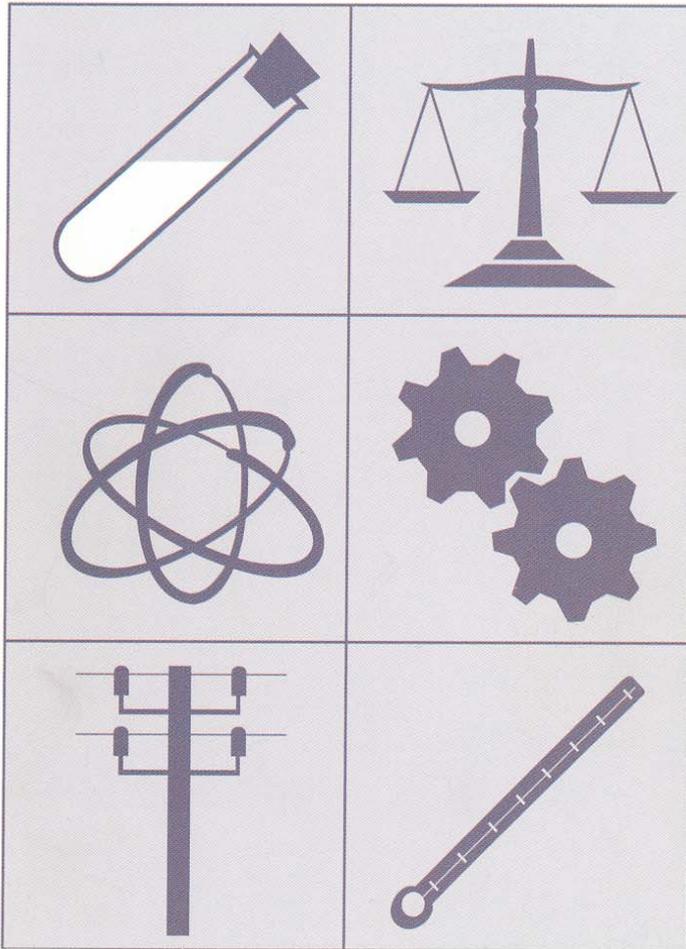


# Metrología

## PROCEDIMIENTO DE CALIBRACIÓN



### PROCEDIMIENTO QU-008 PARA LA CALIBRACIÓN DE ANALIZADORES DE OXÍGENO POR TÉCNICA PARAMAGNÉTICA

m 10



MINISTERIO DE INDUSTRIA, TURISMO Y COMERCIO



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
5. DESCRIPCIÓN.....	14
5.1. Equipos y materiales .....	14
5.2. Operaciones previas .....	15
5.3. Proceso de calibración.....	18
5.4. Toma y tratamiento de datos .....	21
6. RESULTADOS .....	27
6.1. Cálculo de incertidumbres.....	27
6.2. Interpretación de resultados.....	34
7. REFERENCIAS .....	34
8. ANEXOS.....	34



## 1. OBJETO

El presente procedimiento tiene por objeto describir un método para la calibración de analizadores de oxígeno por técnica paramagnética.

## 2. ALCANCE

El presente procedimiento es de aplicación a los analizadores específicos de oxígeno por técnica paramagnética, para determinaciones cuantitativas de oxígeno. La calibración se realiza mediante una función lineal a partir de un mínimo de tres materiales de referencia certificados.

Quedan excluidos de este procedimiento los procesos de utilización del analizador y la estimación de la incertidumbre ligada al uso, que deberá ser calculada por el usuario.

## 3. DEFINICIONES

### Calibración [3] (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.

### Deriva instrumental [3] (4.21)

Variación continua o incremental de una indicación a lo largo del tiempo, debida a variaciones de las características metrológicas de un instrumento de medida

NOTA La deriva instrumental no se debe a una variación de la magnitud medida, ni a una variación de una magnitud de influencia identificada.

### Desviación típica experimental [1] (B.2.17)

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 de medida [3] (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.



### Magnitud de influencia [3] 2.52

Magnitud que, en una medición directa, no afecta a la magnitud que realmente se está midiendo, pero sí afecta a la relación entre la indicación y el resultado de medida.

EJEMPLO 1 La frecuencia en la medición directa de la amplitud constante de una corriente alterna con un amperímetro (también denominado ampémetro en algunos países).

EJEMPLO 2 La concentración de la cantidad de sustancia de bilirrubina en una medición directa de la concentración de la cantidad de sustancia de hemoglobina en plasma sanguíneo humano.

EJEMPLO 3 La temperatura de un micrómetro utilizado para medir la longitud de una varilla, pero no la temperatura de la propia varilla, que puede aparecer en la definición del mensurado.

EJEMPLO 4 La presión de fondo en la fuente de iones de un espectrómetro de masas durante la medida de una fracción molar.

NOTA 1 Una medición indirecta conlleva una combinación de mediciones directas, cada una de las cuales puede estar a su vez afectada por magnitudes de influencia.

NOTA 2 En la GUM, el concepto “magnitud de influencia” se define de acuerdo con la 2ª edición del VIM, por lo comprende no solo las magnitudes que afectan al sistema de medida, como en esta definición, sino que también incluye aquéllas que afectan a las magnitudes realmente medidas. La GUM tampoco limita este concepto a mediciones directas.

### Material de referencia [3] (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 metrologicamente 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) [3] (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 [3] (2.21)

Precisión de medida bajo un conjunto de condiciones de repetibilidad.

#### Condición de repetibilidad de una medición [3] (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 [3] (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 [4] (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.

#### Sustancia paramagnética

Aquella que generalmente resulta débilmente magnética en un campo magnético externo, por lo que se aumenta la inducción debida solamente al campo y que posee una susceptibilidad magnética que disminuye con el aumento de temperatura (ley de Curie). Los gases paramagnéticos son poco numerosos: O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, ClO<sub>2</sub>.

#### Trazabilidad metrológica [3] (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 metroológica 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 metroológicamente trazable y la jerarquía de calibración puede tener forma de estructura ramificada o de red. El esfuerzo realizado para establecer la trazabilidad metroológica de cada valor de entrada debería ser en proporción a su contribución relativa al resultado de la medición.

NOTA 5 La trazabilidad metroológica 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

La molécula de oxígeno tiene una alta susceptibilidad magnética, es decir, que es atraída por los campos magnéticos. Los analizadores específicos de oxígeno por técnica paramagnética aprovechan esta propiedad.

La medida del oxígeno gaseoso, se basa en el cambio de la fuerza magnética que actúa sobre un cuerpo de ensayo suspendido en un campo magnético no uniforme, cuando este cuerpo se encuentra rodeado de una muestra de gas.

El cuerpo de ensayo consiste en dos pequeñas esferas de cristal unidas a través de una varilla. Este conjunto se monta horizontalmente y está suspendido sobre una fibra de cuarzo tensa en el campo



magnético no uniforme. En el centro de la varilla hay un pequeño espejo sobre el que se enfoca un haz de luz. La corriente eléctrica diferencial de salida de las fotocélulas es amplificada y conducida en forma de realimentación a una bobina devanada en torno al conjunto suspendido.

Cuando no hay oxígeno presente en la muestra de gas, el conjunto de torsión gira hasta que la señal de salida de las fotocélulas sea cero.

Sin embargo, cuando se introduce en la cámara donde se encuentra el cuerpo de ensayo una muestra de gas que contiene oxígeno, se altera la fuerza magnética y el cuerpo de ensayo rota. La corriente necesaria para mantener el conjunto de torsión a cero, es proporcional a la concentración de oxígeno en la muestra.

Los analizadores de oxígeno están ajustados en una escala normalizada con el cero para el nitrógeno puro y el 100 % para el oxígeno puro.

El límite superior del rango de la calibración se tomará teniendo en cuenta la mayor concentración esperada de oxígeno en las muestras a analizar.

Los gases de calibración deben tener el contenido en oxígeno certificado y el gas complementario debe ser el mismo que el de la muestra a analizar. El caudal y el flujo de estos gases de calibración deben ser del mismo orden que los de la muestra.

En el Anexo I se presenta un esquema de un analizador específico de  $O_2$  por técnica paramagnética.

### Abreviaturas y símbolos

$b$	ordenada en el origen de la recta de regresión
$C_L$	coeficiente de linealidad
$C_{MRC} \equiv X$	concentración del MRC
$CV$	coeficiente de variación
$e_x$	error de la indicación en cada punto de lectura



$k$	factor de cobertura
$m$	pendiente de la recta de regresión
MRC	material de referencia certificado
$n$	número de medidas
$N$	número de puntos de calibración
PFA	perfluoroalcohexil
$r$	coeficiente de regresión lineal
$R$	reproducibilidad
$rep$	repetibilidad
$res$	resolución
$s$	desviación típica experimental de las respuestas
$\hat{s}$	desviación típica experimental de los valores de concentración de MRC leídos en la recta
$S$	desviación típica
$t$	valor de la distribución $t$ de Student
$u$	incertidumbre típica
$U$	incertidumbre expandida
$\hat{x}$	valor medio de concentración de MRC leído en la recta
$y$	respuesta del analizador
$\bar{y}$	valor medio de la respuesta

## 5. DESCRIPCIÓN

### 5.1. Equipos y materiales

- Analizador específico de  $O_2$  por técnica paramagnética, objeto de calibración.
- MRC. Los MRC serán preferiblemente binarios y cubrirán todo el rango de concentraciones de las muestras a analizar.
- $N_2$  puro. Este  $N_2$  no debe contener más de  $100 \mu\text{mol/mol}$  de  $O_2$ .
- Medidores de caudal tipo rotámetro o de tipo másico.
- Reductores de presión.



- Manómetros asociados a los reductores de presión y que permitan la lectura de alta presión de la botella (20 MPa máximo) y la de baja presión que va al equipo (alrededor de 0,2 MPa).
- Sistema de extracción forzada de gases.
- Tubo de entrada de los gases al analizador, de diámetro y material adecuados (por ejemplo PFA, acero inoxidable, etc.).
- Tubo de salida de los gases del analizador al sistema de extracción, de diámetro adecuado.
- Racores adecuados para la realización de las conexiones.
- Llaves fijas o inglesas para realizar las conexiones.
- Líquido detector de fugas.
- Cronómetro con una resolución de 1 s.

## 5.2. Operaciones previas

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

### 5.2.1.- Identificación e instrucciones para el manejo del analizador

El analizador se identificará de forma inequívoca (marca, modelo, número de serie, código específico del laboratorio que va a realizar la calibración, o cualquier dato que permita su identificación).

Se estudiará el manual de instrucciones del analizador a calibrar con el fin de conocer su manejo y las instrucciones específicas de calibración, así como todas aquellas características del analizador necesarias para realizar la



calibración (tiempo de calentamiento, ajustes, presión y caudal de entrada que necesita, etc.).

En todo caso, deberán consultarse las especificaciones técnicas del fabricante en cuanto a las magnitudes de influencia indicadas en el manual de uso del analizador. Por ejemplo, la presencia de otros gases en las mezclas utilizadas como MRC, puede hacer necesario aplicar unas correcciones, por lo que en lo posible se utilizarán como MRC mezclas binarias de  $O_2$  en  $N_2$  como gas complementario.

En el anexo II, se muestra un ejemplo del cálculo de correcciones a aplicar cuando se utilizan mezclas de gas no binarias.

#### 5.2.2.- Acondicionamiento

El analizador y las botellas de gas deben estar a la misma temperatura a la que se realice la calibración (normalmente  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), por lo tanto, si se encuentran en locales con una temperatura diferente, deberán permanecer en el laboratorio durante 24 horas antes de iniciar la calibración, con el fin de asegurar la estabilización térmica.

Dadas las características constructivas y funcionales del equipo, la calibración se realizará siempre en el laboratorio, y no requiere en general condiciones ambientales particulares. Sin embargo, es necesario tener un registro de las condiciones ambientales (presión, temperatura y humedad) en las que se efectuó la calibración y comprobar que la variación de la temperatura no es superior a  $2\text{ }^{\circ}\text{C}$ , la de humedad relativa al  $5\%$  y que la presión atmosférica es estable a lo largo del proceso.

Antes de comenzar la calibración, el analizador llevará conectado a la red como mínimo una hora o bien lo recomendado por el fabricante. Transcurrido el tiempo de



calentamiento, se verificará que ninguna de las alarmas del analizador se encuentre activada.

#### 5.2.3.- Condiciones de seguridad

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.

Al tratarse el O<sub>2</sub> de un gas comburente, sería recomendable instalar un sistema de detección específico para eliminar todo riesgo de sobreoxigenación de la atmósfera de trabajo.

#### 5.2.4.- Preparación de las botellas

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 reductores de presión, teniendo la precaución de comprobar que están cerrados tanto la botella como el reductor.

Purgado de las botellas de gas: es preciso asegurar que la composición del gas es la misma a lo largo de toda la conexión, tanto a salida de las botellas de gas a través del reductor, como la que llega al analizador a través de la conexión específica.

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 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 repitiendo la operación anterior 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 es 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.

### 5.3. Proceso de calibración

#### 5.3.1.- Disposición de los equipos

Se conecta la botella de gas, ya purgada, al analizador a calibrar a través de la conexión específica de entrada de muestra. Si el equipo no dispone de una válvula de regulación del caudal del gas, es conveniente intercalar una válvula de regulación entre la botella y el analizador con el fin de poder controlar el flujo de entrada del gas y evitar golpes de presión.

Con la válvula de regulación cerrada, se abre la botella de gas y el reductor hasta tener una presión de salida del orden de 0,2 MPa.

Si el analizador lleva incorporado un rotámetro, ajustado por el fabricante, se permite el paso de gas a través de la válvula hasta que el flotador del rotámetro esté situado en la posición recomendada por el fabricante del analizador.



Si el analizador no lleva incorporado un rotámetro, es aconsejable intercalar un medidor de caudal, preferiblemente másico, entre la botella de gas y el analizador. En cualquier caso, este medidor de caudal, debe estar calibrado para el tipo de mezcla de gas que se va a utilizar. De lo contrario, se deben conocer las equivalencias si se trabaja con otros gases distintos de aquel para el que fue calibrado o bien, aplicar las correcciones necesarias, según las instrucciones del fabricante del medidor. Con ello se regula el caudal para ajustarlo a lo especificado por el fabricante del analizador.

A través de la conexión de salida del analizador, el gas es conducido al sistema de extracción forzada. Para comprobar que no hay obstrucción dentro del analizador, es conveniente intercalar un rotámetro de purga entre el analizador y el sistema de extracción. Este rotámetro deberá estar permanentemente abierto para permitir la salida del gas, que se pondrá de manifiesto al estar el flotador del rotámetro en suspensión.

#### 5.3.2.- Detección de fugas

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 fuese así, se deberá revisar esa conexión y eliminar la fuga. No se debe comenzar la calibración si se sigue detectando alguna fuga.

Cada vez que se conecte una botella o un rotámetro, se comprobará la ausencia de fugas en las nuevas conexiones.

#### 5.3.3.- Ajuste del analizador



El ajuste se realizará como mínimo con la frecuencia que indique el fabricante del analizador en el manual de instrucciones.

Una vez transcurrido el tiempo de calentamiento indicado por el fabricante, o como mínimo una hora, se procede al ajuste en el cero y en el límite superior del rango en el que se va a trabajar.

Para el ajuste en el cero, se hace pasar  $N_2$  puro a través del analizador hasta que el flujo de gas sea el recomendado por el fabricante.

Después de al menos 10 minutos, una vez que la lectura sea estable, se ajusta a cero la indicación del analizador siguiendo las instrucciones del fabricante.

Se permite aún por un corto periodo de tiempo el paso de gas con el fin de comprobar que no haya derivas.

A continuación se cambia la botella, teniendo la precaución de evitar escapes de gas, y se conecta la botella del MRC de mayor concentración en el rango de trabajo, preparada según lo descrito en el apartado 5.2.4.

Se regula el caudal de gas de este MRC de manera que al analizador llegue lo indicado por el fabricante. Después de al menos 5 minutos, una vez estabilizada la lectura, se ajusta la indicación del analizador a la concentración de  $O_2$  del MRC especificado en su certificado. Este valor se asigna previamente según las instrucciones del fabricante, en las unidades de concentración adecuadas.

#### 5.3.4.- Calibración del analizador

La calibración del analizador para la caracterización de la linealidad, la exactitud, la repetibilidad, la reproducibilidad y la deriva, se realiza periódicamente, a lo largo de tres días y



utilizando un mínimo de tres MRC, los mismos durante los tres días.

Cada día, se realiza el ajuste del analizador en el cero y en el límite superior del rango de trabajo habitual. Posteriormente, se realiza la calibración haciendo 10 medidas consecutivas para cada MRC. Estas 10 medidas, se tomarán a intervalos regulares de tiempo, suspendiendo el caudal de gas entre medidas y esperando la estabilización de la medida. Los MRC se hacen pasar en orden creciente de concentración.

Antes de cada serie de repeticiones de cada MRC, se hace una lectura del cero, pasando  $N_2$  puro y esperando la estabilización de la lectura. En el caso de analizadores multirango, la lectura de cero previa a cada serie de medidas se realizará en el mismo rango en que se va a medir el MRC.

Al finalizar la última serie de medidas, se pasa  $N_2$  puro para limpiar la célula de medida.

La elección de los MRC se hará de forma que se encuentren uniformemente repartidos y cubriendo todo el rango de trabajo.

Además de esta calibración periódica descrita, se realizará la calibración simultánea siempre que se analicen mezclas de gas de concentración desconocida de  $O_2$ . Para ello se realizará el ajuste antes de uso en el cero y en el punto más alto de rango de trabajo.

Posteriormente se analizan en orden creciente de concentración todas las botellas, intercalando los MRC elegidos con las mezclas de gas de concentración de  $O_2$  desconocida.



A continuación, se determina la concentración de  $O_2$  desconocida a partir de la función de calibrado determinada a partir de los valores certificados y de las respuestas de los MRC.

#### 5.4.- Toma y tratamiento de datos

Se registran todas las medidas realizadas durante la calibración, incluyendo los valores medidos antes y después del ajuste del analizador, tanto en el cero como en el punto de mayor concentración. Asimismo se registrarán todas aquellas actividades que se hayan llevado a cabo durante el proceso de calibración.

El registro de las medidas puede ser automático o manual dependiendo del analizador utilizado. En cualquiera de los dos casos se debe disponer de formatos adecuados en los que consten los siguientes datos para cada MRC y día:

- La fecha de realización de la calibración.
- El analista.
- El analizador a calibrar.
- La identificación, la concentración y la incertidumbre especificadas en el certificado de cada MRC.
- Los valores de la concentración y del caudal, si procede, en las 10 medidas efectuadas.
- La lectura previa del gas cero y el rango seleccionado.
- Las condiciones ambientales al comienzo y al final del ensayo.
- Los equipos de medida auxiliares utilizados, como medidores de caudal y equipo de medida de condiciones ambientales.



- Cualquier dato o actividad realizada que se considere necesaria para asegurar la trazabilidad y repetibilidad de la calibración.

Si se utiliza una hoja de cálculo, debe 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.

Las lecturas del analizador pueden ser directas, en concentración, o indirectas, en mV,

Se establece el criterio de aceptación y rechazo de las respuestas obtenidas para cada MRC de forma que los valores no incluidos en este intervalo serán rechazados:

$$\bar{y} \pm t_{\text{tabulada}} \cdot \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (1)$$

siendo  $t_{\text{tabulada}}$  el valor de la distribución de Student, para  $n-1$  grados de libertad correspondiente a una probabilidad dada por el nivel de confianza seleccionado.

Por lo general los analizadores específicos de  $O_2$  son bastante lineales, por lo que se prevé la obtención de una función de calibración por regresión lineal enfrentando las concentraciones de los distintos MRC, con los respectivos valores medios de las respuestas individuales para cada MRC.

Se evalúan los siguientes parámetros:

1. Linealidad del instrumento. Se determina la linealidad de la recta de regresión por el método de los 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 una serie de parejas 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

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

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

$$m = \frac{S_{xy}}{S_{xx}} \quad (3) \quad b = \frac{\sum_{i=1}^N \bar{y}_i - m \cdot \sum_{i=1}^N x_i}{N} \quad (4)$$

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

Las desviaciones típicas correspondientes se calculan como:

$$S_{xx} = \sum_{i=1}^N x_i^2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^N x_i\right)^2}{N} \quad (5) \quad S_{yy} = \sum_{i=1}^N \bar{y}_i^2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^N \bar{y}_i\right)^2}{N} \quad (6)$$

$$S_{xy} = \sum_{i=1}^N x_i \cdot \bar{y}_i - \frac{\sum_{i=1}^N x_i \cdot \sum_{i=1}^N \bar{y}_i}{N} \quad (7)$$

El coeficiente de regresión  $r$  se calcula como:

$$r = \frac{S_{xy}}{\sqrt{S_{xx} \cdot S_{yy}}} \quad (8)$$

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

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 residuales se calcula como:

$$S_{residuales} = \sqrt{\frac{S_{yy} - m^2 \cdot S_{xx}}{N - 2}} \quad (9)$$

La desviación típica de la pendiente se calcula como:

$$S_m = \frac{S_{residuales}}{\sqrt{S_{xx}}} \quad (10)$$

y se utiliza para evaluar la linealidad de la recta, que se calcula con el coeficiente de linealidad,  $C_L$

$$C_L = \left(1 - \frac{S_m}{m}\right) \cdot 100 \quad (11)$$



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

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

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

$$S_b = \frac{S_{\text{residuales}}}{\sqrt{N - \frac{\left(\sum_{i=1}^N x_i\right)^2}{\sum_{i=1}^N x_i^2}}} \quad (12)$$

2. Exactitud,  $E$ . Este parámetro evalúa el grado de concordancia entre el valor certificado,  $C_{MRC}$  y la media de cada serie de valores del MRC leídos en la recta de calibración  $\hat{x}$

$$E = |C_{MRC} - \hat{x}| \quad (13)$$

donde  $\hat{x}$  se obtiene de:

$$\hat{x} = \frac{\bar{y} - b}{m} \quad (14)$$

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



$$t_{calculada} = \frac{e^x}{\frac{\hat{S}}{\sqrt{n}}} \quad (15)$$

siendo  $\hat{S}$  la desviación típica experimental de los valores de concentración leídos en la recta para cada nivel de concentración.

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

3. La repetición de las medidas permite disponer de datos para caracterizar la bondad de la repetibilidad mediante el coeficiente de variación porcentual:

$$CV = \frac{\hat{S}}{\bar{x}} \cdot 100 \quad (16)$$

y se verifica si se cumplen los objetivos del laboratorio.

4. La deriva del analizador se evalúa midiendo el MRC de menor nivel de concentración al término del ensayo diario de la secuencia de calibración. Si la deriva es superior a la indicada por el fabricante del analizador, puede indicar 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 la guía para la Expresión de la Incertidumbre de Medida [1] y de la guía EA-4/02 [2]. 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  $O_2$  a calibrar, requiere que antes de medir cada MRC se haga una lectura con gas cero.

$$e_x = \hat{x} - C_{MRC} \quad (17)$$

### Asignación de las componentes de la incertidumbre

Para realizar la estimación de la incertidumbre del error de la indicación en cada punto de un analizador específico de  $O_2$  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:

#### 1. Incertidumbre típica del MRC

Se determina a partir del valor de la incertidumbre certificada y se expresa como incertidumbre típica absoluta. Por ejemplo, en el caso del valor de incertidumbre expandida certificada con un factor de cobertura  $k$  :

$$u_{MRC} = \frac{U_{MRC}}{k} \quad (18)$$

Se tiene una única  $u_{MRC}$  para cada nivel de concentración.

#### 2. Incertidumbre de repetibilidad



Viene dada por la desviación típica experimental de la media de cada serie de lecturas de concentración de cada MRC tomadas del analizador  $s_{rep}$ .

$$u_{rep} = \frac{s_{rep}}{\sqrt{n}} \quad (19)$$

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.

### 3. Incertidumbre de reproducibilidad

Viene dada por la desviación típica experimental de los valores medios de tres repeticiones de diez valores cada una, de cada MRC tomadas del analizador. Estos valores han sido medidos en tres días diferentes.

Cada laboratorio decidirá si además de los días, puede cambiar alguna otra magnitud de influencia, como por ejemplo el técnico.

$$u_R = \frac{s_R}{\sqrt{3}} \quad (20)$$

Este valor será único para cada MRC utilizado.

### 4. Incertidumbre de resolución del analizador

Se calcula como incertidumbre típica de tipo B tomando en consideración una distribución de probabilidad rectangular:



$$u_{res} = \frac{res}{\sqrt{12}} \quad (21)$$

siendo “res”, la resolución del analizador indicada por el fabricante.

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

En analizadores multirango, se tendrá en cuenta la resolución según el rango de trabajo seleccionado.

#### 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 que modo. Si no se dispone de esta información, se aplicarán las correcciones adecuadas en base a la información disponible.

#### 5. Incertidumbre de linealidad

Viene dada por las desviaciones de la ordenada en el origen y la pendiente de la recta de calibración y se calculan como incertidumbres típicas de tipo A

$$u_b = \frac{S_b}{\sqrt{N}} \quad (22)$$

$$u_m = \frac{S_m}{\sqrt{N}} \quad (23)$$

considerando  $N$  puntos de calibración.

Para combinar las componentes de incertidumbre consideradas para cada nivel de concentración  $u_{x\text{-calibrado}}$ , se calculan los coeficientes de sensibilidad correspondientes, tomando en consideración la función de calibración obtenida mediante regresión lineal:



$$y = m \cdot x + b \quad (24)$$

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

$$x = \frac{\bar{y} - b}{m} \quad (25)$$

### Incertidumbre del error de la indicación

$$e_x = \hat{x} - C_{MRC} \quad (17)$$

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

$$u^2(e_x) = \left( \frac{\partial(e_x)}{\partial(\hat{x})} \right)^2 \cdot u^2(\hat{x}) + \left( \frac{\partial(e_x)}{\partial(C_{MRC})} \right)^2 \cdot u^2(C_{MRC}) \quad (26)$$

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 la unidad.

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 ( $u_{x\text{-calibrado}}$ )
- Contribuciones debidas a la repetibilidad de la señal del equipo ( $u_y$ )

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



$$u(\hat{x}) = \sqrt{u_{x\text{-calibrado}}^2 + u^2(C_{MRC})} \quad (27)$$

Donde:

$$u_{x\text{-calibrado}}^2 = \frac{u_y^2}{m^2} + \frac{u_b^2}{m^2} + u_m^2 \cdot \frac{(\bar{y} - b)^2}{m^4} \quad (28)$$

$$u_y^2 = u_{\text{rep}}^2 + u_R^2 + u_{\text{res}}^2 \quad (29)$$

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

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

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

$$u(e_x) = \sqrt{\frac{u_{\text{rep}}^2}{m^2} + \frac{u_R^2}{m^2} + \frac{u_{\text{res}}^2}{m^2} + \frac{u_b^2}{m^2} + u_m^2 \cdot \frac{(\bar{y} - b)^2}{m^4} + 2 \cdot u^2(C_{MRC})} \quad (31)$$

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.

Para un nivel de confianza del 95 %,  $k = 2$ .

$$U = k \cdot u(e_x) \quad (32)$$

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

Componente	Valor	Incertidumbre típica	Tipo de distribución	Coefficiente de sensibilidad	Contribución a la incertidumbre combinada
$C_{MRC}$	$C_{MRC}$	$u(C_{MRC}) = \frac{U(C_{MRC})}{k}$	normal	2	$2 \cdot \frac{U(C_{MRC})}{k}$
Repetibilidad	Media de lecturas	$u_{rep} = \frac{s_{rep}}{\sqrt{n}}$	normal	1/m	$\frac{s_{rep}}{m \cdot \sqrt{n}}$
Reproducibilidad	Media de las medias en los 3 días de medida	$u_R = \frac{s_R}{\sqrt{3}}$	normal	1/m	$\frac{s_R}{m \cdot \sqrt{3}}$
Resolución	Resolución del analizador	$u_{res} = \frac{s_{res}}{\sqrt{12}}$	rectangular	1/m	$\frac{s_{res}}{m \cdot \sqrt{12}}$
Linealidad	Ordenada en el origen de la recta	$u_b = \frac{S_b}{\sqrt{N}}$	normal	1/m	$\frac{S_b}{m \cdot \sqrt{N}}$
	Pendiente de la recta	$u_m = \frac{S_m}{\sqrt{N}}$	normal	$(\bar{y} - b)/m^2$	$\frac{S_m \cdot (\bar{y} - b)}{m \cdot \sqrt{N}}$
$e_x$	$k - C_{MRC}$				



## 6.2. Interpretación de resultados

Con fines prácticos se puede estimar la incertidumbre de medida a lo largo de todo el rango de medida mediante un ajuste por regresión entre la concentración del MRC y la incertidumbre expandida determinada para esa concentración.

## 7. REFERENCIAS

- [1] Guía para la Expresión de la Incertidumbre de Medida. Tercera edición en español, 2009. CEM
- [2] Guía EA-4/02 Expression of the Uncertainty of Measurement in Calibration. EA. December 1999.
- [3] Vocabulario Internacional de términos básicos y generales de Metrología (VIM). Tercera edición en español. 2008. CEM.
- [4] Manual de funcionamiento del analizador de O<sub>2</sub>.
- [5] Métodos instrumentales de análisis. Willard. 1991.
- [6] UNE-EN ISO 6143:2007. Análisis de gas. Métodos de comparación para determinar y comprobar la composición de mezclas de gas para calibración.

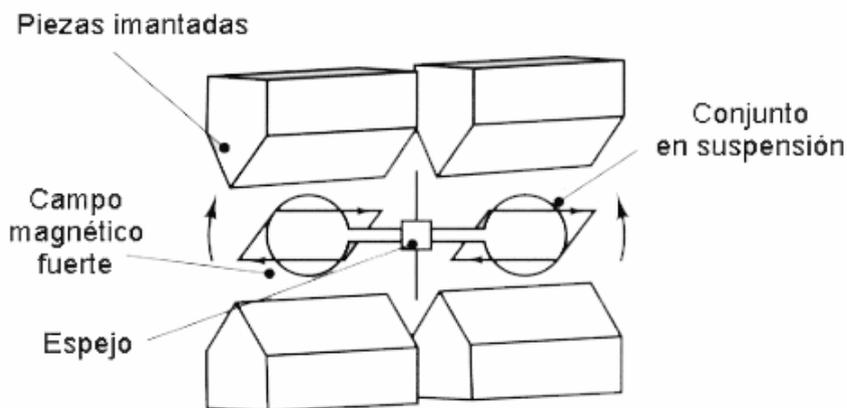
## 8. ANEXOS

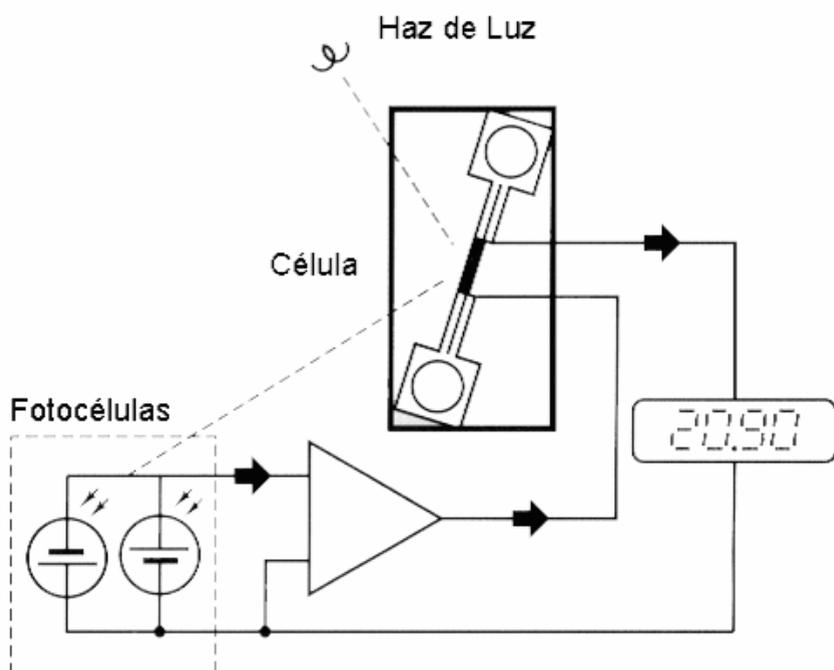
**Anexo I: Esquema de un analizador específico de O<sub>2</sub> por técnica Paramagnética.**

**Anexo II: Cálculo de la corrección debida a la interferencia de otros gases.**

**Anexo III: Ejemplo numérico de calibración de un analizador específico de O<sub>2</sub> por técnica paramagnética**

### Anexo I: Esquema de un analizador específico de O<sub>2</sub> por técnica Paramagnética







## Anexo II: Cálculo de la corrección debida a la interferencia de otros gases

La molécula de oxígeno es una molécula fuertemente paramagnética por lo que puede ser atraída por un campo magnético. En teoría todos los demás gases se pueden considerar débilmente diamagnéticos pero si se requieren medidas con mayor precisión, sería necesario corregir los valores de estos en una hipotética mezcla gaseosa.

### EJEMPLO [4]

Se tiene una mezcla que contiene: 10% de CO<sub>2</sub>, 5% de CO, 5% de n-octano y 78% de N<sub>2</sub>.

La siguiente tabla muestra la susceptibilidad magnética del volumen para los componentes gaseosos de la anterior mezcla (normalizado para nitrógeno a 0 y oxígeno a 100)

Gas	Fórmula	Susc. Mag. Molar  x 10 <sup>-4</sup>	Error Cero			
			20°C x 0,01%	50°C x 0,01%	60°C x 0,01%	110°C x 0,01%
dióxido de Carbono	CO <sub>2</sub>	-21,00	-0,26	-0,29	-0,3	-0,34
monóxido de carbono	CO	-9,80	0,06	0,07	0,07	0,08
n-octano	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	-96,63	-2,45	-2,70	-2,78	-3,19
nitrógeno	N <sub>2</sub>	-12,00	0,00	0,00	0,00	0,00

El efecto paramagnético varía con la temperatura.



Si se analiza a 50 °C, habrá que aplicar la siguiente corrección:

10 % CO <sub>2</sub>	-0,29 x 10 <sup>-2</sup> x 10	=	-0,029
5 % CO	+0,07 x 10 <sup>-2</sup> x 5	=	+0,004
5 % n-octano	-2,70 x 10 <sup>-2</sup> x 5	=	-0,135
78 % N <sub>2</sub>	+0,00 x 10 <sup>-2</sup> x 78	=	0,000
			-----
Efecto de la influencia de estos gases		=	-0,160 % O <sub>2</sub>

Este efecto debe corregirse cuando se ajuste el cero y la concentración más alta. En este caso el cero será  $-(-0,160) = +0,16$  % O<sub>2</sub>



### Anexo III: Ejemplo numérico de calibración de un analizador específico de O<sub>2</sub> por técnica paramagnética

#### DATOS

Se procede a la calibración de un analizador específico de O<sub>2</sub> de control en el rango de trabajo comprendido entre el 0 % vol y el 20,9 % vol. Para ello se seleccionan tres MRC de concentraciones nominales 10 mmol/mol, 100 mmol/mol y 209 mmol/mol cuyos certificados arrojan la siguiente información en cuanto a concentración e incertidumbre expandida para  $k = 2$  :

MRC 1 (10,001 ± 0,010) mmol/mol

MRC 2 (100,07 ± 0,10) mmol/mol

MRC 3 (209,00 ± 0,21) mmol/mol

Para el control del caudal de trabajo, se interpone un medidor de flujo másico entre MRC y analizador. No es preciso realizar correcciones debidas al caudal a la vista de las especificaciones dadas por el fabricante del medidor. Asimismo se interpone una válvula que permite interrumpir el flujo entre medidas de un mismo MRC.

La toma de datos de condiciones ambientales; de las lecturas con anterioridad y posterioridad a los ajustes a cero y en el punto más alto del rango de trabajo y de los ceros entre MRC, no ponen de manifiesto hechos relevantes a tener en cuenta.

Datos primarios, expresados en % vol:



Dia 1			Dia 2			Dia 3		
0,02	0,00	0,02	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01
MRC 1	MRC 2	MRC 3	MRC 1	MRC 2	MRC 3	MRC 1	MRC 2	MRC 3
1,00	10,00	20,89	0,99	10,00	20,89	1,00	10,00	20,88
1,00	10,00	20,89	0,99	10,00	20,89	1,00	10,00	20,88
0,99	10,00	20,89	0,99	10,00	20,89	0,99	10,00	20,89
0,99	9,99	20,89	0,99	10,00	20,90	0,99	10,00	20,89
0,99	9,99	20,89	0,99	9,99	20,90	0,99	9,99	20,89
0,99	10,00	20,89	0,99	10,00	20,90	0,99	9,99	20,89
1,00	9,99	20,89	1,00	9,99	20,90	0,99	9,99	20,89
0,99	9,99	20,89	0,99	9,99	20,90	0,99	9,99	20,89
0,99	9,99	20,90	0,99	10,00	20,90	0,99	9,99	20,89
0,99	9,99	20,90	1,00	9,99	20,90	0,99	9,99	20,89



La primera fila de la tabla contiene las lecturas de cero realizadas con anterioridad a las lecturas de cada MRC. La cuarta columna por día comprende las lecturas del primer MRC al término de los ensayos con la finalidad de evaluar la deriva. Estas lecturas no se tendrán en cuenta en la realización de los cálculos.

Las especificaciones contenidas en el manual del fabricante en cuanto a deriva, tanto en el cero como en el punto más alto del intervalo de trabajo, es de 0,1 % vol semanal. Las variaciones diarias entre valores medios de las serie de lecturas para el primer MRC son de 0,001 % vol, manteniéndose la deriva dentro de la especificación del fabricante.

## 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 lineal ( $r$ ) y del coeficiente de linealidad ( $C_L$ ).

$C_{MRC}$ (mmol/mol)	$\bar{y}$ día 1	$\bar{y}$ día 2	$\bar{y}$ día 3
<b>10,001</b>	0,993	0,992	0,994
<b>100,07</b>	9,994	9,996	9,994
<b>209,00</b>	20,892	20,897	20,888
<b>Regresión lineal</b>	$y = 0,100 \cdot x - 0,009$	$y = 0,100 \cdot x - 0,010$	$y = 0,100 \cdot x - 0,007$
$r$	1,000	1,000	0,999
$C_L$	0,999	0,999	0,999

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



Día	1			2			3		
	$C_{MFC}$ (mmol/mol)	10,001	100,07	209,00	10,001	100,07	209,00	10,001	100,07
$\bar{x}$ (mmol/mol)	10,021	100,03	209,02	10,020	100,04	209,02	10,016	100,04	209,01
$s$ (mmol/mol)	0,048	0,052	0,042	0,042	0,052	0,048	0,070	0,052	0,042
$e_x$ (mmol/mol)	0,020	0,037	0,017	0,019	0,035	0,016	0,015	0,028	0,013
$f_{esciladas}$	1,31	2,24	1,24	1,42	2,12	1,03	0,70	1,72	0,95
CV%	0,48	0,05	0,02	0,42	0,05	0,02	0,70	0,05	0,02



El balance de incertidumbre se obtiene para cada nivel de concentración, tomando en consideración, en su caso, la contribución a la incertidumbre más desfavorable de las obtenidas en los tres días de ensayo.

## MRC 1

Componente	Valor	Incertidumbre típica	Tipo de distribución	Coefficiente de sensibilidad	Contribución a la incertidumbre combinada
$C_{\text{rec}}$	10,001	0,010	normal	2,0	0,020
Repetibilidad	Media de lecturas	0,002 2	normal	1/0,1	0,022
Reproducibilidad	Media de las medias en los 3 días de medida	0,001 4	normal	1/0,1	0,014
Resolución	Resolución del analizador	0,005 8	rectangular	1/0,1	0,058
Linealidad	Ordenada en el origen de la recta	0,005 7	normal	1/0,1	0,057
	Pendiente de la recta	0,000 042	normal	100,213	0,004
$e_r$	0,020				0,088



## MRC 2

Componente	Valor	Incertidumbre típica	Tipo de distribución	Coefficiente de sensibilidad	Contribución a la incertidumbre combinada
$C_{MRC}$	100,070	0,100	normal	2,0	0,200
Repetibilidad	Media de lecturas	0,001 6	normal	1/0,1	0,016
Reproducibilidad	Media de las medias en los 3 días de medida	0,002 5	normal	1/0,1	0,025
Resolución	Resolución del analizador	0,005 8	rectangular	1/0,1	0,058
Linealidad	Ordenada en el origen de la recta	0,005 7	normal	1/0,1	0,057
	Pendiente de la recta	0,000 042	normal	1000,363	0,042
$e_x$	0,037				0,22



### MRC 3

Componente	Valor	Incertidumbre típica	Tipo de distribución	Coefficiente de sensibilidad	Contribución a la incertidumbre combinada
$C_{MRC}$	209,00	0,21	normal	2,0	0,42
Repetibilidad	Media de lecturas	0,001 5	normal	1/0,1	0,015
Reproducibilidad	Media de las medias en los 3 días de medida	0,001 1	normal	1/0,1	0,011
Resolución	Resolución del analizador	0,005 8	rectangular	1/0,1	0,058
Linealidad	Ordenada en el origen de la recta	0,005 7	normal	1/0,1	0,057
	Pendiente de la recta	0,000 042	normal	2090,223	0,088
$e_x$	0,017				0,44



## EXPRESIÓN DEL RESULTADO

$C_{MRC}$ (mmol/mol)	10,001	100,07	209,00
$e_x$	0,020	0,037	0,017
$U_c$ (mmol/mol)	0,088	0,22	0,44
$U(k=2)$ (mmol/mol)	0,176	0,44	0,88

Con el fin de determinar la incertidumbre de calibración 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 las incertidumbres de calibración obtenidas en cada caso.

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

$$U(k=2) = 0,000\ 006 \cdot C_{MRC}^2 + 0,0023 \cdot C_{MRC} + 0,1523$$

$$r = 1,000\ 000$$



MINISTERIO  
DE INDUSTRIA, TURISMO Y  
COMERCIO



**NIPO: 706-10-002-6**

