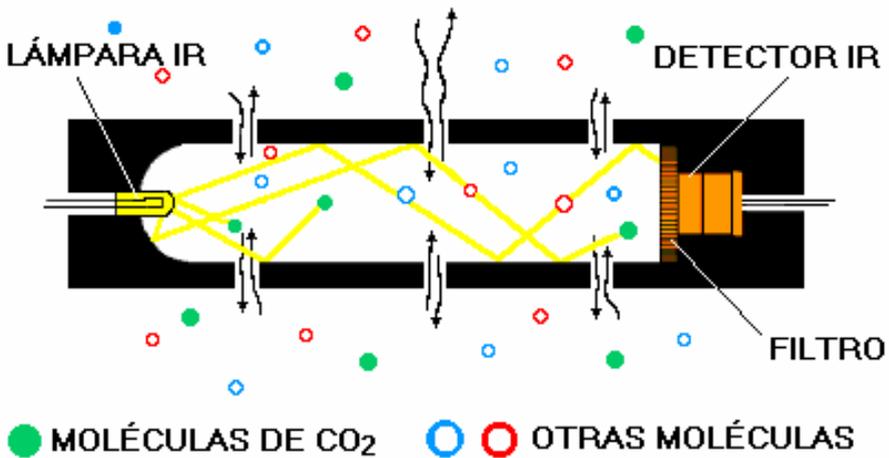
Esquema de la cámara de medición y de un analizador específico de  $\text{CO}_2$  por la técnica Ndir

### ANEXO II:

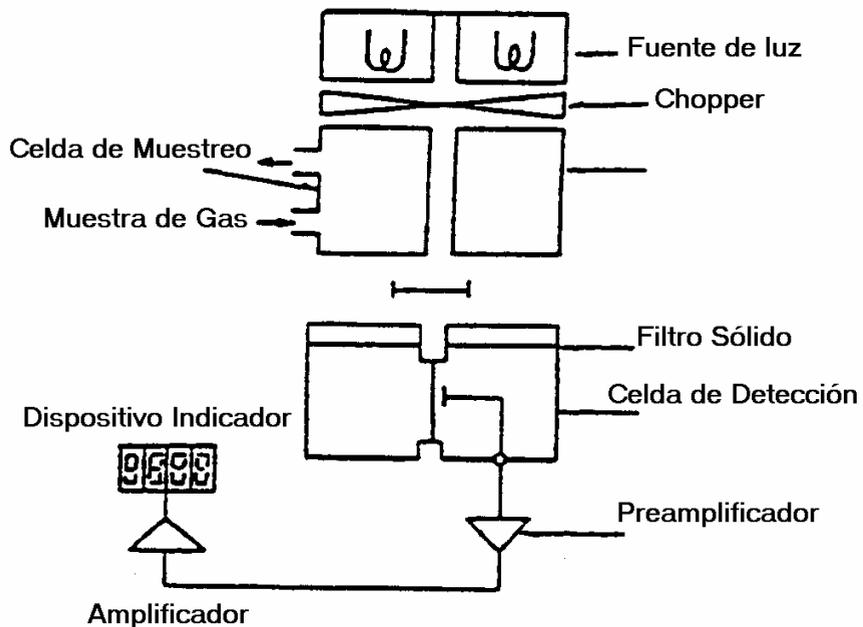
Ejemplo numérico de calibración de un analizador específico de  $\text{CO}_2$  que utiliza la técnica Ndir

## ANEXO I: ESQUEMA DE LA CÁMARA DE MEDICIÓN Y DE UN ANALIZADOR ESPECÍFICO DE CO<sub>2</sub> POR LA TÉCNICA NDIR

### ESQUEMA DE LA CÁMARA DE MEDICIÓN



## ESQUEMA DE UN ANALIZADOR DE CO<sub>2</sub>





## ANEXO II:

### EJEMPLO NUMÉRICO DE CALIBRACIÓN DE UN ANALIZADOR ESPECÍFICO DE CO<sub>2</sub> QUE UTILIZA LA TÉCNICA NDIR

- DATOS**

Se realiza el ejemplo de un cálculo con mezclas de gas con las siguientes composiciones nominales de CO<sub>2</sub> en N<sub>2</sub>:

20 mmol/mol de CO<sub>2</sub>  
60 mmol/mol de CO<sub>2</sub>  
140 mmol/mol de CO<sub>2</sub>

Los patrones utilizados presentan los siguientes valores certificados:

Concentración (mmol/mol)	$U$ (k = 2) (mmol/mol)
19,99	0,02
60,06	0,06
140,18	0,14

Todos los MRC utilizados se encuentran dentro de su fecha de caducidad.

Durante el ensayo las condiciones de humedad, temperatura y presión se mantuvieron estables dentro de los márgenes de variación permitidos.

En las tablas siguientes se recogen los datos experimentales de los tres días de la calibración, las unidades de concentración son % vol puesto que son las unidades en las que indica las lecturas el analizador, los resultados finales se expresarán en mmol/mol.

Además se presentan las indicaciones de la lectura del MRC (1) de más baja concentración leído al final de la secuencia para evaluar la deriva.



El fabricante del analizador indica que la deriva es de  $\pm 1\%$  del valor máximo de escala por día. En este ejemplo el valor máximo de escala es 20 % vol.

A la vista de los datos se puede comprobar que no existe deriva en el proceso de calibración del analizador.

#### Datos día 1:

	MRC 1 (% vol)	MRC 2 (% vol)	MRC 3 (% vol)	MRC 1 (% vol)
Lectura N <sub>2</sub>	0,00	0,00	0,00	0.01
Lectura 1	2,05	6,05	14,02	2,05
Lectura 2	2,06	6,05	14,02	2,06
Lectura 3	2,05	6,05	14,03	2,05
Lectura 4	2,06	6,05	14,03	2,05
Lectura 5	2,05	6,06	14,03	2,06
Lectura 6	2,05	6,05	14,03	2,06
Lectura 7	2,05	6,05	14,02	2,05
Lectura 8	2,06	6,05	14,02	2,06
Lectura 9	2,05	6,05	14,02	2,05
Lectura 10	2,06	6,06	14,02	2,06

#### Datos día 2:

	MRC 1 (% vol)	MRC 2 (% vol)	MRC 3 (% vol)	MRC 1 (% vol)
Lectura N <sub>2</sub>	0,00	0,01	0,00	0,01
Lectura 1	2,05	6,05	14,02	2,05
Lectura 2	2,05	6,05	14,03	2,06
Lectura 3	2,05	6,05	14,03	2,06
Lectura 4	2,05	6,06	14,02	2,06
Lectura 5	2,06	6,05	14,03	2,06
Lectura 6	2,06	6,06	14,02	2,06
Lectura 7	2,05	6,05	14,02	2,05
Lectura 8	2,06	6,06	14,02	2,06
Lectura 9	2,05	6,05	14,02	2,05
Lectura 10	2,06	6,05	14,03	2,06



Datos día 3:

	MRC 1 (% vol)	MRC 2 (% vol)	MRC 3 (% vol)	MRC 1 (% vol)
Lectura N <sub>2</sub>	0,01	0,01	0,00	0,01
Lectura 1	2,06	6,05	14,02	2,06
Lectura 2	2,05	6,05	14,02	2,05
Lectura 3	2,06	6,06	14,03	2,06
Lectura 4	2,06	6,05	14,03	2,06
Lectura 5	2,06	6,06	14,02	2,05
Lectura 6	2,05	6,06	14,03	2,06
Lectura 7	2,05	6,05	14,03	2,05
Lectura 8	2,06	6,05	14,02	2,06
Lectura 9	2,05	6,05	14,03	2,05
Lectura 10	2,05	6,06	14,03	2,06

• **CÁLCULOS**

Aplicando el criterio de aceptación y rechazo descrito en el procedimiento para una probabilidad del 95 % no ha sido necesario rechazar ninguno de los datos primarios.

Se obtienen las rectas de regresión de cada día mediante el ajuste por mínimos cuadrados, en la siguiente tabla se presentan los valores del coeficiente de regresión ( $r$ ) y del coeficiente de linealidad ( $C_L$ ).

	día 1	día 2	día 3
$\bar{y}_{MRC1}(\%VOL)$	2,054	2,054	2,055
$\bar{y}_{MRC2}(\%VOL)$	6,052	6,053	6,054
$\bar{y}_{MRC3}(\%VOL)$	14,024	14,024	14,026
recta de regresión	$y = 0,0996 x + 0,0666$	$y = 0,0996 x + 0,0670$	$y = 0,0996 x + 0,0677$
$r$	0,9999998	0,9999997	0,9999997
$C_L$	99,93	99,92	99,93

Para cada día y cada MRC se obtienen los siguientes resultados operando con la recta de regresión.



	Día 1			Día 2			Día 3		
	MRC 1	MRC 2	MRC 3	MRC 1	MRC 2	MRC 3	MRC 1	MRC 2	MRC 3
$\hat{x}$ mmol/mol	19,958	60,107	140,164	19,954	60,114	140,162	19,956	60,112	140,163
$\hat{s}$ mmol/mol	0,052	0,042	0,052	0,052	0,049	0,052	0,053	0,052	0,052
$e_x$ mmol/mol	0,032	0,047	0,016	0,036	0,054	0,018	0,034	0,052	0,017
$t_{calculada}$	1,93	3,54	0,96	2,19	3,51	1,09	2,06	3,15	1,05
CV (%)	0,26	0,07	0,04	0,26	0,08	0,04	0,27	0,09	0,04

En las siguientes tablas se recogen los valores de cada una de las componentes de incertidumbre para cada MRC, así como el valor de la



incertidumbre combinada ( $u(e_x)$ ) y la expandida ( $U(e_x)$ ) para un factor de cobertura  $k = 2$  :

• **MRC 1:**

Componente	Estimación	Incertidumbre típica	Coefficiente de sensibilidad	Contribución a la incertidumbre mmol/mol
$C_{MRC}$	$C_{MRC}$	0,01	2,0	0,020
Repetibilidad	media de lecturas	0,002	$\frac{1}{0,0996}$	0,017
Reproducibilidad	media de medias de los 3 días	0,0003	$\frac{1}{0,0996}$	0,003
Resolución	escalón del analizador	0,0058	$\frac{1}{0,0996}$	0,058
Linealidad	Ordenada en el origen de la recta	0,0091	$\frac{1}{0,0996}$	0,092
	Pendiente de la recta	0,0001	200,39	0,021
$e_x$	0,036	-	-	0,114



• MRC 2:

Componente	Estimación	Incertidumbre típica	Coficiente de sensibilidad	Contribución a la incertidumbre mmol/mol
$C_{MRC}$	$C_{MRC}$	0,03	2,0	0,06
Repetibilidad	media de lecturas	0,002	$\frac{1}{0,0996}$	0,016
Reproducibilidad	media de medias de los 3 días	0,0006	$\frac{1}{0,0996}$	0,006
Resolución	escalón del analizador	0,0058	$\frac{1}{0,0996}$	0,058
Linealidad	Ordenada en el origen de la recta	0,0092	$\frac{1}{0,0996}$	0,092
	Pendiente de la recta	0,0001	603,69	0,062
$e_x$	0,054	-	-	0,140



• **MRC 3:**

Componente	Estimación	Incertidumbre típica	Coficiente de sensibilidad	Contribución a la incertidumbre mmol/mol
$C_{MRC}$	$C_{MRC}$	0,07	2,0	0,14
Repetibilidad	media de lecturas	0,002	$\frac{1}{0,0996}$	0,016
Reproducibilidad	media de medias de los 3 días	0,0007	$\frac{1}{0,0996}$	0,007
Resolución	Resolución	0,0058	$\frac{1}{0,0996}$	0,058
Linealidad	Ordenada en el origen de la recta	0,0092	$\frac{1}{0,0996}$	0,092
	Pendiente de la recta	0,0001	1407,57	0,144
$e_x$	0,018	-	-	0,23

En la siguiente tabla se recogen los valores de incertidumbre combinada ( $u_{x\text{-calibrado}}$ ) e incertidumbre expandida ( $U$ ) para cada MRC:

	<b>MRC 1</b>	<b>MRC 2</b>	<b>MRC 3</b>
$C_{MRC}$ (mmol/mol)	19,990	60,060	140,18
$e_x$	0,036	0,054	0,018
$u(e_x)$	0,114	0,140	0,23
$U(e_x)$	0,228	0,280	0,46

Con el fin de determinar la incertidumbre del error de indicación correspondiente en cada punto del rango de trabajo, se procede a la



realización de una regresión que permita ajustar los valores de concentración de los distintos MRC utilizados, con la incertidumbre del error de indicación obtenida en cada caso.

Así, se obtiene la siguiente ecuación polinómica de segundo grado:

$$U(k = 2) = 8 \cdot 10^{-6} \cdot C^2 + 0,0007 \cdot C + 0,2115$$
$$r = 1,00000$$

