



GUÍA PARA LA ESTIMACIÓN DE LA CONTRIBUCIÓN DEL MUESTREO EN LA INCERTIDUMBRE DE MEDICIÓN

CONSIDERACIONES PARA LA
APLICACIÓN DE UN ENFOQUE
EMPÍRICO CON BASE EN EL MÉTODO
DEL DUPLICADO

2022



1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGÍA

Hernán Alonso Zúñiga Carvajal

Director General

Arístides Candelario Dajer Espeleta

Secretario General

Luz Myriam Gómez Solano

Subdirectora de Metrología Química y Biología

Luis Carlos Castro Camacho

Subdirector de Metrología Física

Juan Pablo Manuel Jiménez Charris

Subdirector de Servicios Metrológicos y Atención al Ciudadano

Juan Pablo Manuel Jiménez Charris

Jefe de Oficina Asesora de Planeación

Edición, redacción y revisión

Giohanna K. Santos Q.

Katherine J. Hernández C.

Fabián Y. Niño Q.

Carlos A. España S.

Grupo de Metrología en Análisis Inorgánico - GMAI, INM

Fotografías y diagramación

Giohanna K. Santos Q.

Katherine J. Hernández C.

40

41 Para mayor información y solicitud de copias, contacte a:

42 Instituto Nacional de Metrología

43 Av. Cra. 50 No. 26 – 55 Int. 2 CAN

44 Bogotá D.C – Colombia

45 Tel: +57 1 254 22 22

46 www.inm.gov.co

47 2021

48 ISBN (digital): Pendiente

49

50

51

BORRADOR

52

53

AGRADECIMIENTOS

54

55 El presente documento es el resultado del trabajo desarrollado por profesionales del
56 Instituto Nacional de Metrología de Colombia (INM), como parte de las actividades
57 del proyecto STDF/PG681 *Improving the institutional capacity of Colombia and*
58 *Ecuador to mitigate trade barriers due the high cadmium levels in cacao* liderado por
59 la Universidad Católica de Lovaina (KU Leuven) con el apoyo de *Wageningen*
60 *University and Research*, en conjunto con el Centro Internacional de Agricultura
61 Tropical (CIAT), la Federación Nacional de Cacaoteros (Fedecacao) y por parte de
62 Ecuador, la Escuela Superior Politécnica del Litoral (ESPOL), dentro del cual el INM
63 participa como entidad aliada.

64

65 Agradecemos de manera especial a todos los cooperantes de este proyecto por
66 apoyar este trabajo en cual se presenta el muestreo como una etapa fundamental
67 que impacta en los resultados de medición. De esta manera, se pretende aportar al
68 conocimiento de la metrología para contribuir al desarrollo de las capacidades de
69 los laboratorios de del país y de la región, preparando a los países para los
70 programas de acreditación.

71

72

73

74

75

76

77

78

79

80

81

82

83

84 **CONTENIDO**

85

86 **ABREVIATURAS, SIGLAS Y SÍMBOLOS.....6**

87 **INTRODUCCIÓN7**

88 ***I. GENERALIDADES Y REQUISITOS DEL PROCESO DE MUESTREO.....9***

89 **1. CONCEPTOS ASOCIADOS 10**

90 **2. CONSIDERACIONES DE LA ISO/IEC 17025:2017 SOBRE EL MUESTREO 15**

91 **3. GENERALIDADES Y MÉTODOS DE ESTIMACIÓN DE INCERTIDUMBRE DE MUESTREO 24**

92 **4. METODOLOGÍAS PARA LA ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE POR MUESTREO 26**

93 ***II. CASO DE ESTUDIO: DETERMINACIÓN DE SULFATO DISPONIBLE EN SUELOS .33***

94 **1. ASPECTOS GENERALES DE LA MEDICIÓN DE SULFATOS DISPONIBLES EN SUELOS..... 34**

95 **2. MUESTREO REALIZADO EN EL SUELO OBJETO DE ESTUDIO DE MUESTREO 36**

96 **3. RESULTADOS DE MEDICIÓN..... 39**

97 ***III. ANEXOS..... 48***

98 **1. ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE POR MUESTREO CON RANOVA 2 49**

99 **2. PLAN DE MUESTREO DETERMINACIÓN DE SULFATO DISPONIBLE EN SUELOS 54**

100 ***IV. BIBLIOGRAFÍA 57***

101

102

103

104

105

106

107

108

109

110

111

112 **ABREVIATURAS, SIGLAS Y SÍMBOLOS**

ANOVA	Análisis de varianza
°C	Grados Celsius
kg	kilogramo
g	gramo
mg	miligramo
HR	Humedad Relativa
U	Incertidumbre expandida
<i>u</i>	Incertidumbre estándar
<i>u_{analítica}</i>	Incertidumbre estándar analítica
<i>u_{muestreo}</i>	Incertidumbre estándar de muestreo
<i>u_{Med}</i>	Incertidumbre estándar de medición
<i>x</i>	Concentración del analito
<i>s</i> ²	Varianza
<i>s</i>	Desviación estándar de los valores medidos
<i>s_{analítica}</i>	Desviación estándar analítica en condiciones de repetibilidad
<i>s_{medición}</i>	Desviación estándar de la medición en condiciones de repetibilidad
<i>s_{muestreo}</i>	Desviación estándar de muestreo en condiciones de repetibilidad
<i>s</i> ² _{analítica}	Varianza analítica en condiciones de repetibilidad
<i>s</i> ² _{muestreo}	Varianza de muestreo en condiciones de repetibilidad
<i>s</i> ² _{entre-objetos}	Varianza entre objetos de estudio de muestreo
<i>s</i> ² _{total}	Varianza total
CIAT	Centro Internacional de Agricultura Tropical
CITAC	Cooperación sobre Trazabilidad Internacional en Química Analítica
ESPOL	Escuela Superior Politécnica
Fedecacao	Federación Nacional de Cacaoteros
INM	Instituto Nacional de Metrología de Colombia
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
IEC	<i>International Electrotechnical Commission</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
NTC	Norma Técnica Colombiana
p. ej.	por ejemplo
VIM	Vocabulario Internacional de Metrología

113

114

115

116

INTRODUCCIÓN

117

118 La creación de nuevos productos, la protección al consumidor, la eficiencia en la
119 producción o el acceso a mercados más especializados; se convierte en un desafío
120 para las empresas y gobiernos, pues exige el establecimiento de nuevos
121 mecanismos de control de calidad, nuevas regulaciones, procesos estandarizados,
122 entre otros factores, que implican contar con una infraestructura de calidad robusta.
123 En este contexto, la norma ISO/IEC 17025:2017 establece los requisitos que deben
124 cumplir los laboratorios de ensayo y calibración, para garantizar la competencia
125 técnica y la fiabilidad de los resultados, incluyendo las actividades de muestreo.

126

127 El muestreo es una de las etapas más importantes en el proceso para la toma de
128 decisiones a partir de los resultados de medición; ya que de una buena ejecución
129 de este proceso, depende la representatividad del valor reportado. Por tal motivo, la
130 norma ISO/IEC 17025:2017 contempla que dentro de las actividades que realizan
131 los laboratorios se encuentra el muestreo asociado a calibración o ensayo
132 subsiguientes.

133

134 El desarrollo de la actividad de muestreo trae consigo errores aleatorios y
135 sistemáticos que deben ser considerados al momento de expresar un resultado
136 cuantitativo proveniente de una muestra que se considera representativa de una
137 población u objeto de estudio. Es así como esta actividad puede ser tratada
138 estadísticamente para estimar su incertidumbre, la cual involucra varias fuentes
139 dentro de las cuales se incluye el análisis instrumental y las características propias
140 del material de estudio.

141

142 La incertidumbre derivada del muestreo es causada principalmente por la
143 heterogeneidad del analito dentro del objeto de estudio. Por ende, es necesario que
144 la persona responsable de la medición considere tanto la calidad del muestreo
145 primario como también la del análisis instrumental. El tener en cuenta estas

146 observaciones conlleva a obtener un buen estimado de la incertidumbre del
147 resultado de medición (Ramsey, Ellison y Rostron, 2019).

148

149 En este contexto, esta guía fue r, como una herramienta que permita por un lado
150 brindar recomendaciones para cumplir con los requisitos exigidos por la ISO/IEC
151 17025:2017 relativos al muestreo y proporcionar orientaciones para estimar la
152 incertidumbre proveniente del muestreo a través de un caso de estudio empleando
153 una aproximación empírica con base en el método del duplicado.

154

155 El presente documento se encuentra estructurado en dos capítulos. El primer
156 capítulo busca proporcionar una herramienta para que los laboratorios y otros
157 agentes interesados se familiaricen con los términos y generalidades del muestreo,
158 con las consideraciones de la ISO/IEC 17025:2017 y el marco conceptual acerca de
159 metodologías para la estimación de la incertidumbre por muestreo. En el segundo
160 capítulo, mediante un caso de estudio real, se presenta la estimación de
161 incertidumbre por muestreo empleando el método del duplicado. Finalmente, el
162 documento contiene un anexo que explica el uso de *softwares* como alternativa
163 para el cálculo de la incertidumbre por muestreo.

164

165 Esta guía esta principalmente dirigida a los siguientes actores:

166

- 167 a) Los laboratorios que realicen actividades de muestreo previo al ensayo o
168 calibración.
- 169 b) Laboratorios que presten el servicio de muestreo.
- 170 c) Organismos de acreditación en ISO/IEC 17025:2017.

171

172

173

174

175

176

177

178

179

180

181

182

183

184

185

186

187

188

189

190

191

**I. GENERALIDADES Y REQUISITOS DEL
PROCESO DE MUESTREO**

192

193

194

195

196

197

198 **1. Conceptos asociados**

199 Los conceptos presentados a continuación se tomaron de la Guía Eurachem
200 /CITAC: Incertidumbre de medición derivada del muestreo: Una guía de métodos y
201 enfoques, 2da Edición (Ramsey, Ellison y Rostron, 2019) y del Vocabulario
202 Internacional de Metrología (VIM), 3ª Edición (JCGM, 2012). Estos conceptos le
203 permiten al lector familiarizarse con los términos usados en la guía.

204 • **Adecuación al uso:** grado en el que los datos producidos por un proceso de
205 medición permiten al usuario tomar decisiones técnicas y administrativas
206 correctas para un propósito establecido.

207

208 • **Contribuciones a la incertidumbre:** declaración de una incertidumbre de
209 medida y las componentes de esa incertidumbre, junto con su cálculo y
210 combinación.

211

212 • **Factor de cobertura:** número mayor que uno por el que se multiplica una
213 incertidumbre típica combinada para obtener una incertidumbre expandida.

214

215 • **Homogeneidad:** grado en el que una propiedad o componente se distribuye
216 uniformemente en una cantidad de material. Un material puede ser homogéneo
217 con respecto a un analito o propiedad, pero heterogéneo con respecto a otro.
218 El grado de heterogeneidad (opuesto a homogeneidad) es el factor
219 determinante del error de muestreo.

220

221 • **Heterogeneidad:** homogeneidad (en química analítica).

222

223 • **Incertidumbre del muestreo:** es el componente de la incertidumbre total de la
224 medida atribuible al muestreo.

225

- 226 • **Incremento:** porción individual de material recogido mediante una única
227 operación de un dispositivo de muestreo/toma de muestra.
228
- 229 • **Lugar de muestreo:** es el emplazamiento donde se realiza el muestreo dentro
230 del objeto de estudio del muestreo. Puede utilizarse para designar la ubicación
231 dentro de la cual se toman muestras duplicadas (o replicadas) en puntos de
232 muestreo particulares.
233
- 234 • **Muestra:** porción de material seleccionado proveniente de una mayor cantidad
235 de ese material.
236
- 237 • **Muestra compuesta:** dos o más incrementos/submuestras mezcladas en
238 porciones apropiadas, bien sea de forma discreta o continua (muestra
239 compuesta mezclada), de donde se puede obtener el valor promedio de una
240 característica deseada.
241
- 242 • **Muestra primaria:** toma de uno o más incrementos o unidades tomadas
243 inicialmente de una población.
244
- 245 • **Muestra duplicada / Muestra replicada:** una de las dos (o más*) muestras o
246 submuestras obtenidas por separado al mismo tiempo, mediante el mismo
247 procedimiento de muestreo o de submuestreo.
248 *En el caso de muestras replicadas.
249
- 250 • **Muestra de ensayo:** muestra, preparada a partir de la muestra de laboratorio,
251 de la cual se extraen las porciones correspondientes para *test* o análisis.
252
- 253 • **Muestra de laboratorio:** muestra preparada para enviar al laboratorio y
254 destinada a inspección o ensayo.
255

- 256
- 257
- 258
- 259
- 260
- 261
- 262
- 263
- 264
- 265
- 266
- 267
- 268
- 269
- 270
- 271
- 272
- 273
- 274
- 275
- 276
- 277
- 278
- 279
- 280
- 281
- 282
- 283
- 284
- 285
- 286
- **Muestreador (personal de muestreo):** persona o grupo de personas que realizan los procedimientos de muestreo en la ubicación del muestreo.
 - **Muestreo:** acción de obtener o constituir una muestra.
 - **Objeto de estudio del muestreo:** porción del material, en un momento concreto, que la muestra (y, por lo tanto, el resultado de la medición) pretende representar.
 - **Objeto de estudio de muestreo de referencia:** el análogo en el muestreo de un material de referencia o material de referencia certificado (en análisis químico).
 - **Plan de muestreo:** procedimiento predeterminado para la selección, extracción, conservación, transporte y preparación de las porciones que se escogerán de una población como muestras.
 - **Porción de ensayo:** cantidad de material, de tamaño adecuado para medir la concentración u otra propiedad de interés, extraída de la muestra de ensayo.
 - **Punto de muestreo:** es el lugar donde se realiza el muestreo dentro del emplazamiento de muestreo. Puede usarse para un punto específico donde se toma una muestra duplicada (o replicada), dentro de un lugar de muestreo.
 - **Submuestreo:** proceso de selección de una o más submuestras a partir de la muestra de una población.
 - **Submuestra:** parte seleccionada de una muestra.
 - **Tamaño muestral:** número de unidades o cantidad de material que constituye una muestra.

287

288 • **Exactitud:** proximidad entre un valor medido y un valor verdadero de un
289 mensurando.

290

291 • **Incertidumbre:** parámetro no negativo que caracteriza la dispersión de los
292 valores atribuidos a un mensurando, a partir de la información que se utiliza.

293

294 • **Material de referencia certificado:** material de referencia acompañado por la
295 documentación emitida por un organismo autorizado, que proporciona uno o
296 varios valores de propiedades especificadas, con incertidumbres y
297 trazabilidades asociadas, empleando procedimientos válidos.

298

299 • **Mensurando:** magnitud que se desea medir.

300

301 • **Precisión:** proximidad entre las indicaciones o los valores medidos obtenidos
302 en mediciones repetidas de un mismo objeto, o de objetos similares, bajo
303 condiciones especificadas.

304

305 - **Condición de repetibilidad de una medición:** condición de medición,
306 dentro de un conjunto de condiciones que incluye el mismo procedimiento de
307 medida, los mismos operadores, el mismo sistema de medida, las mismas
308 condiciones de operación y el mismo lugar, así como mediciones repetidas
309 del mismo objeto o de un objeto similar en un periodo corto de tiempo.

310 - **Condición de precisión intermedia:** condición de medición que incluye el
311 mismo procedimiento de medición, el mismo lugar y mediciones repetidas de
312 la misma propiedad durante un periodo amplio de tiempo y que puede incluir
313 otras condiciones que involucren variaciones (analistas, equipos, entre
314 otras).

315 - **Condición de reproducibilidad:** condición de medición que incluye
316 diferentes lugares, operadores, sistemas de medición y mediciones repetidas
317 de la misma propiedad.

318

- 319 • **Sesgo:** valor estimado de un error sistemático.
- 320
- 321 • **Veracidad:** proximidad entre la media de un número infinito de valores
- 322 medidos repetidos y un valor de referencia.

BORRADOR

323

324 **2. Consideraciones de la ISO/IEC 17025:2017 sobre el muestreo**

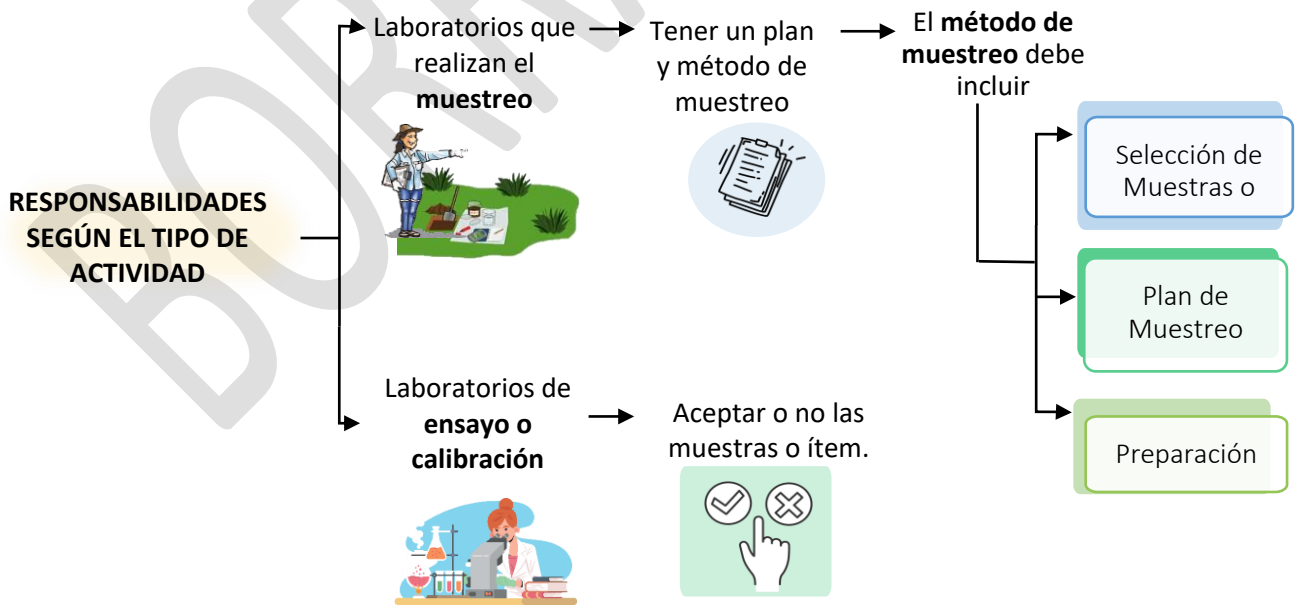
325 Actualmente, la ISO/IEC 17025:2017 reconoce el muestreo como una actividad
 326 independiente del laboratorio asociado con los ensayos o calibraciones posteriores.
 327 Esta versión permite que una organización pueda ser reconocida en el marco de la
 328 norma por sus actividades de muestreo.

329

330 Por consiguiente, las organizaciones deben definir claramente el alcance de sus
 331 actividades, es decir, declarar si se trata de un laboratorio de ensayo, de calibración,
 332 un laboratorio de muestreo o una combinación de ambos. De igual manera, esta
 333 norma exige que los laboratorios que realicen muestreo de sustancias, materiales o
 334 productos, cuenten con un plan y método de muestreo establecido y documentado.
 335 En la **Figura 1** se presenta un resumen sobre las responsabilidades asociadas al
 336 ejercicio del muestreo según la norma ISO/IEC 17025:2017.

337

338



339

340

341 **Figura 1. Responsabilidades de las organizaciones en función del alcance de las**
 342 **actividades.**
 343

344

345 Los métodos de muestreo o la selección de las muestras deben basarse en técnicas
 346 estadísticas apropiadas que aseguren la representatividad y calidad de las muestras
 347 tomadas del total del material de estudio y a su vez, que garanticen la validez de los
 348 resultados de medición. Teniendo en cuenta que la representatividad y calidad de
 349 las muestras están estrechamente ligados con la correcta selección y aplicación de
 350 un método de muestreo, los laboratorios que no realizan las actividades propias del
 351 muestreo son responsables de aceptar o rechazar las muestras que le sean
 352 entregadas y deben tener claridad de los criterios de calidad de la muestra que se
 353 hayan acordado o establecido dentro de su organización.

354

355 Adicionalmente, para los laboratorios que tengan dentro de su alcance las
 356 actividades de muestreo; la norma establece que los métodos de muestreo deben
 357 incluir los criterios de selección de las muestras, el plan de muestreo y la
 358 preparación de la muestra o ítem requerido para el subsiguiente ensayo. Para tener
 359 una mejor noción sobre la información requerida para documentar el método de
 360 muestreo se describe en la

361

362



363

*Especificar el número de incrementos cuando se usen muestras compuestas.

364

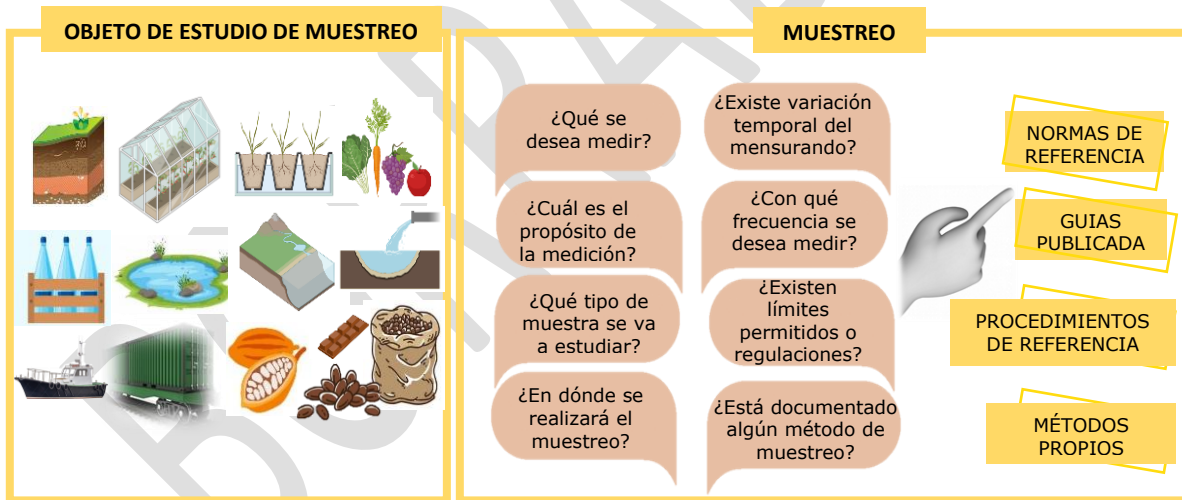
Figura 2. Relación entre el método de muestreo, plan de muestreo y técnica de muestreo.

365

366 Conocer el propósito del muestreo, el tipo de muestra y las características del objeto
 367 de estudio del muestreo, constituyen la información base necesaria para definir el
 368 método de muestreo. Sumado a esto, existen normas de referencia (*American*
 369 *Society for Testing and Materials - ASTM Book of Standards, International*
 370 *Standards Organization - ISO, NTC- Normas Técnicas Colombiana del Instituto*
 371 *Colombiano de Normas Técnicas y Certificación - Icontec*); además de guías
 372 técnicas o procedimientos recomendados por consenso para el muestreo de
 373 materiales que orientan la obtención de muestras representativas para estudios
 374 confiables (Kratochvil, Wallace, y Taylor, 1984).

375

376 En la **Figura 3**, se ilustran algunos aspectos que se podrían considerar, cuando no
 377 se cuenta con un método de muestreo establecido para un objeto de estudio
 378 particular. En tal sentido, se puede desarrollar un método de muestreo propio que
 379 sea adecuado y se adapte al propósito del solicitante.



380

381 **Figura 3. Tipos de objetos de estudios de muestreo, propósito del muestreo y**
 382 **consideraciones para la selección o desarrollo del método de muestreo.**

383

384 Por otra parte, se tiene que la muestra primaria obtenida durante el muestreo es
 385 sometida a varias operaciones durante el proceso de medición, previas a la
 386 determinación analítica del mensurando. Por esta razón, tanto el muestreo como el
 387 análisis instrumental contribuyen a la incertidumbre del valor obtenido para el
 388 mensurando. Esta última debe estimarse considerando todas las etapas del proceso

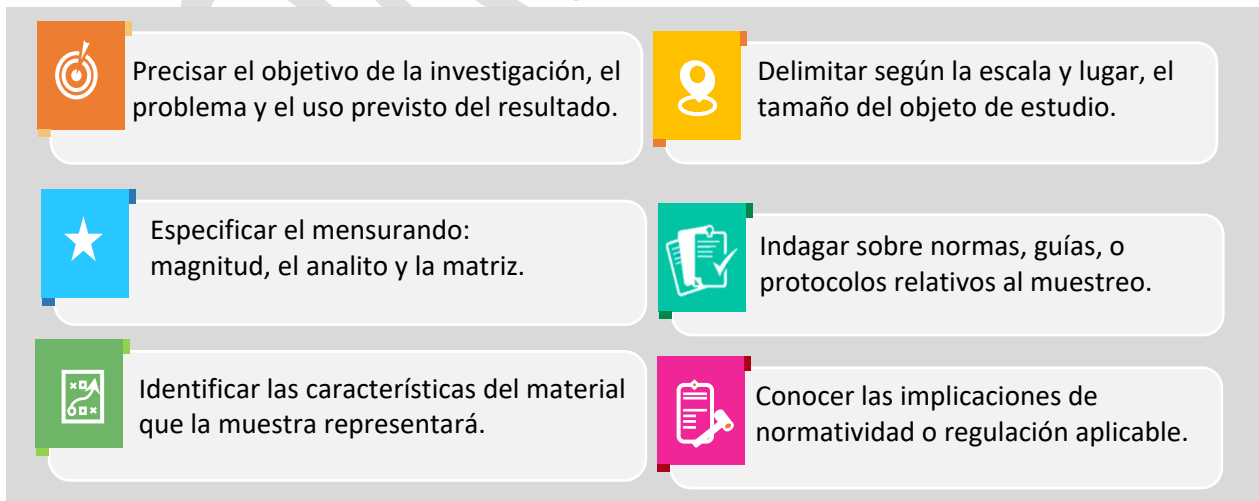
389 a menos de que se excluya explícitamente, conforme exige la norma ISO/IEC
390 17025:2017. El Comité de acreditación de ILAC (por sus siglas en inglés,
391 *International Laboratory Accreditation Cooperation*) recientemente concluyó que
392 este requerimiento es válido para el muestreo porque se trata de una actividad
393 asociada con pruebas posteriores realizadas por el laboratorio.

394 A continuación, se brindan algunas recomendaciones para orientar al cumplimiento
395 de los requisitos de la norma ISO/IEC 17025:2017 referentes al muestreo,
396 resaltando aspectos que se pueden tener en cuenta para asegurar la
397 representatividad de las muestras obtenidas por parte de los laboratorios cuando
398 realizan actividades de muestreo de sustancias, materiales o productos.

399 I. Definir el objeto de estudio del muestreo

400

401 El objeto de estudio del muestreo debe ser definido antes de concretar el plan de
402 muestreo. En la **Figura 4** se dan algunas recomendaciones para facilitar la
403 definición del objeto de estudio del muestreo de acuerdo con el fin previsto (p. ej.,
404 estudio de un lote completo de un material alimenticio, identificación de puntos de
405 contaminación en un área de un terreno, determinación de parámetros de calidad
406 de agua potable en fuentes naturales, entre otros).



407

408

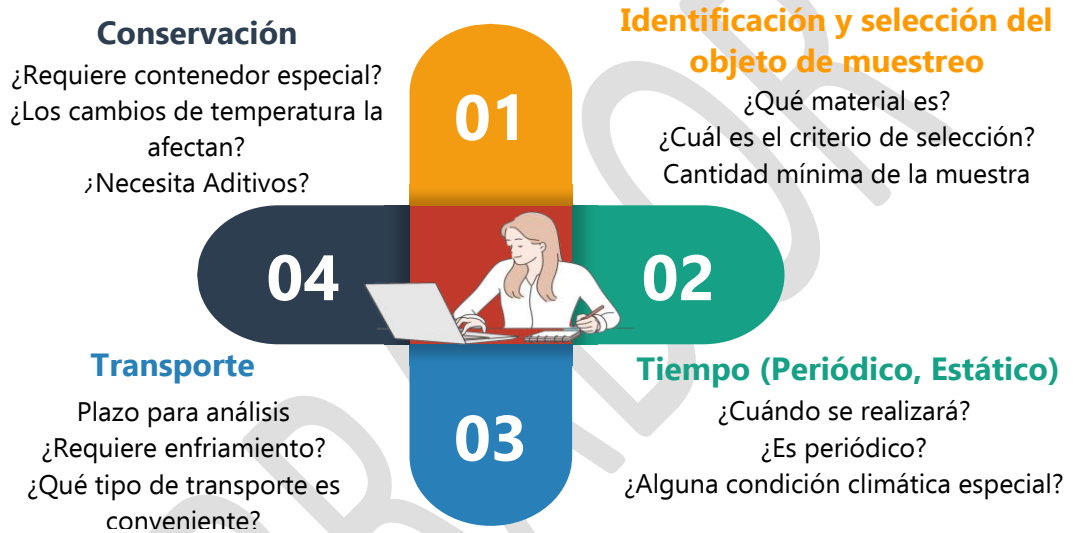
409

410

Figura 4. Consideraciones para definir el objeto de estudio de muestreo.

411 **II. Establecer el plan de muestreo**

412 El plan de muestreo debe proporcionar la información detallada sobre el ejercicio de
 413 muestreo que permita al personal seguir las instrucciones sobre cómo llevarlo a
 414 cabo. En la **Figura 5** se indican algunas preguntas orientadoras sobre la información
 415 que se debe incluir al diseñar el plan de muestreo. Se recomienda diferenciar la
 416 información que debe ser registrada para cada muestra individual y la información
 417 general que aplica en común a todas las muestras.



418
 419 **Figura 5. Elementos claves a considerar para establecer el plan de muestreo.**
 420

421
 422 En la **Tabla 1**, se presenta un resumen de la información relevante que debe
 423 contener el plan de muestreo (ISO 18400-10:2017).

424 **Tabla 1. Esquema para elaborar un plan de muestreo**
 425

INFORMACIÓN GENERAL	
Organización responsable del muestreo	Nombre del Laboratorio que realizará el muestreo
Cliente	Nombre de la organización y/o persona que requiere el muestreo
Muestreador / operador	Persona que realizará la toma de la muestra

Objetivo de la Investigación	Es un elemento esencial para definir el tipo y la calidad de la información que se obtendrá a través del muestreo.
Requisitos para la Cadena de Custodia	Se debe documentar toda la información relacionada con la toma de la muestra, transporte, almacenamiento y manipulación en todas las etapas del proceso de medición incluyendo muestreo, análisis, reporte de resultados y disposición final de la muestra de manera inequívoca e incluyendo los responsables.
Tiempo de caducidad de la muestra	Es el tiempo de espera máximo entre el muestreo y el análisis de la muestra
INFORMACIÓN DEL OBJETO DE ESTUDIO DEL MUESTREO	
Objeto de Estudio de Muestreo	Describir las características del lugar, lote, o población que la muestra pretende representar.
Mensurando	Especificar el mensurando (magnitud, analito y la matriz)
Detalles del lugar del muestreo	Cualquier problema de acceso adicional encontrado durante el muestreo debe documentarse en el registro de muestreo para poder evaluar cualquier impacto en la calidad de las muestras recolectadas.
Tamaño de la muestra	Cantidad de material que se requiere para obtener la muestra primaria (masa, volumen, número de muestras, entre otros).
Criterios de Selección o rechazo de la muestra	Establecer las características que definan la idoneidad de las muestras para el estudio.
METODOLOGÍA DEL MUESTREO	
Técnica de muestreo empleada	Identificar la(s) técnica(s) seleccionada(s) para elegir las muestras al azar (aleatorio, estratificado, sistemático, entre otros).
Puntos de muestreo	Describir la cantidad y disposición en el lugar de muestreo de los puntos específicos de donde se extraerá la muestra primaria. Se puede usar un diagrama o gráfico simple que muestre su distribución espacial.

Patrón de Muestreo	Una vez establecidos los puntos de muestreo define el patrón de toma de muestras seleccionadas aleatoriamente (<i>zig zag</i> , rejilla, diagonal, irregular, entre otros).
Equipos usados para la extracción	Listar los equipos y/o herramientas necesarias para extraer la muestra de la matriz o población total objeto de estudio.
Tamaño del incremento	Porción individual de material recogido mediante una única operación de un dispositivo de muestreo/toma de muestra.
Número de Incrementos	Son los incrementos necesarios para completar el tamaño de la muestra.
Fecha y hora del Muestreo	Hora de inicio y finalización de la toma de las muestras, si el muestreo es periódico los registros se pueden realizar en formatos que permitan registrar los cambios entre cada fecha de muestreo.
Condiciones climáticas	Registrar cualquier condición que pueda alterar el analito o la muestra (lluvia, sol, viento, humedad, etc.).
Codificación de la muestra	Debe ser un código corto que identifique y diferencie cada muestra y réplica que sea tomada de cada punto de muestreo
Precauciones de Seguridad	Todas las actividades de muestreo son potencialmente peligrosas, se deben identificar todas las precauciones de seguridad que el muestreador debe seguir.
SUBMUESTREO	
Descripción de la Preparación de la Muestra	De requerirse actividades de submuestreo se deberán describir procesos de tratamiento físico, división y homogenización de la muestra primaria.
Cantidad de Submuestra	Cantidad establecida que será transportada al laboratorio.
REQUISITOS DE EMBALAJE, CONSERVACIÓN, ALMACENAMIENTO Y TRANSPORTE	
Embalaje	Tipo de contenedor según las características requeridas por la muestra (temperatura, hermetismo, material)
Conservación	Algunas muestras requieren conservantes especiales para mantener sus características idóneas para el análisis

Almacenamiento	De ser necesario el almacenamiento de la muestra antes de su análisis es importante validar las condiciones de preservación y el tiempo de caducidad de la muestra
Transporte	Este tipo de transporte deberá asegurar la integridad de la muestra en su recorrido desde el lugar de muestreo hasta el laboratorio que realizará el análisis.
ANÁLISIS DE LABORATORIO	
Empresa	Nombre del Laboratorio que realizará el Análisis
Personal encargado	Persona a quien se hace entrega de la muestra en el laboratorio
Requerimiento Analítico	Tipo de análisis que se debe hacer a la muestra para cumplir el objetivo de la investigación

426

427

428

I. Evaluar la incertidumbre de muestreo

429

430

431

432

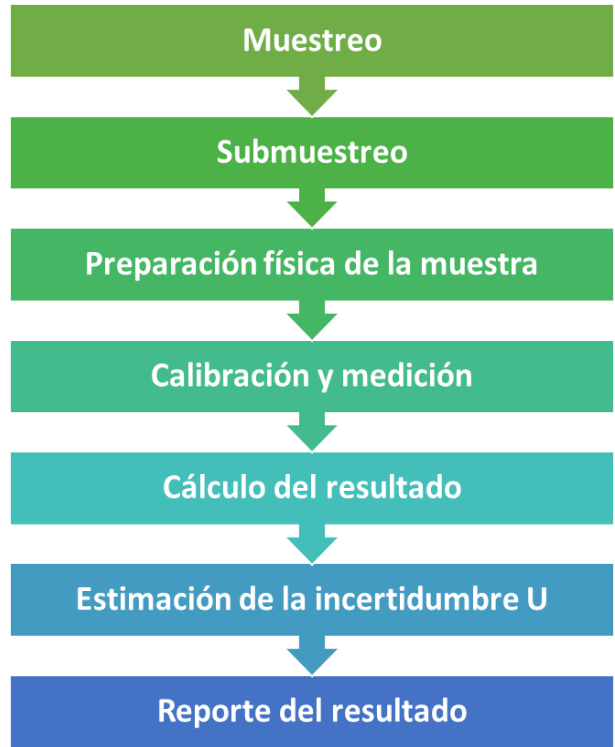
433

434

435

436

Para los laboratorios de ensayo, el muestreo toma gran importancia (véase **Figura 6**) ya que no es factible analizar el material de interés en su totalidad. Aunque el laboratorio no contemple dentro de su alcance el muestreo como una actividad fuera de sus instalaciones; generalmente, deberá llevar a cabo un proceso de submuestreo de la muestra primaria antes de dar inicio al ensayo. Por lo tanto, es necesario realizar un muestreo adecuado para garantizar la representatividad de la muestra a partir de la cual se emitirá el resultado final.



437
438
439
440

Figura 6. Etapas del proceso de medición.

441

442

443

II. Informe de muestreo

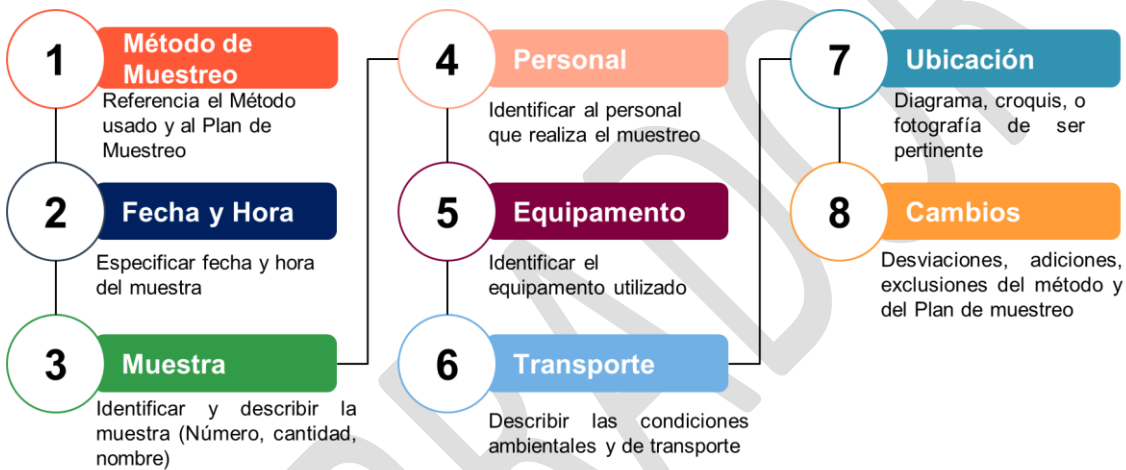
444

Se deben conservar todos los registros provenientes de las actividades de muestreo de forma tal que se pueda tener evidencia objetiva del origen de la muestra y la cadena de custodia con la cual se pueda asociar al resultado de la medición. En la **Figura 7** se resaltan los aspectos importantes que deben consignarse en el informe de muestreo.

447

448

449



450

451

Figura 7. Información relevante que debe incluirse en el informe de muestreo.

452

453

454

3. GENERALIDADES Y MÉTODOS DE ESTIMACIÓN DE INCERTIDUMBRE DE MUESTREO

455

456

457

El proceso de medición involucra varias etapas inherentes que conducen al resultado de medición para satisfacer la necesidad del cliente. Una medición surge de la necesidad de caracterizar o comparar una propiedad para determinar el valor de magnitud en un material de estudio. En este sentido, el cliente toma de decisiones basadas en resultados confiables que dependerán de la adecuada ejecución de todas las etapas a las que es sometida la muestra incluyendo el muestreo y análisis (Christian, Dasgupta y Schug, 2013). En la **Figura 8** se describe

458

459

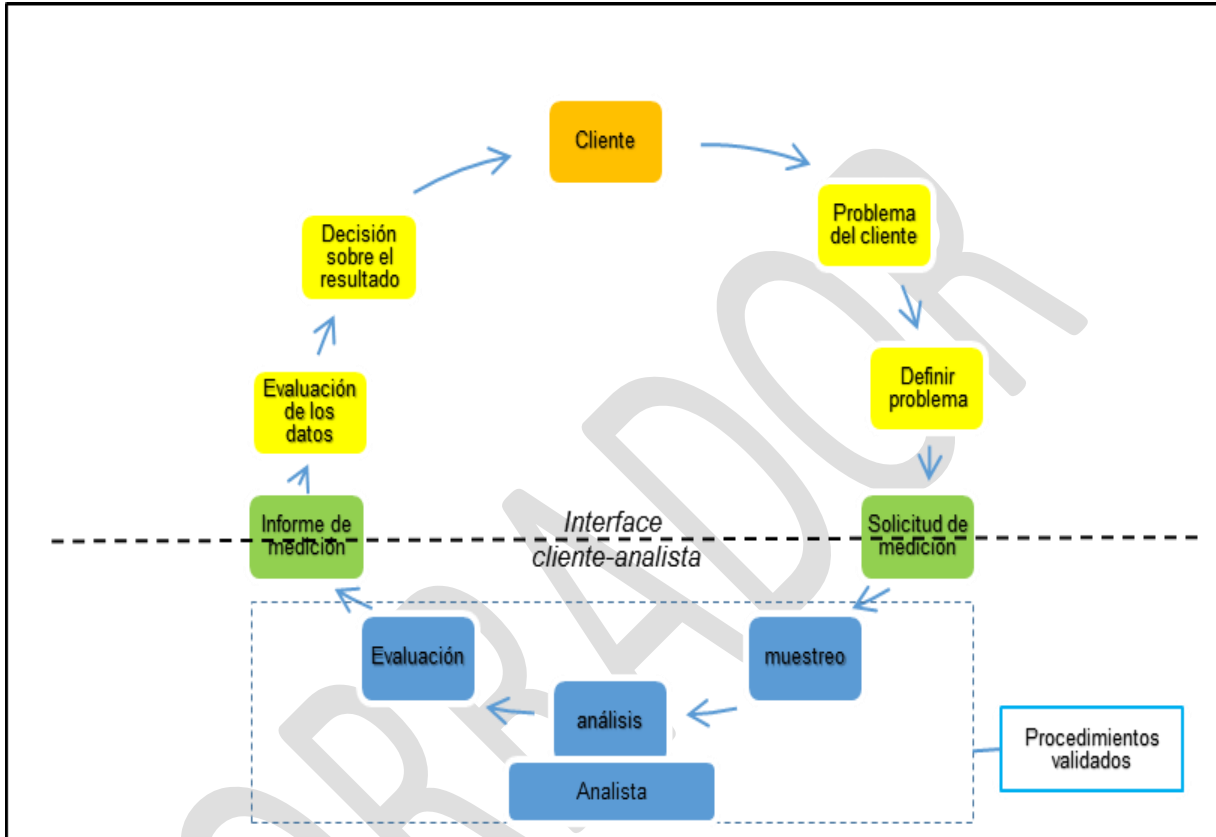
460

461

462

463

464 el ciclo de interacción entre el cliente y el analista que maneja el proceso de
 465 medición (Barwick, 2020). Dentro de este ciclo se observa que el muestreo es una
 466 de las etapas esenciales si se tiene en cuenta la imposibilidad, en la mayoría de los
 467 casos, de analizar todo el material objeto de estudio.



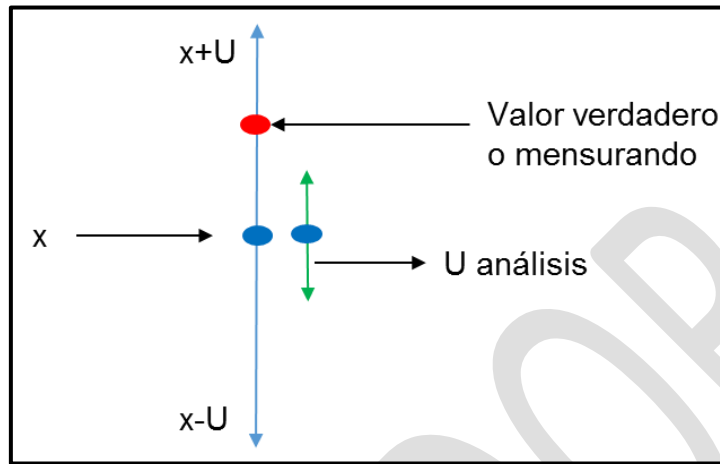
468
 469 **Figura 8. Ciclo de interacción entre el cliente y analista. Tomado y adaptado de Barwick,**
 470 **2020.**
 471

472 Esto implica, que las muestras analizadas deben proporcionar información que
 473 represente apropiadamente el objeto de estudio del muestreo, que, en términos
 474 estadísticos, es conocido como la población. Si las muestras no son representativas,
 475 los datos para la toma de decisiones serían erróneos, incluso si la calidad del
 476 análisis instrumental en el proceso de medición ha sido realizada de forma confiable.

477
 478 El resultado de una medición debe ser expresado con un valor promedio y una
 479 estimación fiable de su incertidumbre de medición, de tal modo que se describa el
 480 intervalo dentro del cual se encuentra el valor verdadero del mensurando que es
 481 cuantificado (Miller y Miller, 2002). Teniendo en cuenta la importancia del muestreo,

482 la incertidumbre resultante del muestreo, debe ser considerada como una fuente de
 483 incertidumbre del valor del mensurando.

484



485

486 **Figura 9. Representación de la incertidumbre de medición comparada con la incertidumbre**
 487 **analítica. Adaptada de Ramsey, 2020.**

488

489

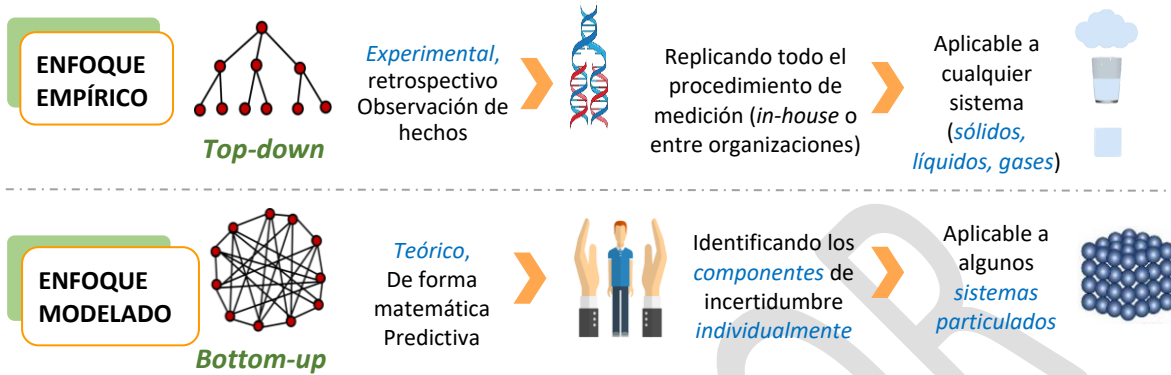
490 Si se tiene en cuenta solamente la incertidumbre de análisis, se corre el riesgo de
 491 subestimar la incertidumbre de medición y el valor verdadero del mensurando puede
 492 quedar por fuera de los límites de confianza (véase Figura 9). Por tanto, es
 493 indispensable que, cuando el mensurando se define en términos de cantidad de
 494 sustancia o concentración de un analito en un objeto de estudio de muestreo, p. ej.,
 495 al determinarse la concentración en mg/kg de sulfato disponible en suelo; se debe
 496 estimar el efecto atribuible al muestreo en la incertidumbre de medición, de manera
 497 que soporte la toma de decisiones confiables sobre aspectos de particular
 498 importancia tales como, plan de fertilización del suelo con base en el resultado de
 499 la medición.

500

501 **4. Metodologías para la estimación de la incertidumbre por muestreo**

502 En la literatura se han descrito dos enfoques para la estimación de la incertidumbre
 503 resultante del muestreo, los cuales han sido identificados como el enfoque empírico

504 y el modelado. En la **Figura 10** se exponen los principios fundamentales de las
 505 aproximaciones disponibles para estimar el aporte de la incertidumbre por muestreo.
 506



507
 508 **Figura 10. Enfoques para la estimación de la contribución del muestreo en la incertidumbre**
 509 **de la medición.**
 510

- 511 • En el **enfoque empírico** se utilizan muestreos y análisis replicados, para
 512 estimar los efectos generados por diferentes factores como la
 513 heterogeneidad del analito en el objeto de estudio de muestreo y variaciones
 514 en la aplicación de los métodos de muestreo (Ramsey, 1998; Lyn, et al.,
 515 2007). En este, se contempla todas las fuentes de incertidumbre y requiere
 516 amplios estudios experimentales, sin embargo, no permite identificar
 517 individualmente las fuentes.
- 518
- 519 • En el **enfoque modelado**, se utiliza un modelo predefinido, en ocasiones
 520 basado en la Teoría de muestreo desarrollada por Pierre Gy, en la que se
 521 describen los errores de muestreo y cómo minimizar esos efectos en la
 522 incertidumbre de muestreo en el proceso de medición. Este enfoque permite
 523 identificar fácilmente la mayor fuente de incertidumbre, si estaba considerada
 524 en el modelo (Gy, 1998; Esbensen y Wagner, 2014; Svensmark, 2021;
 525 Ramsey, Ellison y Rostron, 2019).

526

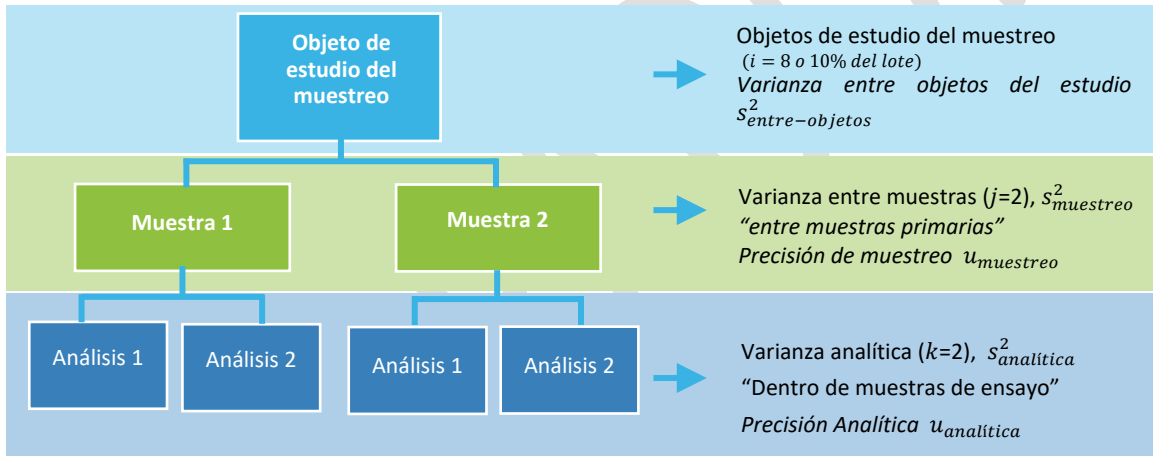
527 Dado que el enfoque empírico tiende a ser más aplicable a diferentes tipos de
 528 materiales y no depende estrictamente de conocimientos previos del sistema o de

529 todas las fuentes de incertidumbre, fue seleccionado como el enfoque a seguir para
 530 describir el caso de estudio aplicado en la presente guía.

531

532 Dentro de los métodos descritos para la estimación de incertidumbre utilizando el
 533 enfoque empírico, se encuentra el método del duplicado (Ramsey, 1998), en el cual
 534 se toman muestras duplicadas de una pequeña proporción de cada objeto de
 535 estudio de muestreo (p. ej., del 10 % de lotes de un producto, o por lo menos de 8
 536 puntos de muestreo (Lyn, *et al.*, 2007)) y se replica el proceso, haciendo mediciones
 537 por duplicado en cada una de estas muestras en un diseño anidado balanceado,
 538 como se muestra en la **Figura 11**.

539





540

541 **Figura 11. Diseño anidado balanceado en dos etapas, con doble división, utilizando el**
 542 **método del duplicado. Tomado y adaptado de: Ramsey, Ellison y Rostron, Eurachem, 2019.**
 543

544 En principio el método del duplicado es uno de los más sencillos y consiste en
 545 replicar las etapas de muestreo y análisis, es decir, se toman muestras en duplicado
 546 del mismo objeto de estudio de muestreo empleando el mismo método de muestreo,
 547 involucrando un solo personal del muestreo; posteriormente se toman muestras en
 548 duplicado de una de las muestras primarias y se someten al análisis instrumental.
 549 No obstante, este modelo solo contempla las contribuciones de efectos aleatorios,
 550 en términos de precisión en condiciones de repetibilidad, conforme se muestra en
 551 la **Figura 12**.

552

553 Por otro lado, los componentes del efecto sistemático se pueden estimar como
 554 sesgo de muestreo y sesgo analítico. En la **Figura 12** se muestran las herramientas
 555 que se pueden utilizar para estimar estas contribuciones. Con respecto al sesgo de
 556 muestreo, es más difícil de estimar y frecuentemente no se tiene en cuenta en la
 557 incertidumbre de medición, pero se puede determinar mediante un objeto de
 558 muestreo de referencia, un ensayo de muestreo entre organizaciones, entre otros.
 559

Etapa del proceso	Clase de efecto	
	Aleatorio (precisión)	Sistemático (sesgo)
 Muestreo	Variabilidad de muestreo dominada por la heterogeneidad y las variaciones del operador. <i>p. ej.: muestras duplicadas brindan precisión en condiciones de repetibilidad</i>	Sesgo de muestreo efecto combinado del sesgo de selección, sesgo del operador, etc. <i>p. ej.: objeto de estudio de muestreo de referencia, ensayo de muestreo entre organizaciones, valor conocido del objeto estudio de muestreo, procedimiento de muestreo de referencia</i>
 Análisis	Variabilidad analítica contribución combinada de efectos aleatorios. <i>p. ej.: los análisis duplicados brindan precisión en condiciones de repetibilidad</i>	Sesgo analítico efecto combinado de las fuentes de sesgo <i>p. ej.: datos de validación o Material de Referencia Certificado, ensayos de aptitud, comparación interlaboratorio</i>

560
 561 **Figura 12. Contribuciones de incertidumbre en el enfoque empírico. Adaptada de Ramsey,**
 562 **Ellison y Rostron, Eurachem, 2019.**
 563

564 4.1. Modelo matemático enfoque empírico

565
 566 La incertidumbre de medición puede ser estimada combinando la varianza de
 567 muestreo con la varianza analítica como se muestra a continuación:
 568

569
$$u_{Med} \approx s_{medición} = \sqrt{s_{muestreo}^2 + s_{analítica}^2}$$

570
 571 Cuando la incertidumbre analítica declarada con anterioridad por el laboratorio
 572 $u_{analítica}$ (estimada para el método analítico) sea mayor que la varianza analítica
 573 $s_{analítica}^2$ obtenida a partir del diseño anidado balanceado según lo determinado en

574 el enfoque empírico, se puede reemplazar por $u_{analítica}$ en la ecuación. Esto
 575 representará una mejor aproximación de la estimación de la incertidumbre, para
 576 evitar subestimar este efecto, así:

577

578

$$u_{Med} = \sqrt{s_{muestreo}^2 + u_{analítica}^2}$$

579

580 Para expresar la incertidumbre expandida U (con un factor de cobertura de $k = 2$
 581 para un nivel de confianza del 95 %), se tiene que:

582

583

$$U = k * u_{Med} = 2 * s_{Med}$$

584

585 Como la incertidumbre es relativa al promedio de la concentración, se puede
 586 expresar como:

587

$$U (\%) = 2 \frac{s_{medición}}{\bar{X}} * 100$$

588

En donde, \bar{X} es el promedio de todas las mediciones.

589

590 **4.2 Implementación del enfoque empírico – método duplicado**

591

592 Una vez obtenidos los resultados de las mediciones de los ocho objetos de estudio
 593 del muestreo (i), se calculan las fuentes de variación consideradas en el diseño
 594 anidado balanceado (véase **Figura 11**), teniendo en cuenta la división en dos
 595 niveles el duplicado de la muestra primaria (j_1 y j_2) y el duplicado de las muestras
 596 de laboratorio para análisis instrumental (k_1 y k_2). De esta manera, las fuentes de
 597 variación a considerar en este diseño corresponden a:

598

599 i. Varianza analítica ($s_{analítica}^2$), la cual está asociada el método de analítico de
 600 medición.

601

602 ii. Varianza de muestreo ($s_{muestreo}^2$), que corresponde a la variación debida a la
 603 toma de muestras en el punto de muestreo. Es decir, representa todas las

604 infinitas muestras que pueden ser tomadas del objeto de estudio de
605 muestreo.

606

607 iii. Varianza entre objetos de estudio ($s_{entre-objetos}^2$), la cual está asociada con
608 la variación de la fracción másica de sulfato disponible en los diferentes
609 puntos del objeto del estudio del muestreo.

610

611 Cuando la propiedad objeto de estudio en el muestreo no es homogénea, los
612 componentes de varianza se deben combinar para estimar la varianza total (s_{total}^2)
613 (Ramsey, M *et al.* 1992), así:

614

$$615 \quad s_{total}^2 = s_{entre-objetos}^2 + s_{muestreo}^2 + s_{analitica}^2$$

616

617 De forma ideal, entiéndase s_{total}^2 como la incertidumbre de medición (u_{Med}) que
618 contiene las contribuciones de la heterogeneidad del terreno (u_{Med}), el muestreo
619 ($u_{muestreo}$) y del análisis instrumental ($u_{analitica}$). De esta manera, la anterior
620 expresión toma la siguiente forma:

621

$$622 \quad u_{Med}^2 = u_{entre-objetos}^2 + u_{muestreo}^2 + u_{analitica}^2$$

623

624 **Nota:** esta aproximación para el cálculo, solo se cumple cuando los experimentos
625 son realizados en condiciones de repetibilidad.

626

627 Ahora, con base en los principios del enfoque empírico, la incertidumbre de
628 medición puede ser estimada combinando el componente de muestreo y el analítico
629 como se muestra a continuación:

630

$$631 \quad u_{Med} = \sqrt{u_{muestreo}^2 + u_{analitica}^2}$$

632

633 **Nota:** la $u_{entre-objetos}^2$ no se incluye dado que se esperan variaciones
634 considerables de los valores entre objetos debido a la heterogeneidad.

635

636 Así, estas contribuciones pueden ser estimadas utilizando las siguientes
637 herramientas estadísticas:

- 638 • ANOVA clásico de dos factores, acorde con la recomendación de la Guía
639 Eurachem (Ramsey, Ellison y Rostron, 2019).
- 640 • Empleando el método estadístico descrito en el *Nordtest Report* TR 604
641 (Magnusson *et al.*, 2020).

642

643 Una vez definidas las metodologías más útiles y prácticas para la estimación del
644 efecto de la incertidumbre por el muestreo, observemos la estimación de este aporte
645 en la medición de sulfatos disponible en suelo.

646

647

648

649

650

651

652

653

654

655

656

657

658

659

660

661

662

663

664

665

666

667

668

669

670

671

672

673

674

675

676

677

678

**II. CASO DE ESTUDIO: DETERMINACIÓN
DE SULFATO DISPONIBLE EN SUELOS**

679

680

681

682

683

684

685

686

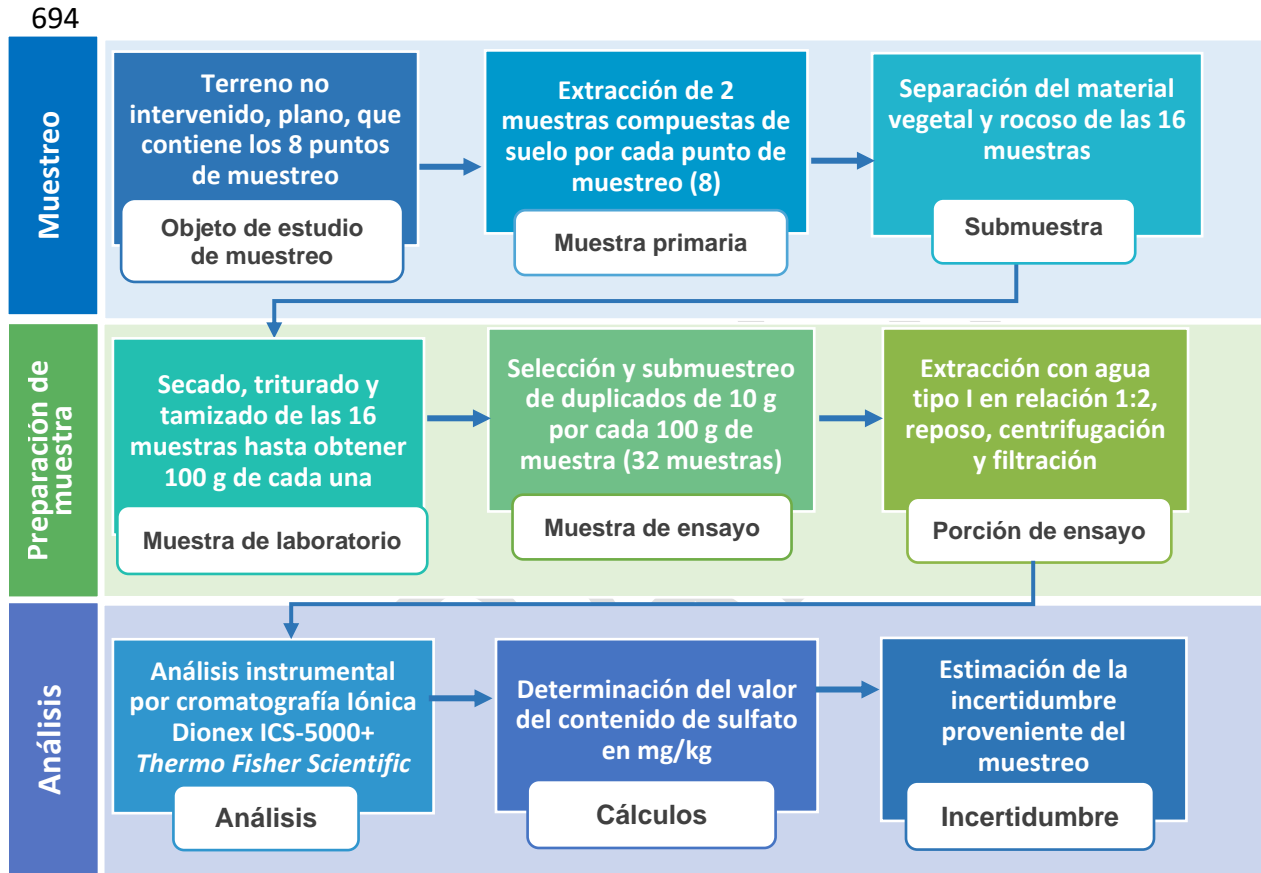
687

688

689

690 **1. Aspectos generales de la medición de sulfatos disponibles en suelos**

691 El aporte a la incertidumbre de una medición debido al muestreo desde un enfoque
692 empírico será estudiado tomando como base el siguiente proceso de medición
693 (véase Figura 13).



695 **Figura 13. Proceso de medición de sulfatos disponibles en suelos**

696

697

698 • **Objeto de estudio de muestreo:** terreno no intervenido, plano, de cobertura
699 en pastizal, con dimensiones de 6 metros de ancho por 20 metros de largo.

700

701 • **Mensurando:** fracción másica de sulfato disponible en suelo, expresado
702 como mg/kg, en base seca.

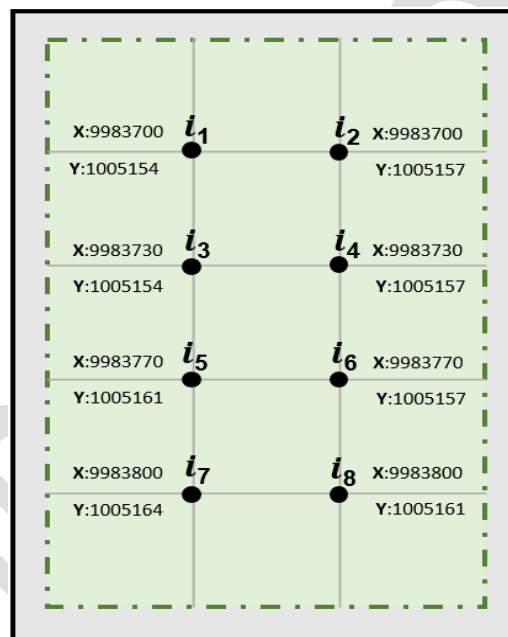
703

704 • **Muestra primaria:** porción de suelo cercana a las instalaciones del Instituto
705 Nacional de Metrología, que fue delimitada en forma de cuadrícula. Dentro
706 de esta zona se ubicaron ocho (8) puntos de muestreo separados por una

- 707 distancia aproximada de 4 metros. De cada punto se tomaron dos muestras
708 compuestas independientes, cada una constituida por 4 incrementos.
709
- 710 • **Submuestra:** porción de material seleccionado a partir de la muestra
711 primaria. Se separó el material vegetal para obtener 16 muestras de suelo
712 más homogéneas.
713
- 714 • **Muestra de laboratorio:** porción de muestra preparada a partir de la
715 submuestra para ser enviadas a análisis al laboratorio.
716
- 717 • **Tratamiento/preparación de muestras:** Cada porción fue sometida a
718 operaciones de; i) reposo, ii) separación de material vegetal (y otros
719 componentes), iii) secado, iv) triturado, v) tamizado y, vi) almacenamiento.
720
- 721 • **Muestra de ensayo:** Porción de muestra de laboratorio, de la cual se
722 tomaron dos porciones independientes para un total de 32 muestras
723 correspondientes para análisis.
724
- 725 • **Extracción de sulfato disponible:** se obtuvo una porción de ensayo de cada
726 una de las muestras de ensayo, las cuales fueron sometidas a un proceso de
727 extracción con agua tipo I en una relación 1:2, reposo, centrifugación y
728 filtración, según el método desarrollado y validado en el INM.
729
- 730 • **Medición:** Los extractos fueron diluidos, mezclados con un estándar interno
731 apropiado y llevados a un sistema de medición por Cromatografía Iónica. La
732 cuantificación fue realizada por el método de “*Bracketing*” (Cuadros
733 Rodríguez, *et al.*, 2007).
734
- 735 • **Estimación de la incertidumbre:** la cual corresponde a la medición y al tipo
736 de muestreo utilizado.
737

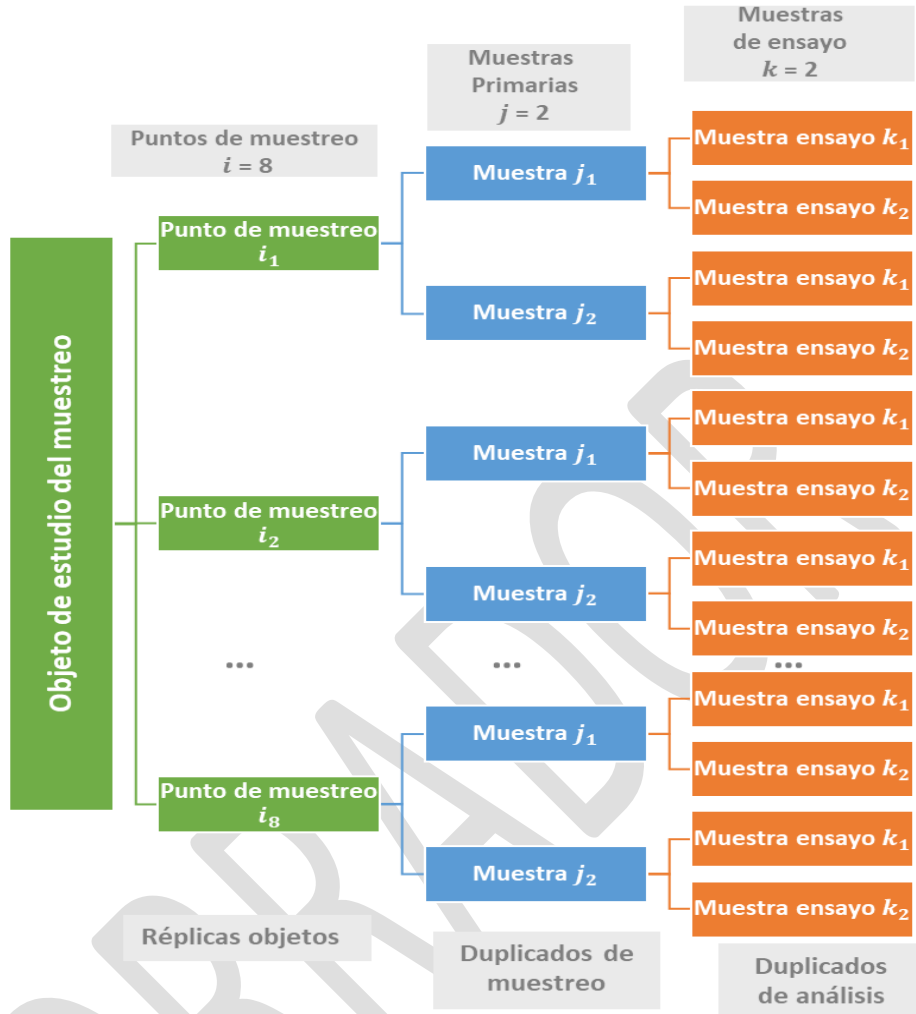
738 **2. Muestreo realizado en el suelo objeto de estudio de muestreo**

739 Las muestras de suelo usadas para este experimento fueron obtenidas mediante un
 740 muestreo sistemático basado en un diseño experimental anidado, siguiendo el Plan
 741 de muestreo descrito en el **Anexo 2**. Se seleccionó como lugar de muestreo un
 742 terreno con un área aproximada de 120 m² en el cual se delimito un polígono con
 743 un patrón de muestreo tipo rejilla. Así, cada punto corresponde al vértice de tres de
 744 los cuadrados de la zona central de la cuadrícula. Las coordenadas de estos puntos
 745 se pueden observar en la **Figura 14**.



746 **Figura 14. Polígono Muestreado**

747
 748 Los ocho (8) puntos de muestreo (i) corresponden a las réplicas del objeto de
 749 estudio de muestreo y representan el 10 % del área total seleccionada (cajas verdes
 750 en la **Figura 15**). En cada uno de estos puntos de muestreo se tomaron dos
 751 muestras compuestas independientes de 800 g, llamadas j_1 y j_2 (cajas azules en
 752 la **Figura 15**). Dentro de cada una de estas porciones se tomaron a su vez dos
 753 muestras de laboratorio de 100 g cada una, de las cuales se derivan las muestras
 754 de ensayo de 10 g, llamadas k_1 y k_2 , (cajas naranjas en la **Figura 15**), para un total
 755 de 32 muestras totales de suelo.
 756



757

758

759

760

761

Figura 15. Esquema del diseño metodológico del muestreo. Diseño balanceado en dos etapas, con doble división, con base en el método del duplicado- Tomado y adaptado de: Ramsey, et al., 2011.

762

763

764

765

766

767

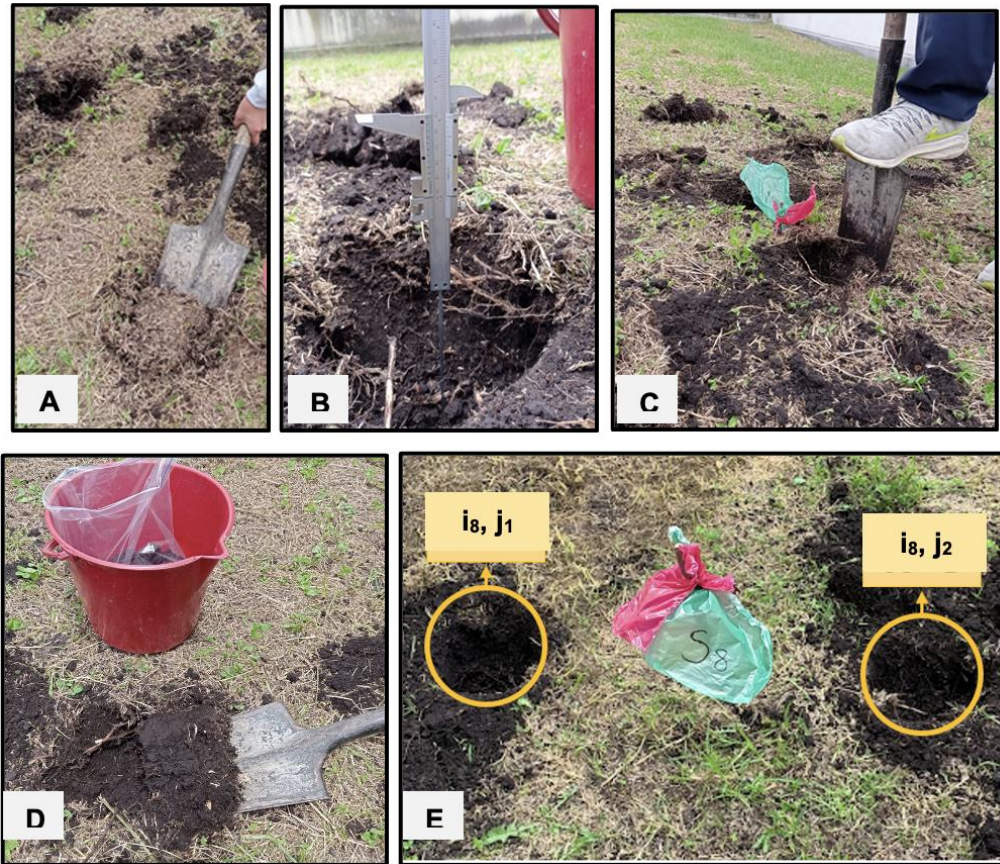
768

Las muestras primarias fueron obtenidas con ayuda de una pala plana que facilitó el descapotado y la abertura transversal del suelo en forma cónica (“V”). Este corte permitió la visualización del horizonte superior y la toma de porciones laterales de 4 cm de grosor a 15 cm de profundidad. Para cada punto de muestreo se tomaron dos muestras primarias independientes, constituidas por 4 incrementos cada una, completando así, el duplicado de cada muestra primaria compuesta por cada uno de los puntos de muestreo. La **Figura 16**, permite visualizar este proceso.

769

770

771



772
773
774
775
776

Figura 16. A) abertura transversal; B y C) toma de porciones en el horizonte superior; D) toma de muestras y E) punto S8 del cual se tomaron muestras primarias j1 y j2

777 Cada muestra compuesta se depositó en una bolsa de plástico con sellado
778 hermético, debidamente rotulada con el fin de prevenir la contaminación directa o
779 cruzada. Después de hacer la recolección de las 16 muestras primarias, éstas se
780 transportaron al laboratorio con ayuda de una bandeja porta carga como se muestra
781 en la **Figura 17**.



782

783

Figura 17. Transporte de muestras desde el lugar de muestreo hacia el laboratorio.

784

3. Resultados de medición

785

786

La Tabla 2, contiene los resultados de las mediciones realizadas siguiendo el método de duplicado.

787

788

789

Tabla 2. Resultados de medición de sulfatos disponibles.

Resultados de $i=8$	mg SO ₄ /kg de suelo			
	(j ₁ ,k ₁)	(j ₁ ,k ₂)	(j ₂ ,k ₁)	(j ₂ ,k ₁)
X ₁	17.45	17.80	12.87	12.93
X ₂	15.30	15.27	13.37	12.91
X ₃	18.12	18.11	14.97	14.90
X ₄	12.62	12.82	13.99	13.66
X ₅	18.76	15.74	15.04	15.02
X ₆	8.94	8.72	8.95	8.96
X ₇	10.44	10.72	10.42	10.69
X ₈	15.42	15.56	10.47	10.41

790

791

A continuación, se describen los cálculos y tratamiento de los resultados para la estimación de la contribución del muestreo en la incertidumbre de medición, en el caso de estudio aplicando el método del duplicado.

792

793

794

795

796 **3.1. Estimación de la incertidumbre de medición**

797 **3.1.1. Cálculos y tratamiento de datos**

798 Dado que en su mayoría este tratamiento estadístico corresponde a la aplicación de
799 un análisis de varianza ANOVA, se tienen los componentes de varianza de la Tabla
800 3.

801 **Tabla 3. Componentes de Varianza obtenidos del ANOVA**

Componente del ANOVA	Símbolo	Asociado a
Dentro de muestras de ensayo	$SS_{dentro\ duplicados}$	$u_{analítica}$
Entre muestras primarias	$SS_{muestreo}$	$u_{muestreo}$
Total del método de medición	SS_{Med}	$u_{Medición}$

802

803 **3.1.2. Cálculo de la varianza dentro de muestras de ensayo**

804 Este componente de varianza desprendido del ANOVA tiene relación con
805 $u_{analítica}$, dado que su estimación proviene del resultado de los análisis de las
806 muestras de ensayo tomadas para análisis instrumental (k_1 y k_2). Tomando como
807 base la muestra j_1 se tiene que la variación dentro del duplicado de las muestras de
808 ensayo se calcula a partir de las siguientes variables:

- 809 1. Promedio de las dos muestras de ensayo para análisis instrumental (\bar{x}_i) para
810 muestra primaria, en cada punto de muestreo i , que para j_1 es:

811
$$\bar{x}_{ij1} = \frac{x_{ij1k1} + x_{ij1k2}}{2}$$

- 812 2. Diferencias $D_{(\bar{x}_{ij})}$ entre cada resultado analítico x_{ijk} y el valor promedio \bar{x}_{ij} , para
813 j_1 es:

814
$$D_{ij1} = |x_{ij1k1} - \bar{x}_{ij1}|$$

- 815 3. Suma de cuadrados de las diferencias de las submuestras de análisis
816 instrumental. Para j_1 es:

817
$$D_{ij1}^2 + D_{i1j1}^2 = 2D_{i1}^2$$

818

819

820 La Tabla 4 y la Tabla 5 presentan los resultados para estas variables en todo el
821 conjunto j_1 y j_2 en los ocho puntos de muestreo:

822 **Tabla 4. Resultados del valor promedio de los duplicados de análisis y la suma de**
823 **cuadrados de las diferencias de los duplicados para j_1 .**

Resultados de $i=8$	Muestras de ensayo para análisis instrumental		Promedio muestras de ensayo	Diferencias entre los duplicados de análisis	Diferencia de cuadrados de cada duplicado
	x_{j1k1}	x_{j1k2}	\bar{x}_{ij1}	D_{ij1}	$2D_{ij1}^2$
X1	17.45	17.80	17.63	0.18	0.06
X2	15.30	15.27	15.28	0.02	0.00
X3	18.12	18.11	18.12	0.00	0.00
X4	12.62	12.82	12.72	0.10	0.02
X5	18.76	15.74	17.25	1.51	4.54
X6	8.94	8.72	8.83	0.11	0.02
X7	10.44	10.72	10.58	0.14	0.04
X8	15.42	15.56	15.49	0.07	0.01

Unidades: mg sulfato /kg suelo

824
825
826

Tabla 5. Resultados del valor promedio de los duplicados de análisis y la suma de
cuadrados de las diferencias de los duplicados para j_2 .

Resultados de $i=8$	Muestras de ensayo para análisis instrumental		Promedio muestras de ensayo	Diferencias entre los duplicados de análisis	Diferencia de cuadrados de cada duplicado
	x_{j2k1}	x_{j2k2}	\bar{x}_{ij2}	D_{ij2}	$2D_{ij2}^2$
X1	12.87	12.93	12.90	0.03	0.00
X2	13.37	12.91	13.14	0.23	0.11
X3	14.97	14.90	14.93	0.04	0.00
X4	13.99	13.66	13.83	0.16	0.05
X5	15.04	15.02	15.03	0.01	0.00
X6	8.95	8.96	8.95	0.01	0.00
X7	10.42	10.69	10.56	0.13	0.04

X8	10.47	10.41	10.44	0.03	0.00
Unidades: mg sulfato /kg suelo					

827

828 Ahora, el error entre las muestras de ensayo se obtiene a partir de la sumatoria de
829 la diferencia de cuadrados de cada duplicado de análisis, para j_1 y j_2 , así:

830
$$SS_{dentro\ duplicados} = 2 \sum_{i=1}^8 D_{ij1}^2 + D_{ij2}^2$$

831 De acuerdo con los duplicados de muestras de ensayo para análisis instrumental
832 (k) de cada muestra primaria (j) en cada punto de muestreo (i) se tiene que los
833 grados de libertad se obtienen con la siguiente expresión:

834

835
$$GL_{dentro\ duplicados} = i * j * k - i * j$$

836

837 Para este diseño $GL_{dentro\ duplicados} = 16$.

838

839 Por su parte, el cuadrado medio del error para la variación dentro de duplicados de
840 análisis instrumental en las muestras de ensayo k_1 y k_2 proveniente de cada
841 muestra primaria, es igual a:

842
$$u_{analítica} = \sqrt{\frac{SS_{dentro\ duplicados}}{GL_{dentro\ duplicados}}}$$

843 Este componente de incertidumbre puede expresarse de forma relativa, respecto al
844 gran promedio (\bar{X}) de j_1 y j_2 , que es 13.48 mg/kg así:

845
$$u_{analítica} (\%) = \frac{u_{analítica}}{\bar{X}} * 100$$

846

847

Tabla 6 Resultados ANOVA de la incertidumbre analítica.

Estadístico	Símbolo	Resultado	Unidades
Error entre muestra de ensayo	$SS_{dentro\ duplicados}$	4.91	mg/kg
Grados de libertad analíticos	$GL_{analítico}$	16	
Incertidumbre analítica	$u_{analítica}$	0.55	%
		4.11	

848

849

850

851

852 **3.1.3. Cálculo de la varianza entre muestras primarias**

853 Este componente de varianza resultante del ANOVA tiene relación con
854 u_{Med} , y se debe a la variación de los resultados de los valores obtenidos del
855 duplicado de las muestras primarias (j_1 y j_2) asociado con el proceso analítico
856 aplicado en el presente estudio, es decir, el componente de la variación de muestreo
857 viene dado en función del factor analítico.

858

859 Partiendo de los resultados de la muestra primaria (j_1), se tiene que la variación
860 entre el duplicado del muestreo se calcula mediante las siguientes expresiones:

861

- 862 - Promedio del duplicado de las muestras primarias en cada punto de
863 muestreo i , que para x_{i1} , así:

864
$$\bar{x}_{i1} = \frac{x_{ij1} + x_{ij2}}{2}$$

865

- 866 - Diferencia de cuadrados $D_{(\bar{x}_i)}^2$ entre cada resultado x_i y el valor promedio \bar{x}_i
867 en cada objeto de estudio de muestreo, que para i_1 es:

868
$$(D_{i1(\bar{x})})^2 = (\bar{X}_{i1} - \bar{x}_{ij1})^2 = (\bar{X}_i - \bar{x}_{ij2})^2$$

869 La Tabla 7, contiene los valores promedios de las muestras primarias tomadas en
870 duplicado en cada objeto de estudio del muestreo y la suma de los cuadrados de
871 las diferencias ($i=8$).

872

873

874

Tabla 7. Resultados del valor promedio de las muestras primarias y la suma de cuadrados de las diferencias

Resultado s de $i=8$	Promedio duplicado muestras primarias		Promedio muestras primarias	Suma cuadrado de las diferencias
	\bar{x}_{i1}	\bar{x}_{i2}	\bar{X}_i	$(D_{i(\bar{x})})^2$
x_1	17.63	12.90	15.26	5.59

X ₂	15.28	13.14	14.21	1.15
X ₃	18.12	14.93	16.52	2.53
X ₄	12.72	13.83	13.28	0.30
X ₅	17.25	15.03	16.14	1.23
X ₆	8.83	8.95	8.89	0.00
X ₇	10.58	10.56	10.57	0.00
X ₈	15.49	10.44	12.97	6.39
Unidades: mg sulfato /kg suelo				

875

876 Ahora, el error entre el duplicado de las muestras en los puntos de muestreo i , se
877 obtiene a partir del cálculo de la sumatoria de la diferencia de cuadrados de las
878 mediciones para duplicado de muestra primaria, así:

879
$$SS_{Med} = \sum_{i=1}^8 4 * D_{i(\bar{x})}^2$$

880 De acuerdo con los duplicados de cada muestra primaria (j) en cada punto de
881 muestreo (i) se tiene que los grados de libertad de medición se obtienen con la
882 siguiente expresión, GL_{Med}

883
$$GL_{Med} = i * j - i$$

884 Para este diseño $GL_{Med} = 8$.

885

886 Por su parte, la incertidumbre de medición debida a la variación entre muestras
887 primarias en los objetos de estudio de muestreo i , es igual a:

888
$$u_{Med} = \sqrt{\frac{SS_{Med}}{GL_{Med}}}$$

889 Teniendo en cuenta que, la incertidumbre de medición en este diseño contempla las
890 contribuciones debidas a la varianza de muestreo y varianza analítica. Se estimará
891 la $u_{muestreo}$ a partir de la relación entre u_{Med} y la $u_{analítica}$ así:

892

893
$$u_{Med} = j * u_{muestreo} + u_{analítica}$$

894 Donde, j es el número de muestras analizadas por cada muestra primaria, en este
895 caso duplicado ($j = 2$). Por lo tanto,

896
$$u_{muestreo} = \frac{u_{Med} - u_{analítica}}{2}$$

897

898 Este componente de incertidumbre puede expresarse de forma relativa, respecto al
899 gran promedio (\bar{X}) de i , que es 13.48 mg/kg así:

900
$$u_{muestreo}(\%) = \frac{u_{muestreo}}{\bar{X}} * 100$$

901 La Tabla 8 presenta los resultados para estas variables.

902

903

Tabla 8. Resultados ANOVA de la incertidumbre derivada del muestreo.

Estadístico	Símbolo	resultado	Unidades
Error entre muestras primarias	SS_{Med}	8.60	mg/kg
Grados de libertad de medición	GL_{Med}	8	
Incertidumbre de medición	u_{Med}	2.93	
		15.6	%
Incertidumbre de muestreo	$u_{muestreo}$	2.04	mg/kg
		15.1	%

904

905 Finalmente, a partir del análisis de varianza en la Tabla 9, se tienen las
906 contribuciones de incertidumbre, por cuenta de los componentes aleatorios
907 evaluados en este caso de estudio. Por otro lado, en el **Anexo 1** se referencia el
908 *software* RANOVA 2 que permite obtener los componentes de varianza para la
909 incertidumbre de muestreo, por medio de un ANOVA clásico y un ANOVA Robusto.

910

911

Tabla 9. Incertidumbre de medición y los efectos de incertidumbre de muestreo y analítica.

Estadístico	Símbolo	resultado	Unidades
Incertidumbre analítica	$u_{analítica}$	0.55	mg/kg
		4.11	%
Incertidumbre de muestreo	$u_{muestreo}$	2.04	mg/kg
		15.1	%
Incertidumbre de medición		2.11	mg/kg

	u_{Med}	15.6	%
--	-----------	------	---

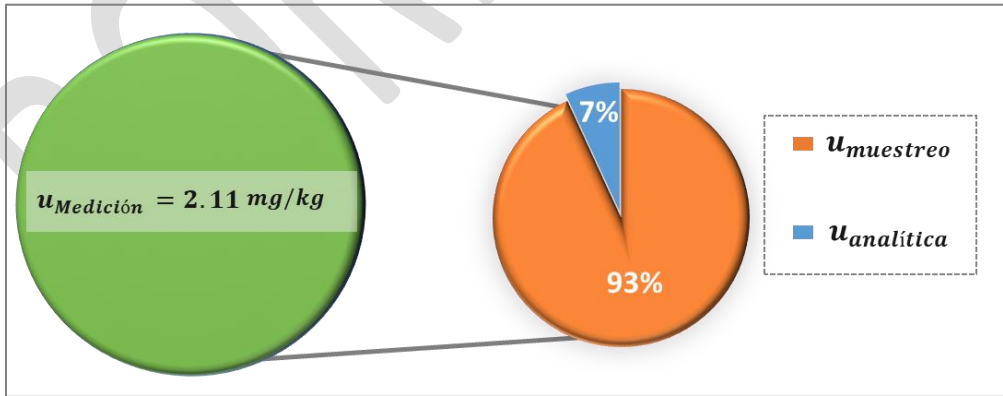
912

913 De acuerdo con los resultados de la Tabla 9, se puede inferir que el mayor aporte a
 914 la incertidumbre es atribuible al muestreo, representando aproximadamente un 93%
 915 de la varianza global de la medición (véase en la Figura 18). Las fuentes de este
 916 aporte están relacionadas con la distribución del analito en el suelo,
 917 (heterogeneidad) efectos de la estrategia de muestreo realizada por el mismo
 918 operador, estado físico de la muestra que es afectada por el aumento de
 919 precipitaciones, y por último, la manipulación, tratamiento y preparación de la
 920 muestra.

921

922 Por lo anterior, la implementación de acciones encaminadas a reducir el efecto del
 923 muestreo de forma tal, que se pueda obtener una muestra más homogénea, p. ej.:
 924 mediante el aumento del número de incrementos tomados para constituir la muestra
 925 compuesta, aumentando el tamaño de la muestra, disminuyendo el tamaño de
 926 partícula, optimizando la etapa de homogeneización de la muestra y optimizando el
 927 método de muestreo; ayudarán a disminuir la varianza de muestreo y así reducir
 928 esta contribución en la incertidumbre de medición.

929



930

931 **Figura 18. Contribución de varianza de muestreo y varianza analítica en la incertidumbre de**
 932 **la medición del caso de estudio.**

933

934

935 Conforme se esperaba la contribución de la varianza analítica en el presupuesto de
936 incertidumbre es menor, teniendo en cuenta que son condiciones más controladas
937 y que se utilizó un método validado que cumple con los requisitos de desempeño
938 adecuado al uso previsto. Sin embargo, en este caso de estudio solo se
939 contemplaron las contribuciones del efecto aleatorio en condiciones de repetibilidad.
940 En consecuencia, se recomienda incluir otras fuentes de incertidumbre analítica
941 como precisión intermedia, reproducibilidad o sesgo, entre otras (véase Figura 12).
942 De esta manera, se podrá realizar una estimación de la incertidumbre más cercana
943 a la contribución real del método analítico evitando subestimar este componente.

944

945

946

947

948

949

950

951

952

953

954

955

956

957

958

959

960

961

962

963

964

965
966
967
968
969
970
971
972
973
974
975
976
977
978
979
980
981
982
983
984
985
986
987
988
989
990
991
992
993
994

BORRADOR

III. ANEXOS

995

996

997

ANEXO 1

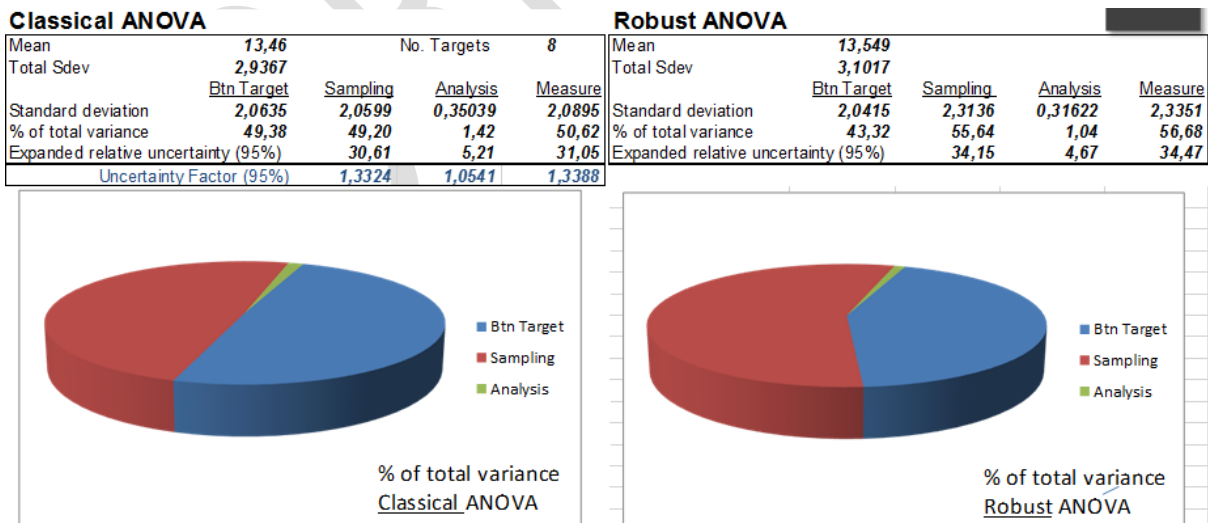
998 1. Estimación de la incertidumbre por muestreo con RANOVA 2 y el software 999 R

1000 A partir de los resultados obtenidos del caso estudio en la sección anterior y usando
1001 el software RANOVA 2 se puede estimar fácilmente la incertidumbre por muestreo.
1002 RANOVA 2 es un software de uso libre que se encuentra disponible en
1003 [https://www.rsc.org/membership-and-community/connect-with-others/join-scientific-](https://www.rsc.org/membership-and-community/connect-with-others/join-scientific-networks/subject-communities/analytical-science-community/amc/software/)
1004 [networks/subject-communities/analytical-science-community/amc/software/](https://www.rsc.org/membership-and-community/connect-with-others/join-scientific-networks/subject-communities/analytical-science-community/amc/software/).

1005

1006 Los resultados obtenidos con el software RANOVA 2 para el caso de estudio
1007 presentado en la guía se observan en la Figura 19. Dependiendo de la distribución
1008 de los datos se debe seleccionar cuál es el mejor método de estimación de
1009 incertidumbre que se aplica en cada caso. A continuación, se presentarán las tres
1010 posibles situaciones y el mejor resultado que se debe seleccionar.

1011



1012

1013

1014

Figura 19. Tabla de resultados obtenida con software RANOVA 2

1015 i. Si la cantidad de valores anómalos supera el 10 % del total se recomienda hacer
1016 una transformación logarítmica de los datos y con ellos hacer el ANOVA. En la

1017 Figura 19, en la sección de *Classical ANOVA*, el software hace esta estimación
1018 en la fila *Uncertainty Factor*, “ U_F ”. Este valor permite estimar los límites de
1019 confianza de un valor de medición. Para conocer el límite de confianza superior
1020 solo se debe multiplicar el valor de medición por el factor de incertidumbre (valor
1021 de medición $mg/kg * U_F$) y para el estimar el límite inferior se debe dividir el valor
1022 de la medición sobre el factor de incertidumbre (*valor de medición $mg/kg / U_F$*).

1023

1024 ii. Cuando la cantidad de datos anómalos sea menor al 10 % se recomienda usar
1025 un ANOVA robusto, como se observa en la Figura 19 en la sección *Robust*
1026 *ANOVA*. Como la incertidumbre se expresa de manera relativa, para poder
1027 estimar los límites de confianza se debe multiplicar el valor de la medición por la
1028 incertidumbre expandida relativa y sumar y restar este valor para obtener estos
1029 límites.

1030

1031 iii. Si la distribución de los datos es normal y no se observan colas en el histograma
1032 se puede usar la incertidumbre expandida de medición obtenida con el ANOVA
1033 clásico que se observa en la Figura 19. La manera de usar este valor es similar
1034 a la explicada con el ANOVA Robusto.

1035

1036 Por otro lado, es posible utilizar el *software* libre R para la estimación de la
1037 incertidumbre de muestreo. R es un entorno y sistema que utiliza un lenguaje de
1038 programación con un enfoque en análisis estadístico. Considerando que en los
1039 últimos años el uso de R ha presentado un crecimiento acelerado debido a las
1040 características del *software* y a su fácil acceso y distribución libre, a continuación,
1041 se presenta el código programado por los profesionales del INM para estimar la
1042 incertidumbre proveniente del muestreo en el diseño balanceado en dos etapas
1043 utilizando un ANOVA anidado de dos factores.

1044

1045

1046

1047

```

1048 ### El presente código permite estimar la incertidumbre de medición derivada del muestreo
1049 ### En primer lugar de deben importar los datos.
1050 library(readxl)
1051 Datos <- read_excel("Z:/TRD 2020-2021/400 SMQB Gral/400.225 Proyectos/400.225.4
1052 Proyectos de I+D+i/GMAI/curso de muestreo/Experimental/Resultados señales.xlsx",sheet
1053 = "Hoja4", range = "b1:e49")
1054 View(Datos)
1055 sitio<-factor(Datos$sitio)
1056 submuestra<-factor(Datos$submuestra)
1057 ### Se programa el anova anidado 1
1058 modeloanidado<-aov(concentración ~ sitio + sitio/submuestra, data=Datos)
1059 ### Se programa el anova anidado 2
1060 modeloanidado2<-anova(lm(concentración ~ sitio + sitio/submuestra, data=Datos))
1061 ### cálculo varianzas
1062 ## varianza entre objetos de muestreo
1063 varianzaentrepuntos<-(modeloanidado2$`Mean Sq`[1]-modeloanidado2$`Mean
1064 Sq`[2])/(2*3)
1065 desvrelaentrepuntos<-sqrt(varianzaentrepuntos)*100/mean(Datos$concentración)
1066 desvrelaentrepuntos
1067 ##varianza de muestreo
1068 varianzamuestreo<-(modeloanidado2$`Mean Sq`[2]-modeloanidado2$`Mean Sq`[3])/3
1069 umuestreo<-sqrt(varianzamuestreo)*100/mean(Datos$concentración)
1070 umuestreo
1071 ##varianza analítica
1072 varianzanalisis<-modeloanidado2$`Mean Sq`[3]
1073 uanalisis<-sqrt(varianzanalisis)*100/mean(Datos$concentración)
1074 uanalisis
1075 ### umedicion
1076 umedicion<-sqrt(uanalisis^2+umuestreo^2)
1077 umedicion
1078 ## uexpandadas
1079 uanalisis*2
1080 umuestreo*2
1081 umedicion*2

```

1082

1083

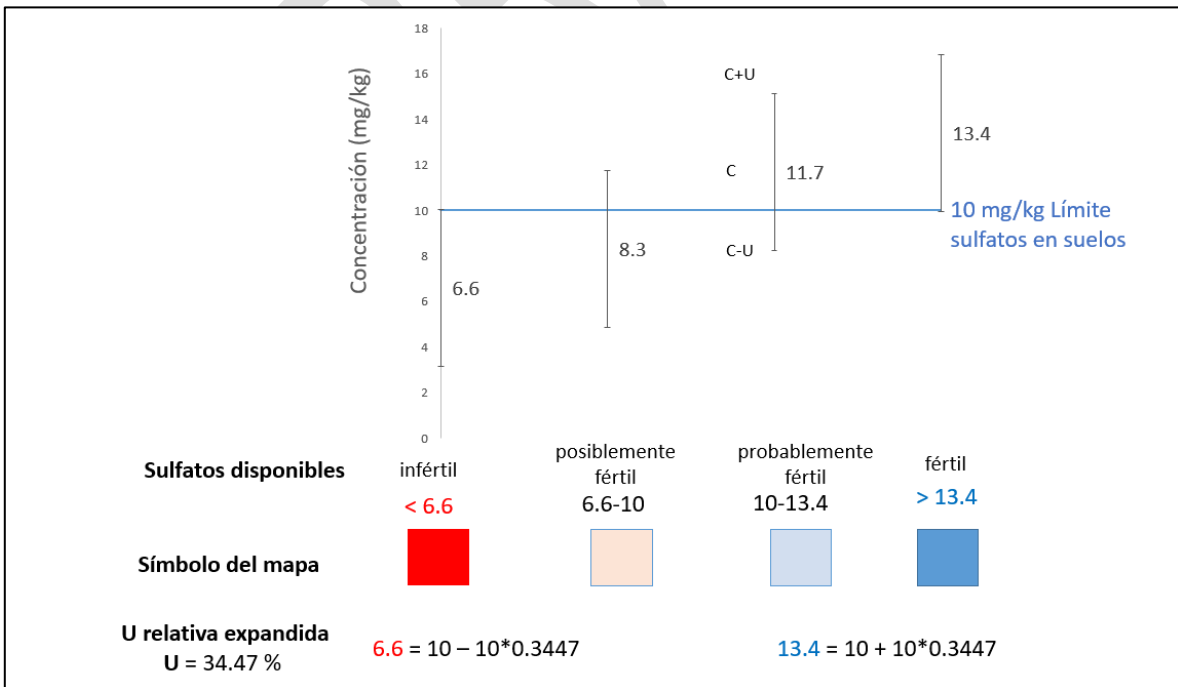
1084 • **Aplicación en el caso de estudio de sulfato disponible en suelo**

1085

1086 Usando los límites de confianza obtenidos con la incertidumbre de medición es
 1087 posible generar varios intervalos de concentración como los que se observan en la
 1088 Figura 20 y hacer un mapa probabilístico que nos permita hacer un diagnóstico de
 1089 cada objeto de estudio de muestreo dependiendo de su concentración e
 1090 incertidumbre de medición.

1091

1092 Con los datos de incertidumbre por muestreo es posible hacer un mapa
 1093 probabilístico como el que se observa en la Figura 21 para hacer un diagnóstico en
 1094 este caso de un terreno y crear un plan de fertilización. Con datos de legislación o
 1095 normas es posible hacer este tipo de mapas. Para este caso estudio y de acuerdo
 1096 con lo reportado en la literatura, por debajo de 10 mg/kg de sulfatos disponibles se
 1097 considera que la concentración es baja en suelo para el cultivo de café (González
 1098 Osorio, Mejía Muñoz y Sadeghian, 2005).



1099

1100

1101

Figura 20. Símbolos y concentraciones del mapa probabilístico.

1102

1103 Para hallar los límites de confianza solo hay que sumarle o restarle a la
 1104 concentración definida como límite, el valor del producto de la concentración por la
 1105 incertidumbre relativa expandida obtenida con el ANOVA robusto en la Figura 19.

1106

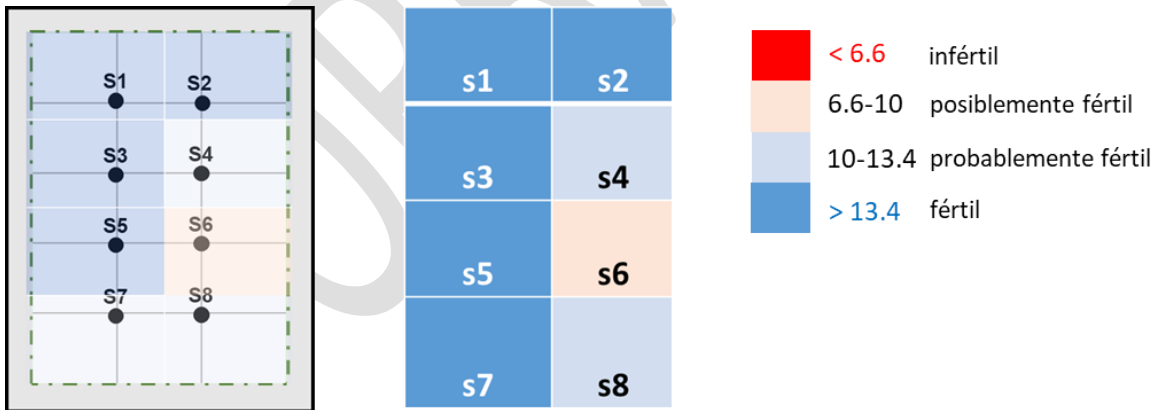
1107 El límite superior e inferior obtenidos corresponden a los dos rangos extremos del
 1108 mapa que en este caso serían fértil o infértil, y para obtener las demás zonas del
 1109 mapa se toman el intervalo desde el límite de confianza inferior hasta el valor crítico
 1110 que en este caso es 10 mg/kg, y el otro intervalo se toma desde el valor crítico hasta
 1111 el límite de confianza superior. A cada una de estas zonas de concentración se les
 1112 asigna un color y se puede obtener un mapa probabilístico como el que se observa
 1113 en la Figura 21.

1114

1115 Con el mapa de la Figura 21 es posible decir que el 90 % del terreno tiene una
 1116 concentración de sulfatos disponible adecuada para el cultivo de café.

1117

1118



1119

1120 **Figura 21. Mapa probabilístico del terreno del caso de estudio.**

1121

1122

1123 **ANEXO 2.**

1124 **2. Plan de Muestreo determinación de sulfato disponible en suelos**

INFORMACIÓN GENERAL	
Organización responsable del muestreo	INM - Instituto Nacional de Metrología de Colombia
Cliente	No Aplica
Muestreador / operador	Técnico 1
Objetivo de la Investigación	Determinar el contenido de Sulfatos disponibles en suelo para hacer un diagnóstico de fertilización
Requisitos para la Cadena de Custodia	Se registrarán todos los datos de manera inequívoca y se documentarán todos los pasos y responsables en la cadena de transferencia desde el lugar de muestreo hasta el laboratorio de análisis.
Tiempo de caducidad de la muestra	No Aplica
INFORMACIÓN DEL OBJETO DE ESTUDIO DEL MUESTREO	
Objeto de Estudio de Muestreo	Terreno no intervenido, plano, de cobertura en pastizal, con dimensiones de 6 metros de ancho por 20 metros de largo.
Mensurando	Fracción másica de sulfato disponible en suelo, expresado como mg/kg
Detalles del lugar del muestreo	El muestreo se realizará en una zona verde ubicada en la parte posterior del Instituto Nacional de Metrología que actualmente no tiene un uso particular y tiene un área aproximada de 120 m ² .

Tamaño de la muestra	16 muestras de 800 g cada una
Criterios de Selección o rechazo de la muestra	El suelo no debe contener impurezas u objetos diferentes a la composición natural del mismo.
METODOLOGÍA DEL MUESTREO	
Técnica de muestreo empleada	Muestreo Sistemático
Puntos de muestreo	Se eligieron 8 puntos de muestreo seleccionados a partir de un esquema de polígono tipo cuadrícula
Patrón de Muestreo	Se usó una pala mediana y un contenedor plástico para delimitar los incrementos
Equipos usados para la extracción	Compuesta
Tamaño del incremento	El contenedor plástico tiene una capacidad de 200 g
Número de Incrementos	Se tomaron 4 incrementos para cada una de las muestras primarias
Fecha y hora del Muestreo	El muestreo se realizó el 6 de julio de 2022 a las 11:15 am hasta las 12:30 pm
Condiciones climáticas	Temperatura: 20°C, Humedad: 56% HR
Codificación de la muestra	Cada punto de muestreo se identificará con la notación "S" seguido del número de cada punto de muestreo así: S1, S2, S3, hasta S8. En cada punto de muestreo se tomarán dos muestras compuestas identificadas con el nombre del punto de muestreo y la notación A y B. Ejemplo: S1A y S1B
Precauciones de Seguridad	Se deberá tener precaución al manipular la herramienta de muestreo para la extracción del suelo, en especial

	atención a las rocas y raíces que puedan entorpecer la abertura del suelo.
SUBMUESTREO	
Descripción de la Preparación de la Muestra	Se deberá retirar el material rocoso y las raíces de las muestras primarias y se llevará a secado previo a ser enviado al laboratorio.
Cantidad de Submuestra	La submuestra deberá contener mínimo 500 g
REQUISITOS DE EMBALAJE, CONSERVACIÓN, ALMACENAMIENTO Y TRANSPORTE	
Embalaje	Se dispondrá de bolsas o contenedores de almacenamiento de canal deslizante reutilizables y resellables que permitan un sellado hermético de la muestra, se debe asegurar que los rótulos de identificación de las muestras no se alteren para evitar confusiones y asegurar así la cadena de custodia de las muestras.
Conservación	Las muestras no requieren ningún aditivo preservante o condición especial para su conservación.
Almacenamiento	Se debe almacenar a temperatura ambiente, en lugar fresco, no requiere refrigeración
Transporte	No se requiere condiciones especiales para el sistema de transporte, se realizará con la ayuda de una bandeja porta carga.
ANÁLISIS DE LABORATORIO	
Empresa	INM - Instituto Nacional de Metrología de Colombia
Personal encargado	Analista 1
Requerimiento Analítico	Cuantificación de sulfatos por cromatografía iónica

1126
1127
1128
1129
1130
1131
1132
1133
1134
1135
1136
1137
1138
1139
1140
1141
1142
1143

1144
1145
1146
1147
1148
1149
1150
1151
1152
1153
1154
1155

BORRADOR

IV. BIBLIOGRAFÍA

1156

1157

1158

1159 AMC software. Disponible en: [https://www.rsc.org/membership-and-](https://www.rsc.org/membership-and-community/connect-with-others/through-interests/divisions/analytical/amc/software/)
1160 [community/connect-with-others/through-](https://www.rsc.org/membership-and-community/connect-with-others/through-interests/divisions/analytical/amc/software/)
1161 [interests/divisions/analytical/amc/software/](https://www.rsc.org/membership-and-community/connect-with-others/through-interests/divisions/analytical/amc/software/). Fecha de consulta 2022-04-04.

1162

1163 Barwick, V. J. (2020). Ensuring the quality of analytical measurements—current
1164 support and future challenges. 17th IMEKO TC 10 and EUROLAB Virtual
1165 Conference “Global Trends in Testing, Diagnostics & Inspection for 2030”
1166 October 20-22, 2020.

1167

1168 Christian, G. D., Dasgupta, P. K., y Schug, K. A. (2013). *Analytical chemistry*. John
1169 Wiley & Sons.

1170

1171 Cuadros-Rodríguez, L., Bagur-González, M. G., Sánchez-Vinas, M., González-
1172 Casado, A., y Gómez-Sáez, A. M. (2007). Principles of analytical
1173 calibration/quantification for the separation sciences. *Journal of*
1174 *Chromatography A*, 1158(1-2), 33-46.

1175

1176 Ellison SLR, Williams A. Cuantificación de la Incertidumbre en Medidas Analíticas,
1177 Guía CG 4 EURACHEM / CITAC. Eurachem/Citac. 2012; 3rd Edition: 133.

1178

1179 Esbensen, K. H., y Wagner, C. (2014). Theory of sampling (TOS) versus
1180 measurement uncertainty (MU)—A call for integration. *TrAC Trends in*
1181 *Analytical Chemistry*, 57, 93-106.

1182

1183 Gerlach, R. W., y Nocerino, J. M. (2004). Guidance for obtaining representative
1184 laboratory analytical subsamples from particulate laboratory samples.
1185 Washington, DC: US Environmental Protection Agency, Office of Research

- 1186 and Development, National Exposure Research Laboratory, Environmental
1187 Sciences Division.
1188
- 1189 González Osorio, H., Mejía Muñoz, B., y Sadeghian Kh., S. (febrero de 2005). El
1190 azufre en los suelos de la zona cafetera colombiana. Obtenido de
1191 <https://biblioteca.cenicafe.org/bitstream/10778/355/1/avt0332.pdf>
1192
- 1193 Gourley, C. J. P., y Weaver, D. M. (2019). A guide for fit for purpose soil sampling.
1194 *Fertilizer Australia*, Canberra, Australia, pág 15.
1195
- 1196 ISO 3534-1: 1993 Statistics – Vocabulary and Symbols, International Organization
1197 for Standardization.
1198
- 1199 ISO 18400-101:2017(E) -Soil quality — Sampling — Part 101: Framework for the
1200 preparation and application of a sampling plan.
1201
- 1202 JCGM 100:2008. Evaluation of measurement data — Guide to the expression of
1203 uncertainty in measurement. Int Organ Stand Geneva ISBN. 2010; 50
1204 (September):134.
1205
- 1206 JCGM. JCGM 200:2012, International vocabulary of metrology - Basic and general
1207 concepts and associated terms (VIM), 3a Edition, 2012.
1208
- 1209 Kratochvil, B., Wallace, D., y Taylor, J. K. (1984). Sampling for chemical analysis.
1210 *Analytical Chemistry*, 56(5), 113-129.
1211
- 1212 Lyn, J. A., Ramsey, M. H., Coad, D. S., Damant, A. P., Wood, R., y Boon, K. A.
1213 (2007). *The duplicate method of uncertainty estimation: are eight targets*
1214 *enough? Analyst*, 132(11), 1147-1152.

- 1215 Magnusson, B., Krysell, M., Sahlin, E., y Näykki, T. Uncertainty from sampling: A
1216 Nordtest Handbook for sampling planners on sampling quality assurance and
1217 uncertainty estimation (2020).
1218
- 1219 Miller, J. N., y Miller, J. C. (2002). Estadística y quimiometría para química analítica
1220 (No. 543.062: 519.23 MIL).
1221
- 1222 NTC-ISO-IEC 17025:2017 (2017). Requisitos generales para la competencia de los
1223 laboratorios de ensayo y calibración.
1224
- 1225 Gy, P.M. (1998). Sampling for Analytical Purposes, Wiley, Chichester, England.
1226 Ramsey, M. (1998). Sampling as a source of measurement uncertainty: techniques
1227 for quantification and comparison with analytical sources. *Journal of Analytical*
1228 *Atomic Spectrometry*, 13(2), 97-104.
1229
- 1230 Ramsey, M. H., Geelhoed, B., Wood, R., y Damant, A. P. (2011). Improved
1231 evaluation of measurement uncertainty from sampling by inclusion of
1232 between-sampler bias using sampling proficiency testing. *Analyst*, 136(7),
1233 1313-1321.
1234
- 1235 Ramsey, M. H., Ellison, S. L., y Rostron, P. (2019). Eurachem/EUROLAB/
1236 CITAC/Nordtest/AMC Guide: Measurement uncertainty arising from sampling:
1237 A guide to methods and approaches. Second Edition, Eurachem. ISBN (978-
1238 0-948926-35-8). Disponible en [http:// www.eurachem.org](http://www.eurachem.org).
1239
- 1240 Ramsey, M. H., Thompson, M., y Hale, M. (1992). Objective evaluation of precision
1241 requirements for geochemical analysis using robust analysis of variance.
1242 *Journal of Geochemical Exploration*, 44(1-3), pág 26–27, 31.
1243
- 1244 Ramsey, M. H. (2020). Measurement Uncertainty from Sampling: Implication for
1245 Testing, Diagnostics and Inspection, *Anal. Methods*, 2018, 10, 1100.

1246

1247 Svensmark, B. (2021). Extensions to the Theory of Sampling 1. The extended Gy's
1248 formula, the segregation paradox and the fundamental sampling uncertainty
1249 (FSU). *Analytica Chimica Acta*, 1187, 339127.

BORRADOR