



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
duplicado*

2023

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGÍA

María del Rosario González Márquez

Directora General

José Álvaro Bermúdez Aguilar

Secretario General

Edna Julieth Villarraga Farfán

Subdirectora de Metrología Química y Biología

Jairo Gustavo Ayala Forero

Subdirector de Metrología Física

Claudia Angélica Guillén

Subdirectora de Servicios Metroológicos y Atención al Ciudadano

Laura Lorena Rivera Roa

Jefe de Oficina Asesora de Planeación

Redacción, edición y revisión

Giohanna K. Santos Q.

Katherine J. Hernández C.

Fabián Y. Niño Q.

Carlos A. España S.

Subdirección de Metrología Química y Biología

Fotografías, diseño y diagramación

Valentina Ospina R.

Giohanna K. Santos Q.

Katherine J. Hernández C.

Para más información y solicitud de copias, contacte a:

Instituto Nacional de Metrología

Av. Cra. 50 No. 26 – 55 Int. 2 CAN

Bogotá D.C – Colombia

Tel: +57 1 254 22 22

www.inm.gov.co

2023

ISBN (digital): 978-628-95752-4-8

AGRADECIMIENTOS

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

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

Finalmente, extendemos un agradecimiento especial a Gabriel Molina Castro del Laboratorio Costarricense de Metrología (LCM) y Carlos Eduardo García Sánchez del Centro de Desarrollo Tecnológico del Gas, quienes contribuyeron con sus observaciones durante la etapa de consulta pública; así como Johana Paola Abella, Diego Garzón, Henry Torres, Cristhian Paredes y el Dr. Edwin Cristancho del INM, por sus aportes para la mejora y consolidación del documento. Los contenidos de la guía son elaborados por profesionales del INM de Colombia y no reflejan las opiniones de las organizaciones mencionadas anteriormente.

CONTENIDO

	ABREVIATURAS, SIGLAS Y SÍMBOLOS	05
	INTRODUCCIÓN	08
<hr/>		
Capítulo 1.		
GENERALIDADES Y REQUISITOS DEL PROCESO DE MUESTREO	1.1 Conceptos asociados.	13
	1.2 Consideraciones de la norma ISO/IEC 17025:2017 sobre el muestreo.	17
	1.3 Importancia de la estimación de la incertidumbre derivada del muestreo.	28
	1.4 Enfoques para la estimación de la incertidumbre derivada del muestreo.	30
<hr/>		
Capítulo 2.		
CASO DE ESTUDIO: DETERMINACIÓN DE SULFATO DISPONIBLE EN SUELOS	2.1 Aspectos generales de la medición de sulfatos disponibles en suelos.	38
	2.2 Muestreo realizado en el suelo objeto de estudio del muestreo.	40
	2.3 Resultados de medición y estimación de la incertidumbre de medición.	43
	2.4 Estimación de la incertidumbre de medición.	44
<hr/>		
ANEXOS	1. <i>Software</i> alternativos para la estimación de la incertidumbre.	53
	2. Plan de muestreo determinación de sulfato disponible en suelos.	59
	BIBLIOGRAFÍA	62



**ABREVIATURAS,
SIGLAS y
SÍMBOLOS**

ABREVIATURAS Y SIGLAS

ASTM	Sociedad Estadounidense para Ensayos y Materiales (por su nombre en inglés <i>American Society for Testing and Materials</i>)
ANOVA	Análisis de varianza
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	Organización Internacional de Normalización (por su nombre en inglés <i>International Organization for Standardization</i>)
IEC	Comisión Internacional Electrotécnica (por su nombre en inglés <i>International Electrotechnical Commission</i>)
NTC	Norma Técnica Colombiana
p. ej.	Por ejemplo
VIM	Vocabulario Internacional de Metrología

SÍMBOLOS

x	concentración del analito
$s_{analítica}$	desviación estándar analítica en condiciones de repetibilidad
$s_{medición}$	desviación estándar de la medición en condiciones de repetibilidad
s	desviación estándar de los valores medidos
$s_{muestreo}$	desviación estándar de muestreo en condiciones de repetibilidad
°C	grados Celsius
g	gramo
HR	humedad relativa
u	incertidumbre estándar
$u_{entre-objetos}$	incertidumbre estándar entre objetos de estudio del muestreo
$u_{analítica}$	incertidumbre estándar analítica
u_{Med}	incertidumbre estándar de medición
$u_{muestreo}$	incertidumbre estándar de muestreo
U	incertidumbre expandida
kg	kilogramo
mg	miligramo
s^2	varianza
$s^2_{analítica}$	varianza analítica en condiciones de repetibilidad
$s^2_{muestreo}$	varianza de muestreo en condiciones de repetibilidad
$s^2_{entre-objetos}$	varianza entre objetos de estudio de muestreo
s^2_{total}	varianza total



INTRODUCCIÓN

La innovación de producto, la protección al consumidor, la eficiencia en la producción o el acceso a mercados más especializados; son un desafío para las empresas y gobiernos, pues exige cada vez mejores mecanismos de control de calidad, nuevas regulaciones, procesos estandarizados, entre otros factores. En conjunto, estos asuntos hacen parte de una infraestructura de la calidad robusta. En este contexto, la norma ISO/IEC 17025:2017¹ establece los requisitos que deben cumplir los laboratorios de ensayo y calibración, para garantizar la competencia técnica y la fiabilidad de los resultados, incluyendo las actividades de muestreo.

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

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

La incertidumbre derivada del muestreo es causada principalmente por la heterogeneidad del analito dentro del objeto de estudio. Por ende, es necesario que la persona responsable de la medición, considere tanto la calidad del muestreo primario como también la del análisis instrumental. El tener en cuenta estos aspectos permite obtener un buen estimado de la incertidumbre del resultado de medición.

En este contexto, esta guía es una herramienta que permite, por un lado, brindar recomendaciones para cumplir con los requisitos exigidos por la norma ISO/IEC 17025:2017 relativos al muestreo y, además, proporcionar orientaciones para estimar la incertidumbre proveniente del muestreo a través de un caso de estudio empleando una aproximación empírica con base en el “método duplicado”.

El presente documento se encuentra estructurado en dos capítulos. El primer capítulo proporciona a los laboratorios y otros agentes interesados los términos y generalidades de muestreo, siguiendo con las consideraciones de la norma ISO/IEC 17025:2017, así como el marco conceptual acerca de metodologías para la estimación de la incertidumbre por muestreo. En el segundo capítulo, mediante un caso de estudio real, se presenta la estimación de incertidumbre por muestreo empleando el método duplicado. Finalmente, el documento contiene un **anexo 1**, que explica el uso de aplicativos de cómputo como alternativa para el cálculo de la incertidumbre por muestreo y describe cómo se podrían emplear el valor obtenido, y el **anexo 2** que presenta el plan de muestreo diseñado para el caso de estudio.

Esta guía está principalmente dirigida a los siguientes actores:

- Los laboratorios que realicen actividades de muestreo previo al ensayo o calibración.
- Laboratorios que presten el servicio de muestreo.
- Organismos de acreditación en ISO/IEC 17025:2017



1.

**GENERALIDADES
Y REQUISITOS
DEL PROCESO DE
MUESTREO**

Este capítulo presenta los conceptos sobre la terminología asociada con las actividades propias de muestreo, así como el Vocabulario Internacional de Metrología (VIM) aplicable al proceso de estimación de incertidumbre de la medición. Además, describe algunas consideraciones a tener en cuenta para cumplir con los requisitos de la norma ISO/IEC 17025:2017 específicas del muestreo, así como aspectos generales sobre los métodos para la estimación de la incertidumbre proveniente del muestreo, que sirven como base conceptual para entender el caso de estudio utilizado para explicar la estimación de la incertidumbre por el método duplicado, descrito en el **capítulo 2**.

1.1. CONCEPTOS ASOCIADOS

Los conceptos presentados a continuación se tomaron de la Guía Eurachem /CITAC: Incertidumbre de medición derivada del muestreo: Una guía de métodos y enfoques², Edición y del Vocabulario Internacional de Metrología (VIM)³. Estos conceptos le permiten al lector familiarizarse con los términos usados en la guía.

Adecuación al uso:

Grado en el que los datos producidos por un proceso de medición permiten al usuario tomar decisiones técnicas y administrativas correctas para un propósito establecido.

Contribuciones a la incertidumbre:

Declaración de una incertidumbre de medida y las componentes de esa incertidumbre, junto con su cálculo y combinación.

Factor de cobertura:

Número mayor que uno por el que se multiplica una incertidumbre típica combinada para obtener una incertidumbre expandida.

Homogeneidad:

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

Heterogeneidad:

Opuesto a homogeneidad (en química analítica). Nota: Corresponde a la variabilidad encontrada en el objeto de estudio de muestreo.

Incertidumbre del muestreo:

Es el componente de la incertidumbre total de la medida atribuible al muestreo.

Incremento:

Porción individual de material recogido mediante una única operación de un dispositivo de muestreo/toma de muestra.

Lugar de muestreo:

Es el emplazamiento donde se realiza el muestreo dentro del objeto de estudio del muestreo. Puede utilizarse para designar la ubicación dentro de la cual se toman muestras duplicadas (o replicadas) en puntos de muestreo particulares.

Muestra:

Porción de material seleccionado proveniente de una mayor cantidad de ese material.

Muestra compuesta:

Dos o más incrementos/submuestras mezcladas en porciones apropiadas, bien sea de forma discreta o continua (muestra compuesta mezclada), de donde se puede obtener el valor promedio de una característica deseada.

Muestra primaria:

Toma de uno o más incrementos o unidades tomadas inicialmente de una población

Muestra duplicada / Muestra replicada:

Una de las dos (o más en el caso de muestras replicadas) muestras o submuestras obtenidas por separado al mismo tiempo, mediante el mismo procedimiento de muestreo o de submuestreo.

Muestra de ensayo:

Muestra, preparada a partir de la muestra de laboratorio, de la cual se extraen las porciones correspondientes para análisis.

Muestra de laboratorio:

Muestra preparada para enviar al laboratorio y destinada a inspección o ensayo.

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.

Exactitud:

Proximidad entre un valor medido y un valor verdadero de un mensurando.

Incertidumbre:

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

Material de referencia certificado:

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.

Mensurando:

Magnitud que se desea medir.

Precisión:

Proximidad entre las indicaciones o los valores medidos obtenidos en mediciones repetidas de un mismo objeto, o de objetos similares, bajo condiciones especificadas. Dentro de dichas condiciones se encuentran:

Condición de repetibilidad de una medición:

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

Condición de precisión intermedia:

Condición de medición que incluye el mismo procedimiento de medición, el mismo lugar y mediciones repetidas de la misma propiedad durante un periodo amplio de tiempo y que puede incluir otras condiciones que involucren variaciones (muestrea-

dores, analistas, equipos, entre otras).

Condición de reproducibilidad:

Condición de medición que incluye diferentes lugares, muestreadores u operadores, sistemas de medición y mediciones repetidas de la misma propiedad.

Sesgo:

Valor estimado de un error sistemático.

Veracidad:

Proximidad entre la media de un número infinito de valores medidos repetidos y un valor de referencia.

1.2.

CONSIDERACIONES DE LA ISO/IEC 17025:2017 SOBRE EL MUESTREO

Actualmente, la norma ISO/IEC 17025:2017 reconoce el muestreo como una actividad independiente del laboratorio asociado con los ensayos o calibraciones posteriores. Así, esta versión de la norma permite que una organización pueda acreditar su competencia por sus actividades de muestreo.

Por consiguiente, las organizaciones deben definir el alcance de sus actividades:

ensayo, muestreo o calibración o una combinación de algunas de ellas. De igual manera, esta norma exige que los laboratorios que realicen muestreo de sustancias, materiales o productos, cuenten con un plan y método de muestreo establecido y documentado. En la **Figura 1** se presenta un resumen sobre las responsabilidades asociadas al ejercicio del muestreo según la norma ISO/IEC 17025:2017.

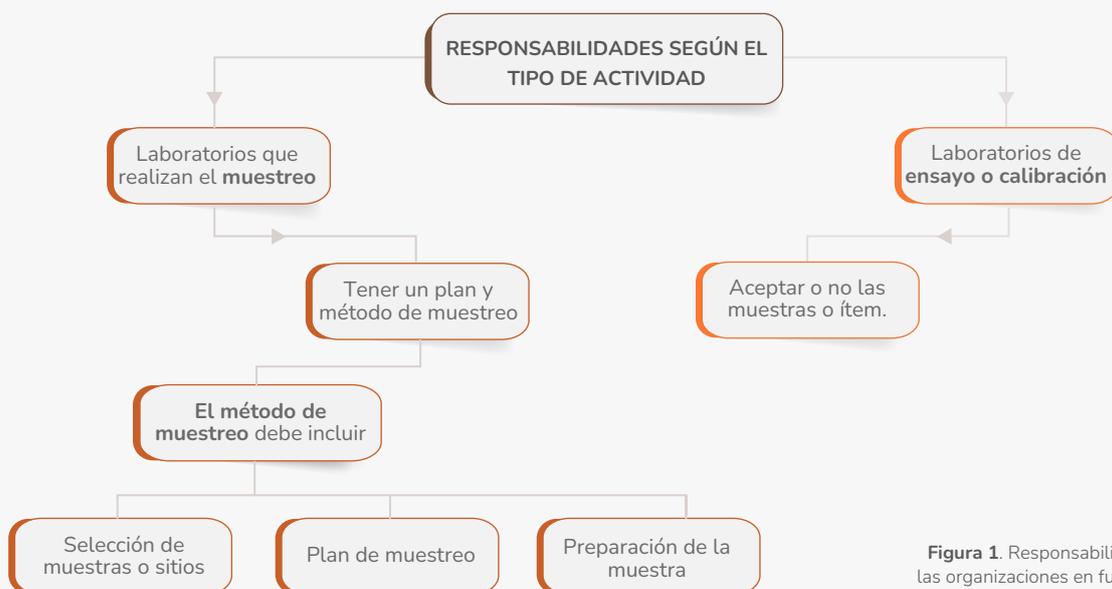


Figura 1. Responsabilidades de las organizaciones en función del alcance de las actividades.

Los métodos de muestreo o la selección de las muestras deben basarse en técnicas estadísticas apropiadas que aseguren la representatividad y calidad de las muestras tomadas del total del material de estudio y, a su vez, que garanticen la validez de los resultados de medición. Teniendo en cuenta que la representatividad y calidad de las muestras están estrechamente ligados con la correcta selección y aplicación de un método de muestreo, los laboratorios que no realizan las actividades propias del muestreo son responsables de aceptar o rechazar las

muestras que le sean entregadas y deben tener claridad de los criterios de calidad de las muestras que se hayan acordado o establecido dentro de su organización. Adicionalmente, para los laboratorios que tengan dentro de su alcance las actividades de muestreo, la norma establece que los métodos de muestreo deben incluir los criterios de selección de las muestras, el plan de muestreo y la preparación de la muestra o ítem requerido para el subsiguiente ensayo o calibración. La **Figura 2** presenta la información requerida para documentar el método de muestreo.



Figura 2. Relación entre el método de muestreo, la selección de muestras, plan de muestreo y preparación de la muestra.

Conocer el propósito del muestreo, el tipo de muestra y las características del objeto de estudio del muestreo, constituyen la información base necesaria para definir el método de muestreo. Sumado a esto, existen normas de referencia (p. ej. Sociedad Estadounidense para Ensayos y Materiales, por su nombre en inglés, *American Society for Testing and Materials* – ASTM, Organización Internacional de Normalización, por su nombre en inglés, *International Standards Organization* - ISO, NTC- Normas Técnicas Colombiana del Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación - Icontec); además de guías

técnicas o procedimientos recomendados por consenso para el muestreo de materiales que orientan la obtención de muestras representativas para estudios confiables⁴.

En la **Figura 3**, se ilustran algunos aspectos que se podrían considerar, cuando no se cuente con un método de muestreo establecido para un objeto de estudio particular. En tal sentido, se puede desarrollar un método de muestreo propio que sea adecuado y se adapte al objeto de estudio del muestreo, al propósito del interesado y a las consideraciones para el muestreo.

OBJETO DE ESTUDIO DE MUESTREO



MUESTREO

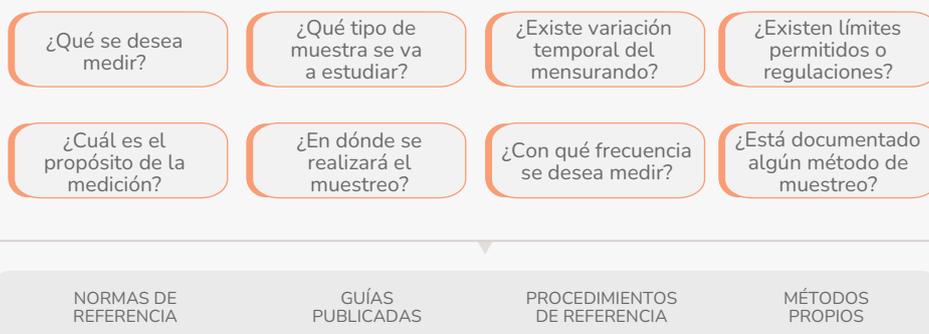


Figura 3. Tipos de objetos de estudios de muestreo, propósito del muestreo y consideraciones para la selección o desarrollo del método de muestreo.

Por otra parte, usualmente la muestra primaria obtenida durante el muestreo es sometida a varias operaciones durante el proceso de medición, previas a la determinación analítica del mensurando. Por esta razón, tanto el muestreo como el análisis instrumental contribuyen a la incertidumbre del valor obtenido para el mensurando. Esta última debe estimarse considerando todas las etapas del proceso a menos de que se excluya explícitamente, conforme exige la norma ISO/IEC 17025:2017. El Comité de acreditación de ILAC (por su nombre en inglés, *International Laboratory Accreditation Cooperation*) recientemente concluyó que este requerimiento es válido para el muestreo porque se trata de una actividad asociada con pruebas posteriores realizadas por el laboratorio.

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



1.2.1 DEFINIR EL OBJETO DE ESTUDIO DEL MUESTREO

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

Una vez definido el objeto de estudio, se recomienda establecer un plan de muestreo, que debería incluir la información relevante para ejecutar los pasos desde la obtención hasta el tratamiento de la muestra primaria, con el fin de que esta última que sea lo más representativa posible antes seguir con la etapa de análisis en el laboratorio. En la siguiente sección, se describen los componentes que se podrían incluir para diseñar un plan de muestreo en suelo.



Precisar el objetivo de la investigación, el problema y el uso previsto del resultado.



Especificar el mensurando: magnitud, el analito y la matriz.



Identificar las características del material que la muestra representará.



Delimitar según la escala y lugar, el tamaño del objeto de estudio.



Indagar sobre normas, guías, o protocolos relativos al muestreo.



Conocer las implicaciones de normatividad o regulación aplicable.

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

1.2.2 ESTABLECER EL PLAN DE MUESTREO

El plan de muestreo debe proporcionar la información detallada sobre el ejercicio de muestreo que permita al personal seguir las instrucciones sobre cómo llevarlo a cabo. En la Figura 5 se indican algunas preguntas orientadoras sobre la

información que se puede incluir al diseñar el plan de muestreo. Se recomienda diferenciar la información que debe ser registrada para cada muestra individual y la información general que aplica en común a todas las muestras.



Figura 5. Elementos claves a considerar para establecer el plan de muestreo.

En la **Tabla 1**, se presenta un resumen de la información relevante recomendada a incluir en el plan de muestreo a partir de lo previsto en la norma ISO 18400-101:2017 para el muestreo en suelo⁵.

Tabla 1. Esquema para elaborar un plan de muestreo

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.

METODOLOGÍA DEL MUESTREO (continuación)

Patrón de muestreo	Una vez establecidos los puntos de muestreo define el patrón de toma de muestras seleccionadas aleatoriamente (zig zag, 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 análisis 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 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

Una vez definido el objeto de estudio y establecido el plan de muestreo, se ejecuta el muestreo. Con la extracción de la muestra primaria, posteriormente se realizará la etapa analítica para la medición del mensurando y a partir de estos

resultados evaluar la incertidumbre. En la siguiente sección, se engloba el proceso de medición cuantitativo, resaltando la importancia del muestreo y su relevancia en la estimación de la incertidumbre.

1.2.3 EVALUAR LA INCERTIDUMBRE DE MUESTREO

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.

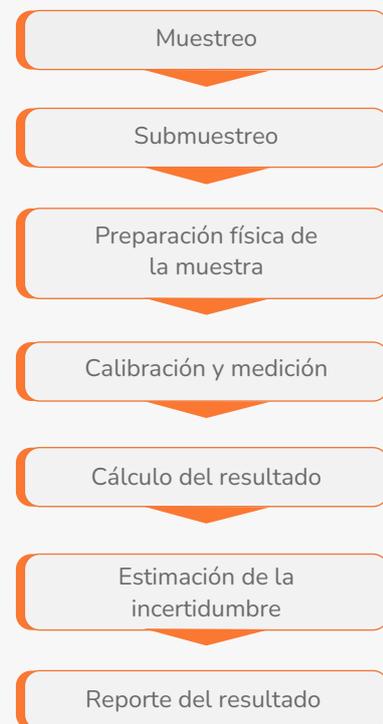
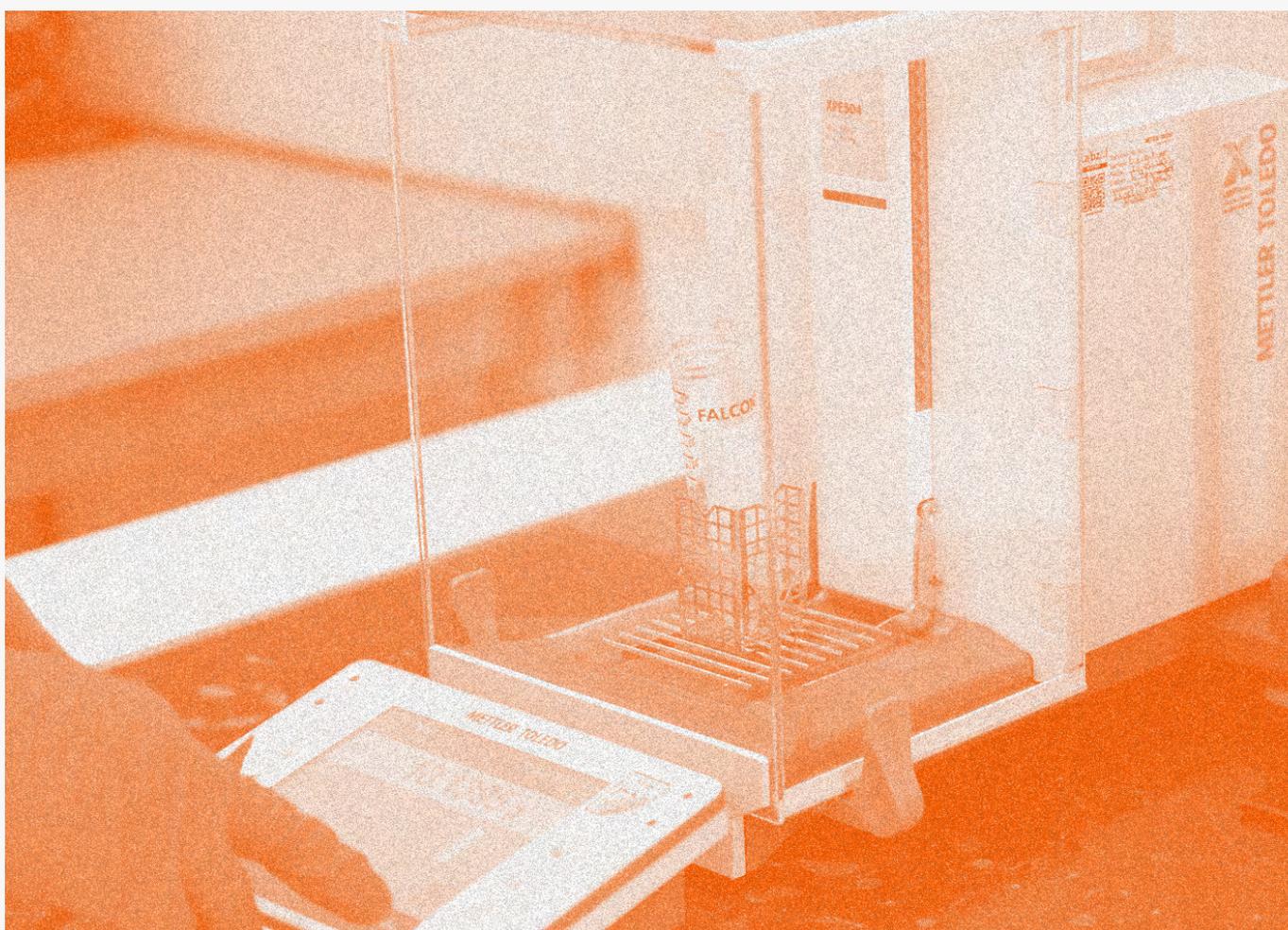


Figura 6. Etapas del proceso de medición.

La incertidumbre de medición es un parámetro que permite caracterizar la calidad de la medición, de ahí que es fundamental evaluar las fuentes de incertidumbre del proceso de manera global. La evaluación de la incertidumbre proveniente del muestreo facilita el entendimiento del proceso de medición en su totalidad en el sentido en el que una mejor comprensión de las fuentes de incertidumbre podría orientar la

implementación de métodos de muestreo apropiados que conduzcan a la obtención de muestras más representativas contribuyendo así en la calidad del resultado de medición⁶.

Siguiendo la línea de recomendaciones, la norma exige que se debe realizar un informe de muestreo. En la sección 1.2.4, se brindan recomendaciones sobre información valiosa que puede incluirse en este informe.



1.2.4 INFORME DE MUESTREO

Para este informe 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.



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

Tras esta última recomendación, de realización del informe de muestreo, en la siguiente sección del **capítulo 1**, se explica

la importancia de la estimación del efecto del muestreo en la incertidumbre medición.

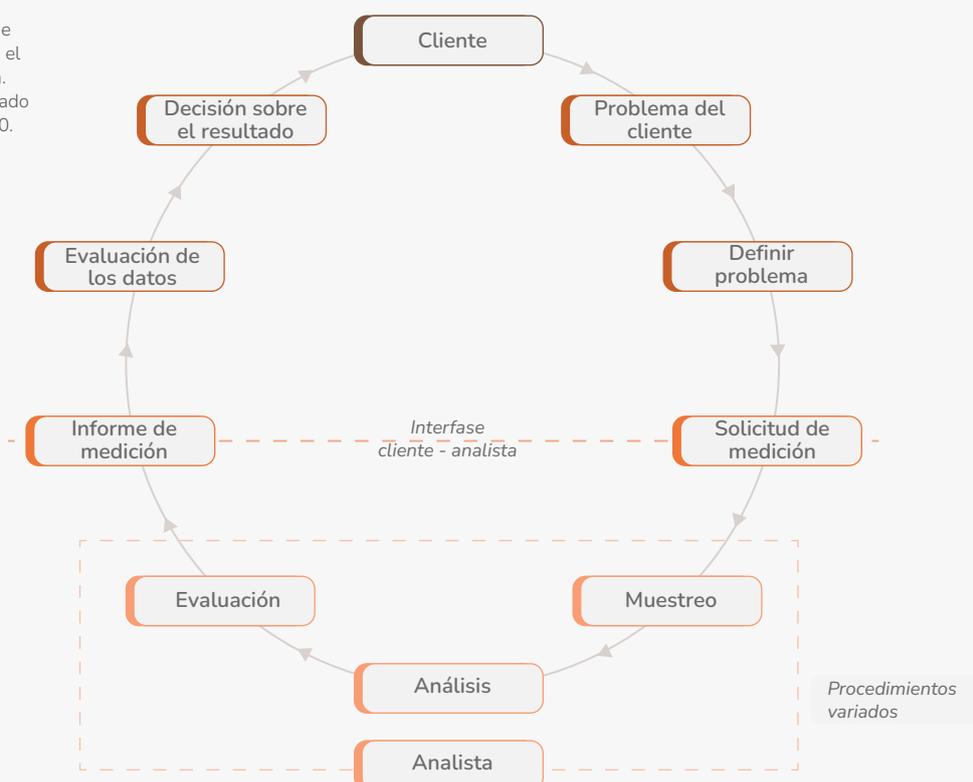
1.3

IMPORTANCIA DE LA ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE DERIVADA DEL MUESTREO

El proceso de medición involucra varias etapas 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 decisiones basadas en resultados cuya confiabilidad dependerá de la adecuada ejecución de todas las

etapas a las que es sometida la muestra incluyendo el muestreo y análisis⁷. En la **Figura 8** se describe el ciclo de interacción entre el cliente y el analista que maneja el proceso de medición⁸. Dentro de este ciclo se observa que el muestreo es una de las etapas esenciales si se tiene en cuenta la imposibilidad, en la mayoría de los casos, de analizar todo el material objeto de estudio.

Figura 8. Ciclo de interacción entre el cliente y analista. Tomado y adaptado de Barwick, 2020.



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

El resultado de una medición debe ser expresado con un valor promedio y una estimación fiable de su incertidumbre de medición, de tal modo que se describa el intervalo dentro del cual se encuentra el valor verdadero del mensurando que es cuantificado⁹. Teniendo en cuenta la importancia del muestreo, la incertidumbre resultante del muestreo, debe ser considerada como una contribución de incertidumbre del valor del mensurando.

Si se tiene en cuenta solamente la incertidumbre de análisis, se corre el riesgo de subestimar la incertidumbre de medición y el valor verdadero del mensurando puede quedar por fuera de los límites de confianza (véase Figura 9)¹⁰. Por tanto, es indispensable que, cuando el mensurando se define en términos de cantidad de sustancia o concentración de un analito en un objeto de estudio de muestreo, (p. ej., al determinarse la concentración en mg/kg de sulfato

disponible en suelo), se debe estimar el efecto atribuible al muestreo en la incertidumbre de medición, de manera que soporte la toma de decisiones confiables sobre aspectos de particular importancia tales como, el plan de fertilización del suelo con base en el resultado de la medición.

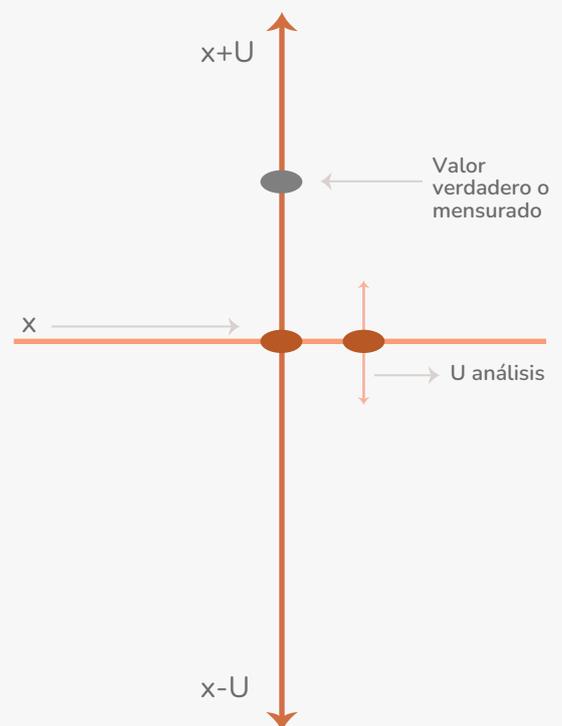


Figura 9. Representación de la incertidumbre de medición comparada con la incertidumbre analítica. Adaptada de Ramsey, 2020.

Luego de entender la importancia de estimar el efecto del muestreo en de la incertidumbre, se presentan en la siguiente sección, los enfoques y métodos para la estimación de la incertidumbre por muestreo.

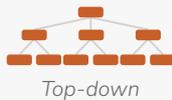
1.4

ENFOQUES PARA LA ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE POR MUESTREO

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

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

ENFOQUE EMPÍRICO



Experimental, retrospectivo observación de hechos



Replicando todo el procedimiento de medición (in-house o entre organizaciones)



Aplicable a cualquier sistema (sólidos, líquidos, gases)

ENFOQUE DE MODELIZACIÓN



Teórico, de forma matemática predictiva



Identificando los componentes de incertidumbre individualmente



Aplicable a algunos sistemas particulados

Figura 10. Enfoques para la estimación de la contribución del muestreo en la incertidumbre de la medición.

En el enfoque empírico se utilizan muestreos y análisis replicados, para estimar los efectos generados por diferentes factores como la heterogeneidad del analito en el objeto de estudio de muestreo y variaciones en la aplicación de

los métodos de muestreo¹¹. Además, se contemplan todas las fuentes de incertidumbre y requiere amplios estudios experimentales, sin embargo, no permite identificar individualmente las fuentes.

En el enfoque de modelización, se utiliza un

modelo predefinido, en ocasiones basado en la teoría de muestreo desarrollada por Pierre Gy¹³, en la que se describen los errores de muestreo y cómo minimizar esos efectos en la incertidumbre de muestreo en el proceso de medición. Este enfoque permite identificar fácilmente la mayor fuente de incertidumbre, si estaba considerada en el modelo¹⁴.

Dado que el enfoque empírico tiende a ser más aplicable a diferentes tipos de materiales y no depende estrictamente de conocimientos previos del sistema o de todas las fuentes de incertidumbre, fue seleccionado como el enfoque a seguir para

describir el caso de estudio aplicado en la presente guía.

Dentro de los métodos descritos para la estimación de incertidumbre utilizando el enfoque empírico, se encuentra el método duplicado¹¹, en el cual se toman muestras duplicadas de una pequeña proporción de cada objeto de estudio de muestreo (p. ej., del 10 % de lotes de un producto, o por lo menos de 8 puntos de muestreo¹² y se replica el proceso, haciendo mediciones por duplicado en cada una de estas muestras en un diseño anidado balanceado, como se muestra en la **Figura 11**².



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

En principio, el método duplicado es uno de los más sencillos y consiste en replicar las etapas de muestreo y análisis, es decir, se toman muestras en duplicado del mismo objeto de estudio de muestreo empleando

el mismo método de muestreo, involucrando un solo personal del muestreo. Posteriormente, se toman muestras en duplicado de cada una de las muestras primarias y se someten al análisis instrumental. No

obstante, este modelo solo contempla las contribuciones de efectos aleatorios, en términos de precisión en condiciones de repetibilidad, conforme se muestra en la **Figura 12²**.

Por otro lado, los componentes del efecto sistemático se pueden estimar como sesgo de muestreo y sesgo analítico. En la **Figura 12** se muestran las herramientas que se

pueden utilizar para estimar estas contribuciones. Con respecto al sesgo de muestreo, es más difícil de estimar y frecuentemente no se tiene en cuenta en la incertidumbre de medición, pero se puede determinar mediante un objeto de muestreo de referencia, un ensayo de muestreo entre organizaciones, entre otros.

ETAPA DEL PROCESO	CLASE DE EFECTO	
	Aleatorio (precisión)	Sistemático (sesgo)
 Muestreo	<p>Variabilidad de muestreo dominada por la heterogeneidad y las variaciones del operador.</p> <p><i>p. ej.: muestras duplicadas brindan precisión en condiciones de repetibilidad</i></p>	<p>Sesgo de muestreo efecto combinado del sesgo de selección, sesgo del operador, etc.</p> <p><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></p>
 Análisis	<p>Variabilidad analítica contribución combinada de efectos aleatorios.</p> <p><i>p. ej.: los análisis duplicados brindan precisión en condiciones de repetibilidad</i></p>	<p>Sesgo analítico efecto combinado de las fuentes de sesgo</p> <p><i>p. ej.: datos de validación o Material de Referencia Certificado, ensayos de aptitud, comparación interlaboratorio</i></p>

Figura 12. Contribuciones de incertidumbre en el enfoque empírico. Adaptada de Ramsey, Ellison y Rostron, Eurachem, 2019.

En las siguientes dos secciones se explica el modelo matemático a utilizar en el enfoque empírico, además de explicar algunos aspectos a considerar en la implementación.

1.4.1 MODELO MATEMÁTICO ENFOQUE EMPÍRICO

La incertidumbre de medición puede ser estimada combinando la varianza de muestreo con la varianza analítica, como se muestra a continuación:

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

Cuando la incertidumbre analítica declarada con anterioridad por el laboratorio $u_{analítica}$ (estimada para el método analítico) sea mayor que la varianza $s_{analítica}^2$ obtenida a partir del diseño anidado balanceado según lo determinado en el enfoque empírico, se puede reemplazar por $u_{analítica}$ en la ecuación. Esto representará una mejor aproximación de la estimación de la incertidumbre, para evitar subestimar este efecto, así:

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

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

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

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

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

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



1.4.2 IMPLEMENTACIÓN DEL ENFOQUE EMPÍRICO – MÉTODO DUPLICADO

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

I.

Varianza analítica ($s^2_{analítica}$), la cual está asociada al método de análisis de medición.

II.

Varianza de muestreo ($s^2_{muestreo}$), que corresponde a la variación debida a la toma de muestras en el punto de muestreo. Es decir, representa todas las infinitas muestras que pueden ser tomadas del objeto de estudio de muestreo.

III.

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

Cuando la propiedad objeto de estudio en el muestreo no es homogénea, los componentes de varianza se deben combinar para estimar la varianza total (s^2_{total})¹⁶, así:

$$s^2_{total} = s^2_{entre-objetos} + s^2_{muestreo} + s^2_{analítica}$$

De forma ideal, entiéndase s^2_{total} como la incertidumbre de medición (u_{Med}) que contiene las contribuciones de la heterogeneidad del terreno ($u_{entre-objetos}$), el muestreo ($u_{muestreo}$) y del análisis instrumental ($u_{analítica}$). De esta manera, la anterior expresión toma la siguiente forma:

$$u^2_{Med} = u^2_{entre-objetos} + u^2_{muestreo} + u^2_{analítica}$$

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

Ahora, con base en los principios del enfoque empírico, la incertidumbre de medición puede ser estimada combinando

el componente de muestreo y el analítico como se muestra a continuación:

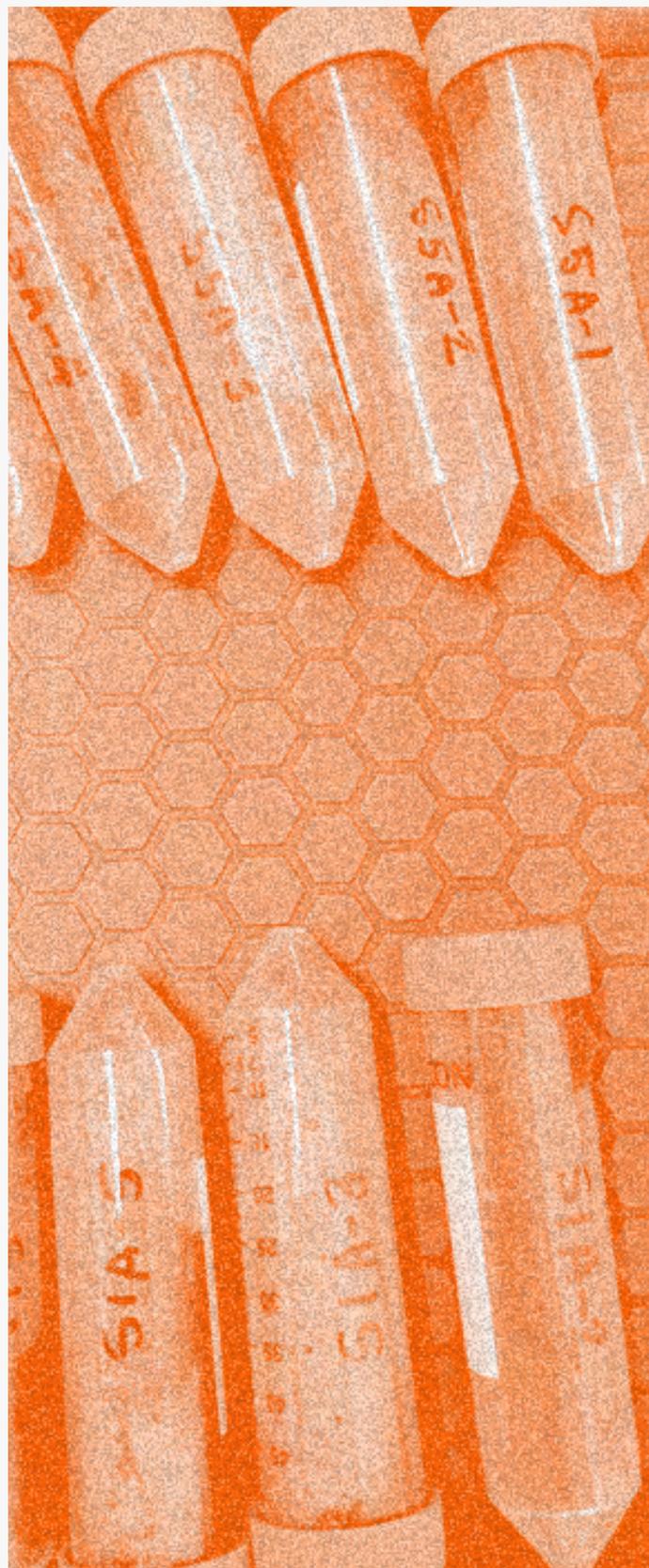
$$u_{Med} = \sqrt{u_{muestreo}^2 + u_{analítica}^2}$$

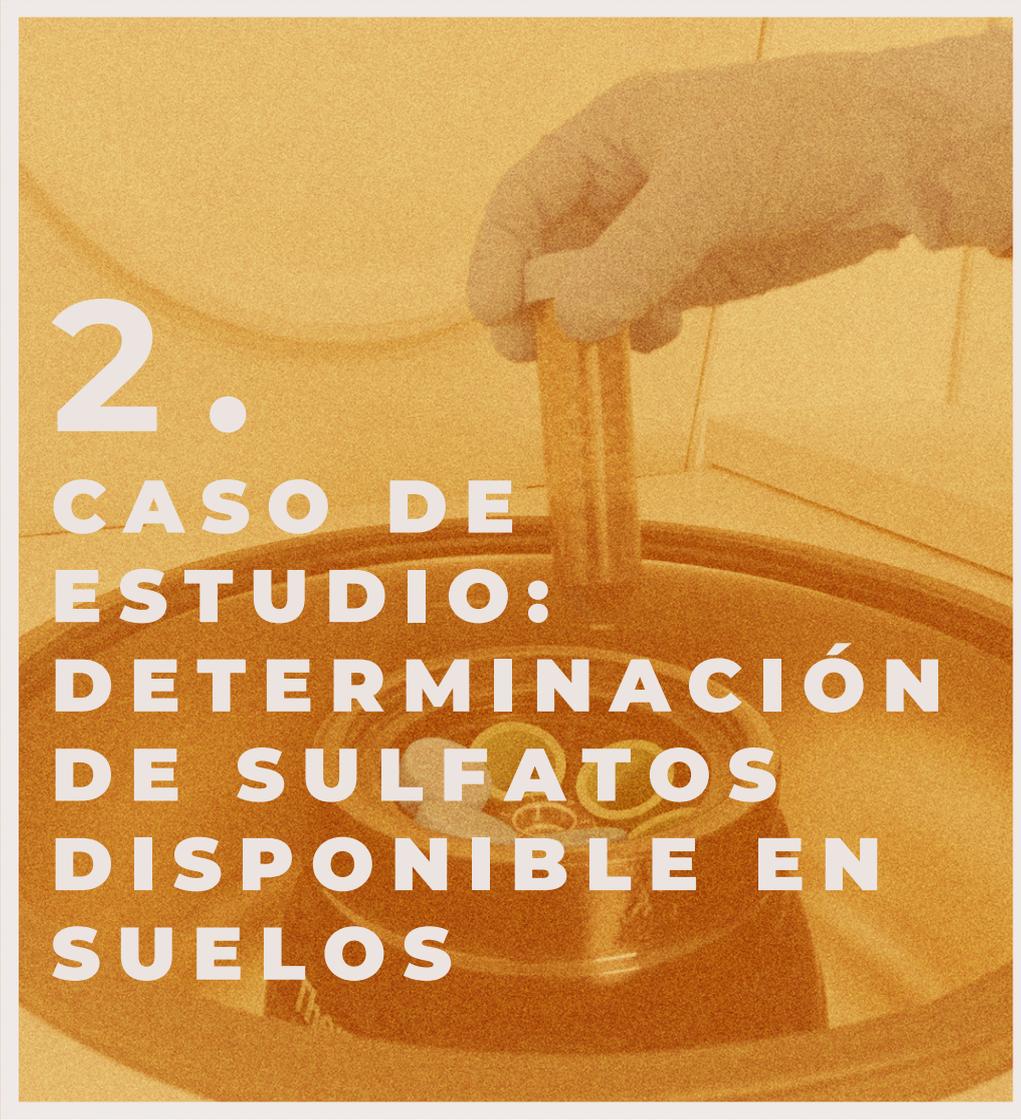
Nota: la $u_{entre-objetos}^2$ no se incluye dado que se esperan variaciones considerables de los valores entre objetos debido a la heterogeneidad.

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

- ANOVA clásico de dos factores, acorde con la recomendación de la Guía Eurachem².
- Empleando el método estadístico descrito en el Nordtest Report TR 604¹⁷.

Una vez definidas las metodologías más útiles y prácticas para la estimación del efecto de la incertidumbre por el muestreo, observemos la estimación de este aporte en un caso de estudio para la medición de sulfatos disponibles en suelo.



A hand in a white lab glove holds a test tube over a beaker. The beaker contains a liquid and a stirrer. The background is a laboratory setting with a white wall and a window. The entire image is overlaid with a semi-transparent orange filter.

2.

**CASO DE
ESTUDIO:
DETERMINACIÓN
DE SULFATOS
DISPONIBLE EN
SUELOS**

En este capítulo se presenta un caso de estudio en el cual se utilizan los conceptos propios de la terminología asociada con el muestreo conforme se describió en el **capítulo 1**. Además, se detalla la aplicación del enfoque empírico para la estimación de la incertidumbre derivada del muestreo empleando un diseño balanceado sistemático para la determinación de sulfatos disponibles en suelo con base en el método duplicado.

2.1. ASPECTOS GENERALES DE LA MEDICIÓN DE SULFATOS DISPONIBLES EN SUELOS

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



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

Los elementos involucrados en este proceso se explican a continuación:

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, en base seca.
Muestra primaria	Porción de suelo cercana a las instalaciones del Instituto Nacional de Metrología, que fue delimitada en forma de cuadrícula. Dentro de este suelo se ubicaron ocho (8) puntos de muestreo separados por una distancia aproximada de 4 metros. De cada punto se tomaron dos muestras compuestas independientes, cada una constituida por 4 incrementos.
Submuestra	Porción de material seleccionado a partir de la muestra primaria. Se separó el material vegetal para obtener 16 muestras de suelo más homogéneas.
Muestra de laboratorio	Porción de muestra preparada a partir de la submuestra para ser enviada a análisis al laboratorio.
Tratamiento/preparación de muestras	Operaciones a las que fueron sometidas cada porción de muestra, incluidas : <ul style="list-style-type: none"> ● Reposo ● Separación de material vegetal (y otros componentes) ● Secado ● Triturado ● Tamizado ● Almacenamiento.
Muestra de ensayo	Porción de muestra de laboratorio, de la cual se tomaron dos porciones independientes para un total de 32 muestras correspondientes para análisis.

Extracción de sulfato disponible	Operación aplicada a una porción de ensayo de cada una de las muestras de ensayo, las cuales fueron sometidas a un proceso de extracción con agua tipo I en una relación 1:2, reposo, centrifugación y filtración, según el método desarrollado y validado en el INM.
Medición	Operación aplicada a los extractos, que incluye dilución, mezcla con un estándar interno apropiado y medición por cromatografía iónica. La cuantificación fue realizada por el método de "Bracketing" ¹⁸ .
Estimación de la incertidumbre	Cálculo con los datos obtenidos de la cuantificación. La incertidumbre corresponde a la medición y al tipo de muestreo utilizado.

Con estos elementos en consideración, en la siguiente sección se explica cómo se estructura el muestreo, que va a ser la base para obtener los datos a analizar para el cálculo de la incertidumbre.

2.2. MUESTREO REALIZADO EN EL SUELO OBJETO DE ESTUDIO DE MUESTREO

Las muestras de suelo usadas para este experimento fueron obtenidas mediante un muestreo sistemático basado en un diseño experimental anidado, siguiendo el Plan de muestreo descrito en el Anexo 2. Se seleccionó como lugar de muestreo un terreno con un área aproximada de 120 m²

en el cual se delimitó un polígono con un patrón de muestreo tipo rejilla. Así, cada punto corresponde al vértice de tres de los cuadrados de la zona central de la cuadrícula. Las coordenadas de estos puntos se pueden observar en la Figura 14.



Figura 14. Polígono muestreado.

Los ocho (8) puntos de muestreo (i), de donde se obtienen las muestras primarias, corresponden a las réplicas del objeto de estudio de muestreo y representan el 10 % del área total seleccionada (cajas marrón en la Figura 15)¹⁹. En cada uno de estos puntos de muestreo se tomaron dos muestras compuestas independientes de 800 g,

llamadas j_1 y j_2 (cajas rojas en la Figura 15). Dentro de cada una de estas porciones se tomaron a su vez dos muestras de laboratorio de 100 g cada una, de las cuales se derivan las muestras de ensayo de 10 g, llamadas k_1 y k_2 , (cajas naranjas en la Figura 15), para un total de 32 muestras totales de suelo.

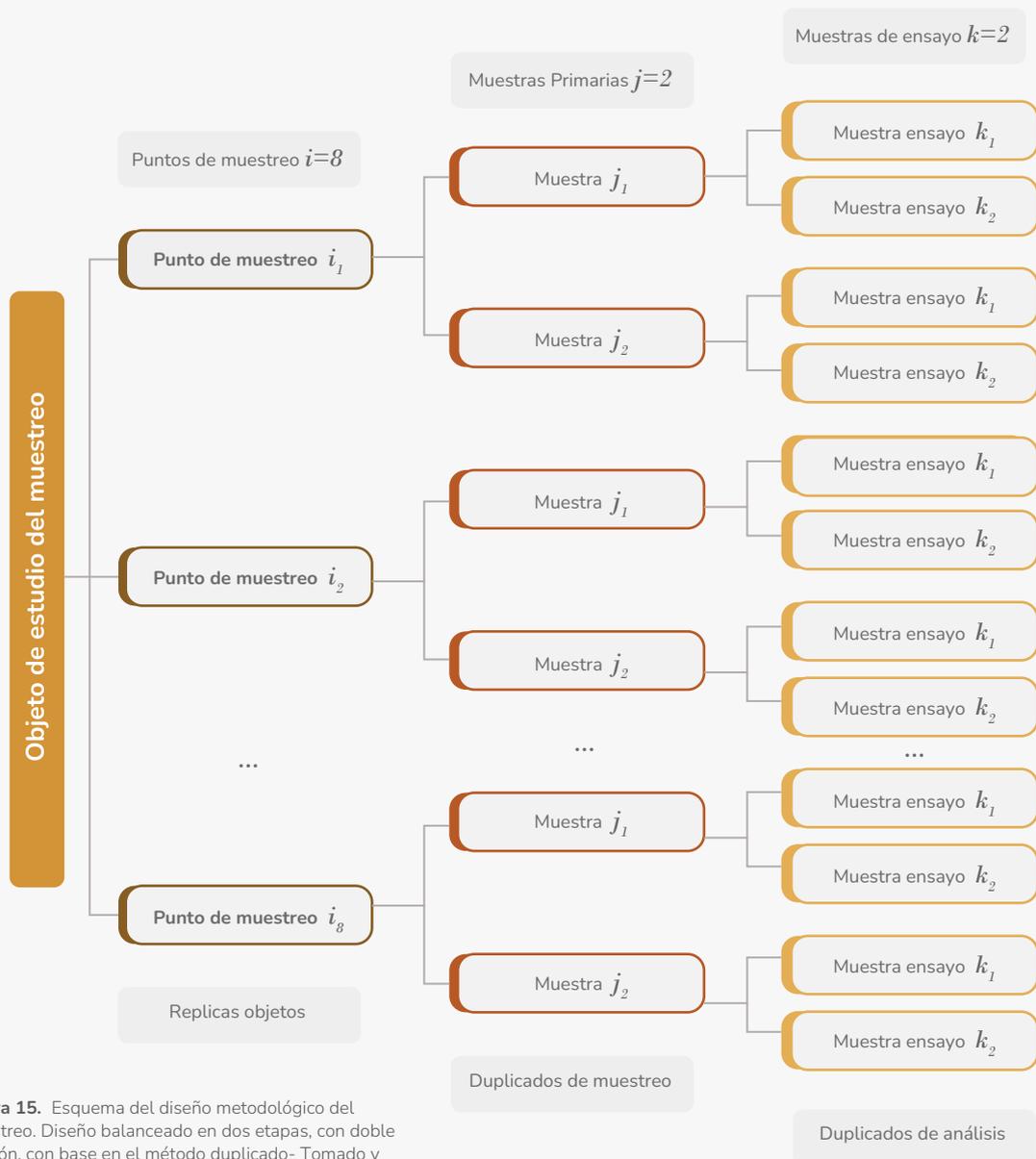


Figura 15. Esquema del diseño metodológico del muestreo. Diseño balanceado en dos etapas, con doble división, con base en el método duplicado- Tomado y adaptado de: Ramsey, et al., 2011.

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.



Figura 16. A) abertura transversal; B y C) toma de porciones en el horizonte superior; D) toma de muestras y E) punto i_8 del cual se tomaron muestras primarias j_1 y j_2

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



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

Estas muestras primarias van a ser objeto de submuestreo y de preparación, como se explica en la sección 2.1 de aspectos generales. Además, a partir de la medición sobre las muestras de ensayo, se procede con los cálculos de estimación de la incertidumbre, como se explica en la siguiente sección.

2.3. RESULTADOS DE MEDICIÓN

Una vez realizada la medición del contenido de sulfatos disponibles en las 32 muestras analizadas, se procede a estimar la incertidumbre. La Tabla 2, contiene los resultados de las mediciones de los duplicados de las muestras de ensayo (k_1 y k_2) provenientes

de los duplicados de las muestras primarias (j_1 y j_2) tomadas en cada punto de muestreo (i), es decir, se tabularon los cuatro resultados del conjunto de valores de las muestras que se incorporan dentro de cada punto de muestreo en términos de X_n .

Resultados de $i=8$	mg SO_4 /kg de suelo			
	j_1 y k_1	j_1 y k_2	j_2 y k_1	j_2 y 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

Tabla 2. Resultados de medición de sulfatos disponibles.

A continuación, se describen los cálculos y tratamiento de los resultados para la estimación del aporte del muestreo en la

incertidumbre de medición, en el caso de estudio aplicando el método duplicado.

2.4. ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE DE MEDICIÓN

El cálculo y tratamiento de los datos se basan en un análisis de varianza anidado de dos factores. Dado que en su mayoría este tratamiento estadístico corresponde a la aplicación del ANOVA, en la **Tabla 3** se

presentan los componentes de varianza obtenidos a partir de los cuales se realiza el cálculo para la estimación de la incertidumbre de medición.

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}	$u_{Medición}$

Tabla 3. Componentes de varianza obtenidos del ANOVA

Para proceder con la estimación del aporte del muestreo en la incertidumbre de medición, inicialmente se realiza el cálculo de la varianza dentro de las muestras de ensayo, asociada con $u_{analítica}$. En seguida, se calcula la varianza entre muestras

primarias, que será calculada en función de la $u_{Medición}$, y a partir la relación entre $u_{Medición}$ la $u_{analítica}$, se estima la contribución del muestreo conforme se describe en las secciones 2.4.1 y 2.4.2.

2.4.1 CÁLCULO DE LA VARIANZA DENTRO DE MUESTRAS DE ENSAYO

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

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

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

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

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

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

$$D_{ij1}^2 + D_{ilj1}^2 = 2D_{il}^2$$

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

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}	$2D_{ij1}^2$
x_1	17.45	17.80	12.87	0.18	0.06
x_2	15.30	15.27	13.37	0.02	0.00
x_3	18.12	18.11	14.97	0.00	0.00
x_4	12.62	12.82	13.99	0.10	0.02
x_5	18.76	15.74	15.04	1.51	4.54
x_6	8.94	8.72	8.95	0.11	0.02
x_7	10.44	10.72	10.42	0.14	0.04
x_8	15.42	15.56	10.47	0.07	0.01

Unidades: mg sulfato /kg suelo

Tabla 4. Resultados del valor promedio de los duplicados de análisis y la suma de 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}	$2D_{ij1}^2$
x_1	12.87	12.93	12.90	0.03	0.00
x_2	13.37	12.91	13.14	0.23	0.11
x_3	14.97	14.90	14.93	0.04	0.00
x_4	13.99	13.66	13.83	0.16	0.05
x_5	15.04	15.02	15.03	0.01	0.00
x_6	8.95	8.96	8.95	0.01	0.00
x_7	10.42	10.69	10.56	0.13	0.04
x_8	10.47	10.41	10.44	0.03	0.00

Unidades: mg sulfato /kg suelo

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 .

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

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

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

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

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

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

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

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

$$u_{analitica} (\%) = \frac{u_{analitica}}{\bar{x}} * 100$$

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

Tabla 6 Resultados ANOVA de la incertidumbre analítica.

2.4.2 CÁLCULO DE LA VARIANZA ENTRE MUESTRAS PRIMARIAS

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

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

1. Promedio del duplicado de las muestras primarias en cada punto de

muestreo i , que para x_{i1} , así:

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

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

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

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

Resultados 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

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

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

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

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

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

Para este diseño $GL_{Med} = 8$

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

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

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

$$u_{Medición} = i * u_{muestreo} + u_{analítica}$$

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

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

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

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

La **Tabla 8** presenta los resultados para estas variables.

Estadístico	Símbolo	Resultado	Unidades
Error entre muestras primarias	SS_{Med}	68.78	
Grados de libertad de medición	GL_{Med}	8	mg/kg
Incertidumbre de medición	u_{Med}	2.11 15.6	%
Incertidumbre de muestreo	$u_{muestreo}$	2.04 15.1	mg/kg %

Tabla 8. Incertidumbre de medición y los efectos de incertidumbre de muestreo y analítica.

Finalmente, a partir del análisis de varianza en la **Tabla 9**, se tienen las contribuciones de incertidumbre, por cuenta de los componentes aleatorios evaluados en este caso de estudio. Por otro lado, en el **anexo 1** se referencia el *software* RANOVA 2 que

permite obtener los componentes de varianza para la incertidumbre de muestreo, por medio de un ANOVA clásico y un ANOVA robusto y adicionalmente incluye el código en R para realizar la estimación de la incertidumbre.

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	u_{Med}	2.11	mg/kg
		15.6	%

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

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

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

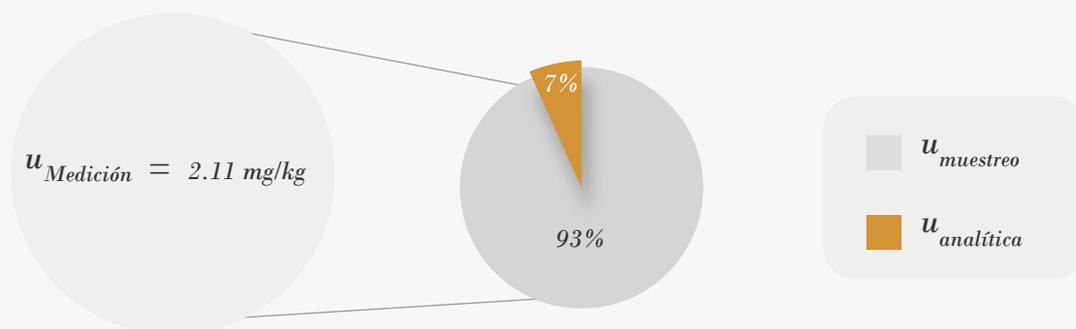
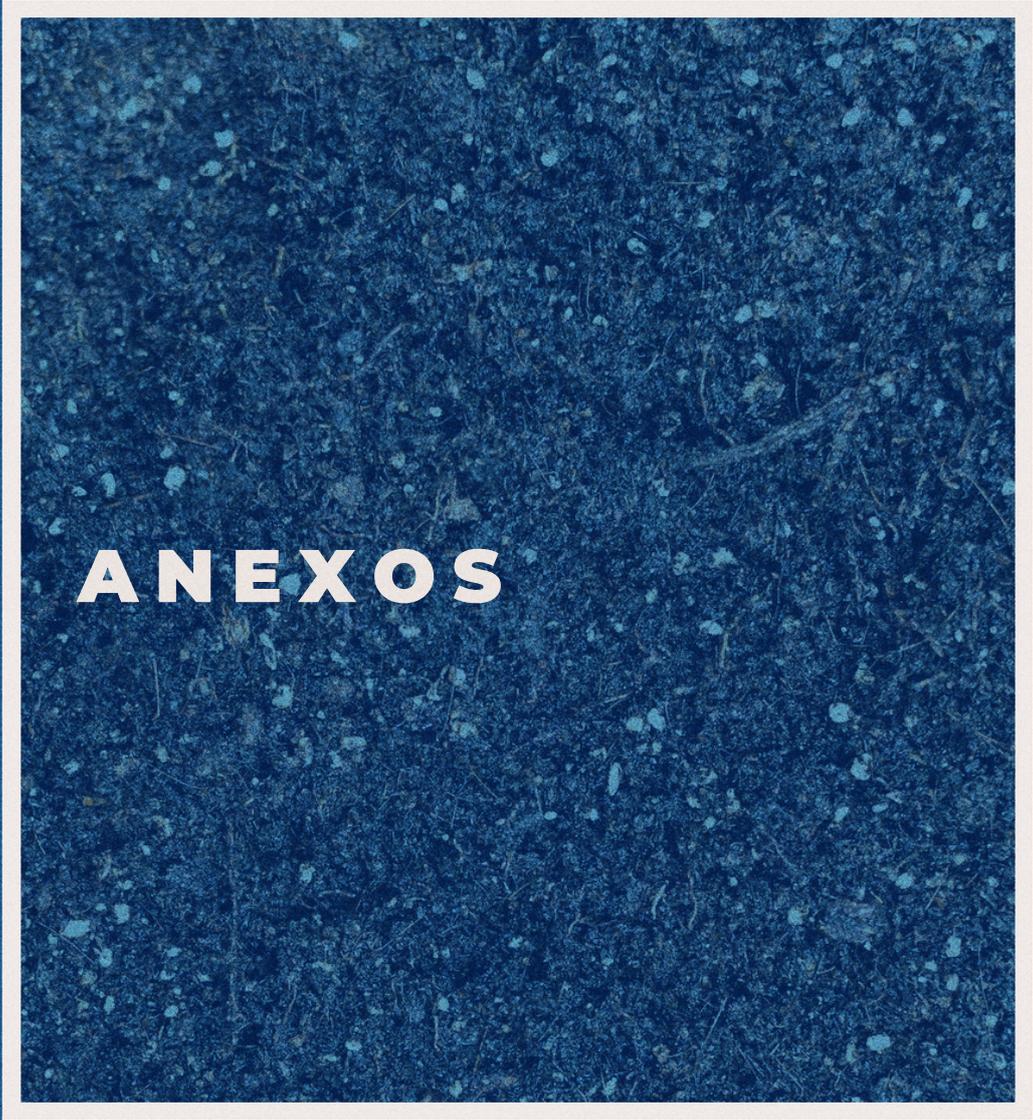


Figura 18. Contribución de varianza de muestreo y varianza analítica en la incertidumbre de la medición del caso de estudio.

Conforme se esperaba, la contribución de la varianza analítica en el presupuesto de incertidumbre es menor, teniendo en cuenta que son condiciones más controladas y que se utilizó un método validado que cumple con los requisitos de desempeño adecuado al uso previsto. Sin embargo, en este caso de estudio solo se contemplaron las contribuciones del efecto

aleatorio en condiciones de repetibilidad.

En consecuencia, se recomienda incluir otras fuentes de incertidumbre analítica como precisión intermedia, reproducibilidad o sesgo, entre otras (véase Figura 12). De esta manera, se podrá realizar una estimación de la incertidumbre más cercana a la contribución real del método analítico evitando subestimar este componente.



ANEXOS

ANEXO 1.

Software alternativos para la estimación de la incertidumbre

El anexo 1 contiene la Sección 1 en donde se explican dos herramientas alternativas para la estimación de la incertidumbre por muestreo mediante *software* disponibles para su uso libre. Además, en la Sección 2 describe cómo se podrían aplicar estos resultados de la incertidumbre de medición para la toma de decisiones en el caso de estudio.

Sección 1. Estimación de la incertidumbre por muestreo con el *software* RANOVA 2 y RStudio.

En la primera sección se presentarán dos aplicativos de uso gratuito útiles para la estimación de la incertidumbre por muestreo, como son el RANOVA y el RStudio.

1. Del mismo modo, a partir de los resultados obtenidos del caso estudio en la sección 2.3 y usando el *software* RANOVA 2 se puede estimar fácilmente la incertidumbre por muestreo. RANOVA 2 es un *software* de uso libre que se encuentra disponible en la red de la Royal Society of Chemistry²⁰.

<https://www.rsc.org/membership-and-community/connect-with-others/join-scientific-networks/subject-communities/analytical-science-community/amc/software/>

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

RANOVA 2 - Robust analysis of variance for balanced and unbalanced experimental designs with 2 samples & 1-2 analyses

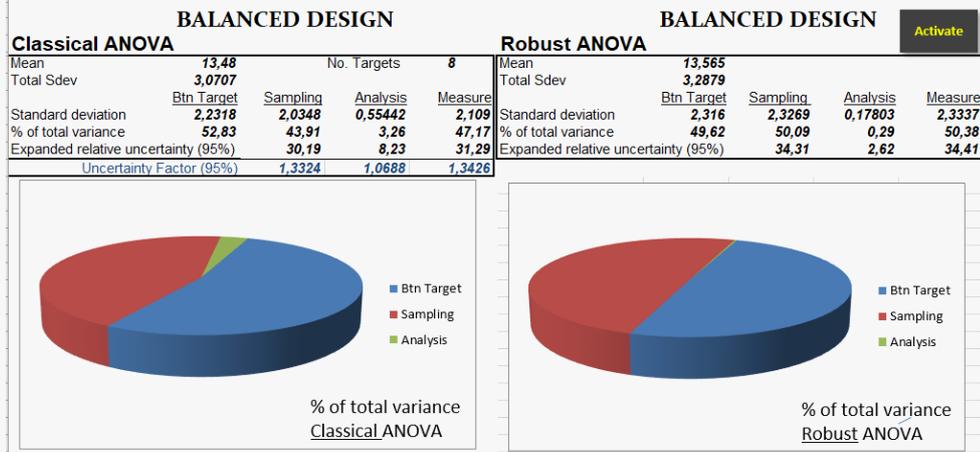


Figura 19. Resultados de estimación de incertidumbre con software RANOVA 2.

- i. Si la cantidad de valores anómalos supera el 10 % del total se recomienda hacer una transformación logarítmica de los datos y con ellos hacer el ANOVA. En la Figura 19, en la sección de *Classical ANOVA*, el software hace esta estimación en la fila *Uncertainty Factor*, “ U_F ”. Este valor permite estimar los límites de confianza de un valor de medición. Para conocer el límite de confianza superior solo se debe multiplicar el valor de medición por el factor de incertidumbre (valor de medición mg/kg * U_F) y para el estimar el límite inferior se debe dividir el valor de la medición sobre el factor de incertidumbre (valor de medición mg/kg / U_F).
- ii. Cuando la cantidad de datos anómalos sea menor al 10 % se recomienda usar un ANOVA robusto, como se observa en la Figura 19 en la sección *Robust ANOVA*. Como la incertidumbre se expresa de manera relativa, para poder estimar los límites de confianza se debe multiplicar el valor de la medición por la incertidumbre expandida relativa y sumar y restar este valor para obtener estos límites.

- iii. Si la distribución de los datos es normal y no se observan colas en el histograma se puede usar la incertidumbre expandida de medición obtenida con el ANOVA clásico que se observa en la **Figura 19**. La manera de usar este valor es similar a la explicada con el ANOVA robusto.
2. Por otro lado, es posible utilizar el *software* libre RStudio para la estimación de la incertidumbre de muestreo. R es un entorno y sistema que utiliza un lenguaje de programación con un enfoque en análisis estadístico. Considerando que en los últimos años el uso de R ha presentado un crecimiento acelerado debido a las características del *software* y a su fácil acceso y distribución libre, a continuación, se presenta el código programado por los profesionales del INM para estimar la incertidumbre proveniente del muestreo en el diseño balanceado en dos etapas utilizando un ANOVA anidado de dos factores.

Nota: para el código funcione correctamente, los datos deben ser organizados en la matriz como se presentan en la **Tabla 10**.

Tabla 10. Matriz con datos para estimación de incertidumbre en R.

SITIO	SUBMUESTRA	CONCENTRACIÓN
S1	A	17,45
S1	A	17,80
S1	B	12,87
S1	B	12,93
S2	A	15,30
S2	A	15,27
S2	B	13,37
S2	B	12,91
S3	A	18,12
S3	A	18,11
S3	B	14,97
S3	B	14,90
S4	A	12,62
S4	A	12,82
S4	B	13,99
S4	B	13,66

SITIO	SUBMUESTRA	CONCENTRACIÓN
S5	A	18,76
S5	A	15,74
S5	B	15,04
S5	B	15,02
S6	A	8,94
S6	A	8,72
S6	B	8,95
S6	B	8,96
S7	A	10,44
S7	A	10,72
S7	B	10,42
S7	B	10,69
S8	A	15,42
S8	A	15,56
S8	B	10,47
S8	B	10,41

```

RStudio
File Edit Code View Plots Session Build Debug Profile Tools Help
Go to file/function Addins
Untitled1* x scriptguia20231009.R x Datos x
Cargar libreria
1 library(readxl)
2
3
4
5
6
7 ruta_excel <- file.choose()
8
9
10
11 Datos <- read_excel(ruta_excel, sheet = "Matriz")
12 View(Datos)
13 sitio <- factor(Datos$sitio)
14 submuestra <- factor(Datos$submuestra)
15
16
17
18 modeloanidado <- aov(concentración ~ sitio + sitio/submuestra, data=Datos)
19
20
21
22 modeloanidado2 <- anova(lm(concentración ~ sitio + sitio/submuestra, data=Datos))
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
44:41 (Top Level) R Script

```

Sección 2. Aplicación en el caso de estudio para la determinación de sulfatos disponibles en suelo.

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

Con los datos de incertidumbre por muestreo es posible hacer un mapa probabilístico como el que se observa en la Figura 21 para hacer un diagnóstico en este caso de un terreno y crear un plan de fertilización. Con datos de legislación o normas es posible hacer este tipo de mapas. Para este caso estudio y de acuerdo con lo reportado en la literatura, por debajo de 10 mg/kg de sulfatos disponibles se considera que la concentración es baja en suelo para el cultivo de café²¹.

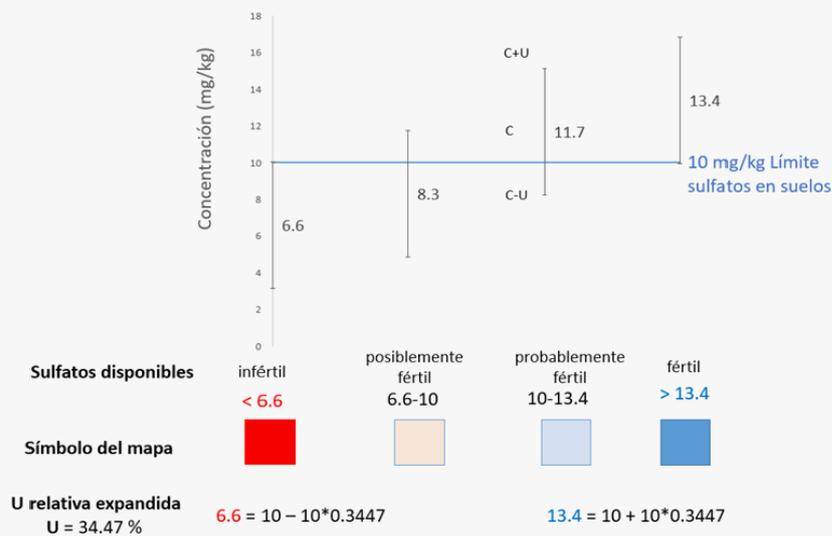


Figura 20. Símbolos y concentraciones del mapa probabilístico.

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

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

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

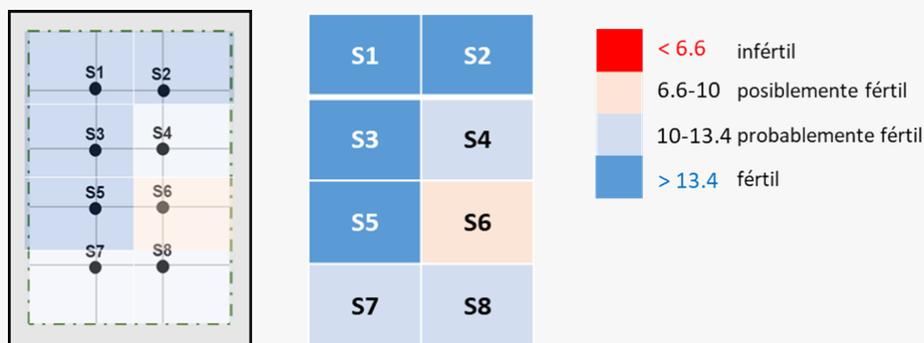


Figura 21. Mapa probabilístico del terreno del caso de estudio.

ANEXO 2.

Plan de muestreo determinación de sulfato disponible en suelos

El Anexo 2 presenta los elementos que se pueden considerar para el diseño del plan de muestreo tomando como referencia un caso de estudio de muestreo en suelo para la determinación de sulfatos disponibles.

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 .

INFORMACIÓN DEL OBJETO DE ESTUDIO DEL MUESTREO (Continuación)

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	Pala para extracción del suelo, contenedor plástico de fondo plano y de forma cuadrada para extracción del incremento.
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

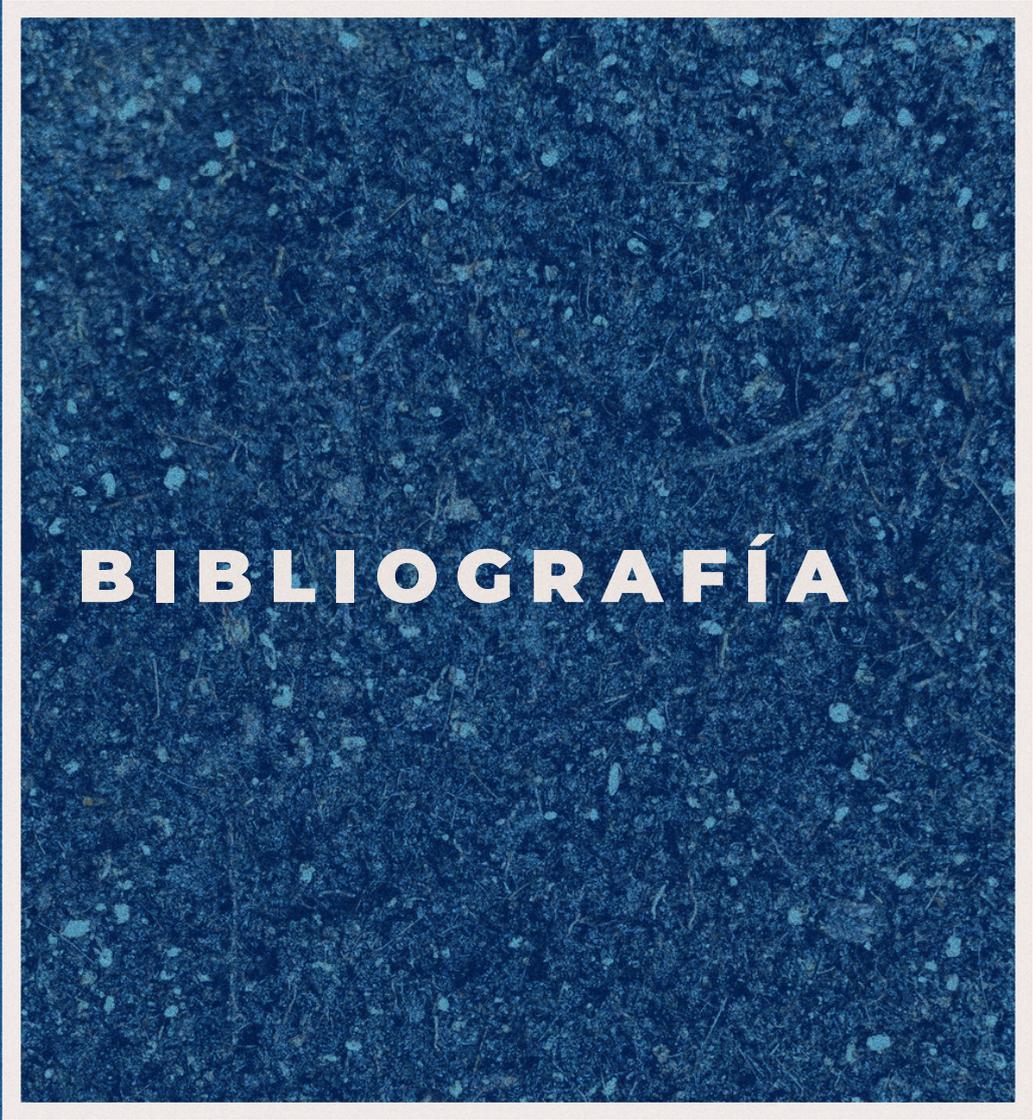
Descripción de la Preparación de la muestra	Se deberá retirar el material rocoso y las raíces de las muestras primarias y se llevará a secado previo a ser enviado al laboratorio.
Cantidad de submuestra	La submuestra deberá contener mínimo 500 g.

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



BIBLIOGRAFÍA

1. NTC-ISO-IEC 17025:2017 (2017). *Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración.*
2. Ramsey, M. H., Ellison, S. L., y Rostron, P. (2019). *Eurachem/EU-ROLAB/ CITAC/Nordtest/AMC Guide: Measurement uncertainty arising from sampling: A guide to methods and approaches. Second Edition, Eurachem. ISBN (978-0-948926-35-8). Disponible en [http:// www.eurachem.org](http://www.eurachem.org).*
3. JCGM 200:2012, *International vocabulary of metrology - Basic and general concepts and associated terms (VIM), 3a Edition, 2012.*
4. Kratochvil, B., Wallace, D., y Taylor, J. K. (1984). *Sampling for chemical analysis. Analytical Chemistry, 56(5), 113-129.*
5. ISO 18400-101:2017(E) -*Soil quality — Sampling — Part 101: Framework for the preparation and application of a sampling plan.*
6. Gerlach, R. W., y Nocerino, J. M. (2004). *Guidance for obtaining representative laboratory analytical subsamples from particulate laboratory samples. Washington, DC: US Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, National Exposure Research Laboratory, Environmental Sciences Division*
7. Christian, G. D., Dasgupta, P. K., y Schug, K. A. (2013). *Analytical chemistry. John Wiley & Sons.*
8. Barwick, V. J. (2020). *Ensuring the quality of analytical measurements—current support and future challenges. 17th IMEKO TC 10 and EUROLAB Virtual Conference “Global Trends in Testing, Diagnostics & Inspection for 2030” October 20-22, 2020.*

9. Miller, J. N., y Miller, J. C. (2002). *Estadística y quimiometría para química analítica* (No. 543.062: 519.23 MIL).
10. Ramsey, M. H. (2020). *Measurement Uncertainty from Sampling: Implication for Testing, Diagnostics and Inspection*, *Anal. Methods*, 2018, 10, 1100.
11. Ramsey, M. (1998). *Sampling as a source of measurement uncertainty: techniques for quantification and comparison with analytical sources*. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 13(2), 97-104.
12. Lyn, J. A., Ramsey, M. H., Coad, D. S., Damant, A. P., Wood, R., y Boon, K. A. (2007). *The duplicate method of uncertainty estimation: are eight targets enough?* *Analyst*, 132(11), 1147-1152.
13. Gy, P.M. (1998). *Sampling for Analytical Purposes*, Wiley, Chichester, England.
14. Esbensen, K. H., y Wagner, C. (2014). *Theory of sampling (TOS) versus measurement uncertainty (MU)—A call for integration*. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 57, 93-106.
15. Svensmark, B. (2021). *Extensions to the Theory of Sampling 1. The extended Gy's formula, the segregation paradox and the fundamental sampling uncertainty (FSU)*. *Analytica Chimica Acta*, 1187, 339127.
16. Ramsey, M. H., Thompson, M., y Hale, M. (1992). *Objective evaluation of precision requirements for geochemical analysis using robust analysis of variance*. *Journal of Geochemical Exploration*, 44(1-3), pág 26–27, 31.

17. Magnusson, B., Krysell, M., Sahlin, E., y Näykki, T. *Uncertainty from sampling: A Nordtest Handbook for sampling planners on sampling quality assurance and uncertainty estimation* (2020).
18. Cuadros-Rodríguez, L., Bagur-González, M. G., Sánchez-Vinas, M., González-Casado, A., y Gómez-Sáez, A. M. (2007). *Principles of analytical calibration/quantification for the separation sciences. Journal of Chromatography A*, 1158(1-2), 33-46.
19. Ramsey, M. H., Geelhoed, B., Wood, R., y Damant, A. P. (2011). *Improved evaluation of measurement uncertainty from sampling by inclusion of between-sampler bias using sampling proficiency testing. Analyst*, 136(7), 1313-1321.
20. AMC software. Disponible en: <https://www.rsc.org/membership-and-community/connect-with-others/through-interests/divisions/analytical/amc/software/>. Fecha de consulta 2022-04-04.
21. González Osorio, H., Mejía Muñoz, B., y Sadeghian Kh., S. (febrero de 2005). *El azufre en los suelos de la zona cafetera colombiana. Obtenido de <https://biblioteca.cenicafe.org/bitstream/10778/355/1/avt0332.pdf>*