

ESTIMACIÓN DE INCERTIDUMBRE Y DECLARACIÓN DE CONFORMIDAD PARA ACIDEZ TITULABLE EN LECHE CRUDA USANDO R

G. Morales

Servicio Nacional de Aprendizaje SENA. Regional Nariño. Centro Internacional de Producción Limpia Lope. SENNOVA. Laboratorio de Análisis Físicoquímico y Microbiológico.

Calle 22 No. 11e-05. Vía Oriente. Pasto, Nariño

ogmorales@sena.edu.co, <https://orcid.org/0000-0002-3596-0373>

RESUMEN

Los Organismos de Evaluación de Conformidad – OEC tienen un rol importante para la toma de decisiones en la industria, puesto que mediante procedimientos o ensayos rigurosos obtienen información fundamental para la declaración de conformidad de un producto. En este documento se presenta los resultados de un ejercicio de estimación de incertidumbre para la determinación de acidez titulable en leche cruda y la declaración de conformidad aplicando una regla de decisión bilateral simple, sin zona de seguridad ($w = 0$), y la resolución 616 de 2006 del Ministerio de la Protección Social de Colombia. Para lo anterior, se desarrollaron funciones en el lenguaje de programación R que facilitaron los cálculos requeridos. Los resultados resaltan la importancia que tienen los OEC para la toma de decisiones correctas fundamentadas en la aplicación de reglas de decisión.

PALABRAS CLAVES

Metrología, incertidumbre, declaración de conformidad, regla de decisión, tolerancia, programación en R, acidez titulable y leche cruda.

1. INTRODUCCIÓN

En Colombia, de acuerdo con la Unidad de Seguimiento de Precios de Leche Cruda Bovina del Ministerio de Agricultura (2024), el volumen total promedio de leche cruda captada por la industria, para el intervalo de 2017 a 2023, fue de 3.30 GL, y representó un valor anual de 4.71 billones de pesos colombianos. Ver la Figura 1.

Por lo anterior, la industria láctea representa una actividad económica importante para el desarrollo del país y cuenta con un amplio marco normativo que regula su actividad. Por ejemplo, en la resolución 616 de 2006 del Ministerio de la Protección Social, “Por el cual se expide el reglamento técnico sobre los requisitos que debe cumplir la leche para el consumo humano que se obtenga, procese, envase, transporte, comercialice, expendia, importe o exporte en el país”, se incluyen las características físicoquímicas y microbiológicas que debe cumplir la leche cruda.

Por otra parte, en los sectores industriales, la toma de decisiones se fundamenta en datos, que en la mayoría de las veces corresponde a los resultados de medida de magnitudes características del objeto bajo estudio, aplicando procedimientos bien definidos.

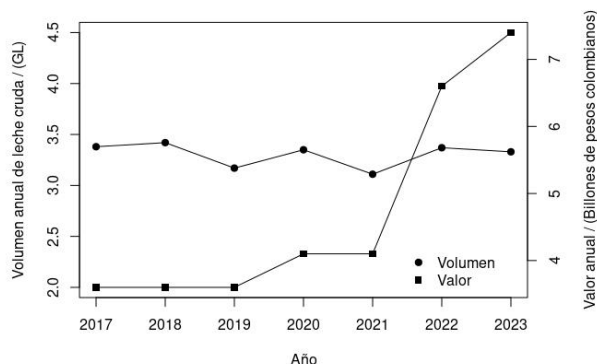


Figura 1. Volumen y valor anual de la producción de leche cruda bovina en Colombia.

Los resultados de medida siempre tienen asociada una incertidumbre, que de acuerdo con el Comité Conjunto de Guías de Metrología [JCGM] (2012), se define como: “un parámetro no negativo que caracteriza la dispersión de los valores atribuidos a un mensurando”.

La incertidumbre es esencial en una declaración de conformidad para determinar si un producto es conforme o no conforme con un determinado requisito. Para esto se aplica una regla de decisión, que de acuerdo con la Cooperación Internacional de Acreditación de Laboratorios [ILAC] (2019), se define

como: “la regla que describe cómo se tiene en cuenta la incertidumbre de medición cuando se declara la conformidad con un requisito especificado”.

Por lo tanto, los Organismos de Evaluación de Conformidad – OEC, como son los laboratorios de ensayo y calibración, tienen una gran responsabilidad no solamente en la ejecución de procedimientos validados o verificados para realizar mediciones, sino también para la declaración de la conformidad de los resultados de las mediciones.

La Organización Internacional de Normalización [ISO] en su norma ISO/IEC 17025:2017, establece que: “cuando el usuario solicite una declaración de conformidad con una especificación o norma para el ensayo o calibración (por ejemplo, pasa/no pasa, dentro de tolerancia/fuera de tolerancia), se deben definir claramente la especificación o la norma y la regla de decisión” y para esto se referencia la guía ISO/IEC 98-4:2012.

En la guía ISO/IEC 98-4:2012, se documentan los métodos apropiados para realizar una declaración de conformidad usando la incertidumbre del resultado de medición y cálculos de probabilidad. Para esto, el lenguaje de programación de análisis estadístico de libre distribución: R, puede ser bastante apropiado junto con un entorno de desarrollo integrado como lo es RStudio.

Sin embargo, en la práctica es muy común encontrar que los laboratorios realizan exclusiones para la declaración de conformidad. Esto ocasiona que los resultados sean interpretados por el usuario, que, en la mayoría de los casos, desconoce los fundamentos de aplicación de una regla de decisión y los riesgos asociados. Puesto que ILAC (2019), menciona que: “cuando se realiza una medición y en base a ella se realizan declaraciones de conformidad, existen dos posibles resultados: a. Se realiza una decisión correcta sobre la conformidad con la especificación. y b. Se realiza una decisión incorrecta sobre la conformidad con la especificación”.

Por lo anterior, es necesario que un laboratorio, reconozcan la importancia de la estimación de la incertidumbre de los resultados de sus mediciones y su rol en la aplicación de una declaración de conformidad. Y que, de acuerdo, con la norma ISO/IEC 17025:2017: “se debe documentar la regla

de decisión aplicada, teniendo en cuenta el nivel de riesgo (tales como una aceptación o rechazo incorrectos y los supuestos estadísticos) asociado con la regla de decisión empleada”.

En este documento se presenta un ejemplo práctico de la estimación de incertidumbre y su uso en la declaración de conformidad para la determinación de acidez titulable en leche cruda, un parámetro de control de calidad del producto, según la resolución 616 de 2006 del Ministerio de la Protección Social. El objetivo es resaltar el rol y la responsabilidad que tienen los OEC en la toma de decisiones acertadas, y, por otra parte, es brindar una alternativa de cálculo usando R y RStudio.

2. METODOLOGÍA

2.1. Determinación de acidez titulable en leche cruda

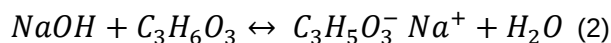
Generalmente, la determinación de acidez titulable en leche cruda se realiza aplicando el método de referencia NTC 4978:2001 de ICONTEC, que se fundamenta en una titulación ácido-base y se puede resumir en los siguientes pasos:

- Se homogeniza la leche a una temperatura de 20 °C a 25 °C, con el objetivo de obtener una distribución homogénea de la grasa en la muestra, evitando la incorporación de burbujas de aire.
- Con una pipeta volumétrica, se toma 10 mL de leche homogenizada y se llevan directamente a un Erlenmeyer de 125 mL.
- Se adicionan 5 a 7 gotas de fenolftaleína al 1 % p/v (indicador ácido-base).
- Se titula la muestra con una disolución de hidróxido de sodio (NaOH) 0.1 N, hasta obtener un cambio de color de blanco a rosa, persistente por 30 segundos, aproximadamente. Para esto se usa una bureta.
- Se registrar el volumen de hidróxido de sodio consumido en la titulación y se calcula acidez como el porcentaje de ácido láctico ($C_3H_6O_3$), según la ecuación:

$$A = V \cdot 0.9/M \quad (1)$$

En donde, A es la acidez titulable expresada en porcentaje de ácido láctico (% p/v), V es el

volumen de hidróxido de sodio consumido en la titulación (mL), M es el volumen de muestra titulado (mL) y 0.9 corresponde a una constante para conversión de unidades a % p/v de ácido láctico, cuando se usa hidróxido de sodio 0.1 N, según la siguiente ecuación del equilibrio químico de la titulación:



En este trabajo se simuló la verificación del método, lo que permitió la obtención de resultados de veracidad y precisión, necesarios para la estimación de incertidumbre.

2.2. Estimación de la incertidumbre

Para la estimación de la incertidumbre de la determinación de acidez titulable en leche cruda, por los enfoques de GUM, Kragten y Monte Carlo, se usó la guía EURACHEM / CITAC (Ellison y Williams, 2012), la cual contempla las siguientes etapas:

- Etapa 1. Especificar el mensurando.
- Etapa 2. Identificar fuentes de incertidumbre.
- Etapa 3.
 - Simplificar agrupando fuentes cubiertas por datos existentes.
 - Cuantificar componentes agrupados.
 - Cuantificar componentes restantes.
 - Convertir componentes en desviaciones estándar.
- Etapa 4.
 - Calcular la incertidumbre estándar combinada.
 - Revisar y si es necesario reevaluar componentes mayoritarios.
 - Calcular la incertidumbre expandida.

Los cálculos se realizaron en R con el paquete metRology (Ellison, 2018). Además, para realizar la prueba de normalidad de Anderson-Darling, se usó el paquete nortest (Gross, 2012).

2.3. Declaración de conformidad

Para la declaración de conformidad se aplicó la regla de decisión binaria simple, sin zona de seguridad (w); es decir, w igual a cero (ILAC, 2019). Así, para un resultado de medida (y) con incertidumbre (u) y

considerando un intervalo de tolerancia bilateral (T), equivalente a la diferencia entre límite de tolerancia alto (T_U) y el límite de tolerancia bajo (T_L), con función de densidad de probabilidad (PDF) normal, la probabilidad de conformidad (p_c) se define como:

$$p_c = \varphi \frac{(T_U - y)}{u} - \varphi \frac{(T_L - y)}{u} \quad (3)$$

En donde: φ es la función de probabilidad (ISO, 2012).

Por tanto, de acuerdo con la resolución de 616 de 2006, para el parámetro de acidez titulable en leche cruda, la regla de decisión binaria simple ($w = 0$) presentó los límites de tolerancia: T_L y T_U , equivalentes a 0.14 % y 0.17 %, respectivamente. La declaración de conformidad se realizó según la siguiente prueba de hipótesis con el nivel de significancia $\alpha = 0.05$:

$$H_0 : p_c \geq (1 - \alpha) : \text{Conforme}$$

$$H_a : p_c < (1 - \alpha) : \text{No conforme}$$

3. RESULTADOS

3.1. Simulación de la verificación del método

Los resultados de la verificación del método para la titulación realizada con una bureta digital de 50 mL y una pipeta volumétrica clase A de 10 mL, se obtuvieron mediante una simulación de los ensayos de veracidad y de repetibilidad. Esto con el fin de obtener unos supuestos de características de desempeño del método, necesarios para la estimación de la incertidumbre.

En la simulación de los ensayos de veracidad se asumió un supuesto de recuperación del 98 % con una desviación estándar de 0.5 %. Los resultados se indican en la Tabla 1. Con estos valores, se determinó la veracidad del método, encontrando una recuperación promedio (R) igual a 98.066 % con una desviación estándar de 0.3904 %. Por tanto, el factor de corrección (F) para el método fue de 1.01972 ($F = 100/R$) con una desviación estándar de 0.00398 ($0.3904 \% \cdot F$), la cual también se asume como la incertidumbre estándar de F (u_F).

Tabla 1. Resultados de la simulación para los ensayos de veracidad (recuperación).

No.	R/(%)
1	97.69
2	98.09
3	97.58
4	98.80
5	98.16
6	97.59
7	98.24
8	98.37
9	98.29
10	97.85

R es el porcentaje de recuperación de ácido láctico en los ensayos de veracidad del método.

A continuación, se realizó la simulación para los ensayos de repetibilidad. Los resultados se indican en la Tabla 2.

Tabla 2. Resultados de la simulación para la determinación de acidez en leche cruda.

No.	V/(ml)	A/(%)	y/(%)
1	1.67	0.1503	0.1534
2	1.71	0.1539	0.1571
3	1.67	0.1503	0.1534
4	1.76	0.1584	0.1617
5	1.71	0.1539	0.1571
6	1.67	0.1503	0.1534
7	1.72	0.1548	0.1580
8	1.73	0.1557	0.1589
9	1.72	0.1548	0.1580
10	1.69	0.1521	0.1552

V y A corresponden al volumen de hidróxido de sodio 0.1 N y la acidez de la leche cruda, respectivamente, según la Ecuación 1. y es a la acidez corregida calculada según la Ecuación 4.

Los valores de acidez corregida (y) de la Tabla 2, se obtuvieron teniendo en cuenta el factor de corrección (F) de los ensayos de veracidad, según la siguiente ecuación:

$$y = \frac{(V \cdot N \cdot K)}{1000 \cdot M} \cdot 100 \cdot F \quad (4)$$

En donde: y es la acidez corregida (% p/v de ácido láctico), V es el volumen de hidróxido de sodio (mL), N es la concentración del hidróxido de sodio (N, que

a la vez es igual a equivalentes de soluto/L), K es una constante del peso equivalente de ácido láctico (igual a 90.078 g/equivalentes de soluto), 1000 es un factor de conversión de unidades de volumen (mL/L), M es el volumen de muestra (mL), 100 es un factor de conversión de unidades de concentración porcentual (% p/v) y F es el factor de corrección.

Con los resultados de la Tabla 2, se determinó la repetibilidad del método (s_r), encontrando la acidez corregida promedio (y) igual a 0.15661 % p/v con una desviación estándar de 0.00275 % p/v, la cual también se asume como la repetibilidad del método (s_r).

La simulación de los datos se desarrolló en R y se puede revisar de manera detallada en el Anexo 1.

3.2. Estimación de incertidumbre para el método

La incertidumbre de la determinación de acidez titulable en leche cruda se estimó siguiendo las etapas expuestas en el numeral 2.2.

3.2.1. Etapa 1: Especificación del mensurando

El mensurando se especifica según la Ecuación 4 y se puede simplificar en la siguiente ecuación:

$$y = \frac{(V \cdot N \cdot K)}{10 \cdot M} \cdot F \quad (5)$$

3.2.2. Etapa 2: Identificación de fuentes de incertidumbre

En la Figura 2, se presenta el diagrama de causa y efecto para las fuentes de incertidumbre identificadas según la especificación del mensurando (Ecuación 5).

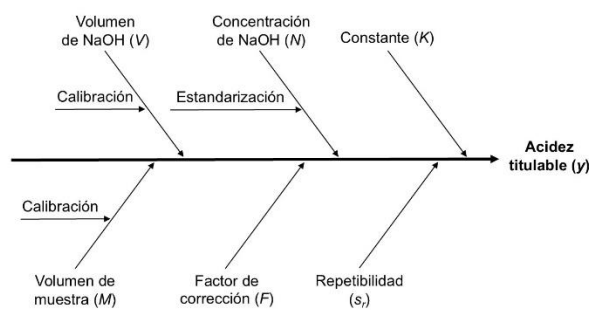


Figura 2. Fuentes de incertidumbre identificadas.

Como se puede observar, el diagrama incluye la fuente de precisión (repetibilidad, s_r) y excluye las fuentes como: muestreo, tratamiento de la muestra y condiciones ambientales, ya que no se contó con suficiente información para su tratamiento.

3.2.3. Etapa 3: Cuantificación de los componentes

De acuerdo con la figura 2, se cuantificaron los componentes con sus respectivas desviaciones estándar e incertidumbres. Los resultados se indican en la Tabla 3.

Tabla 3. Cuantificación de los componentes de incertidumbre.

Comp	x	s	d	u_x
V	1.705	0.010	unif	± 0.00577
N	0.1	0.00015	norm	± 0.00015
K	90.078	0.00390	unif	± 0.00225
M	10	0.02	unif	± 0.01155
F	1.01972	0.00398	norm	± 0.00398
s_r	0.15661	0.00275	norm	± 0.00275

Comp es el componente de incertidumbre, x es el valor medio o de referencia, s es la desviación estándar, d es el tipo de distribución (norm = normal, unif = uniforme y tri = triangular) y u_x es la incertidumbre estándar para el componente de valor x.

Cada componente de incertidumbre, indicado en la Tabla 3, se cuantificó teniendo en cuenta la siguiente información:

- Componente V: 1.705 mL es el volumen promedio de hidróxido de sodio 0.1 N gastado en la titulación de la muestra, usando una bureta digital de 50 mL con una exactitud de 0.010 mL (según el certificado de calibración del fabricante). Por lo cual se asume una distribución uniforme. Así la incertidumbre estándar corresponde a $u_V = 0.010 \text{ mL}/\sqrt{3} = \pm 0.00577 \text{ mL}$.
- Componente N: 0.1 N es la concentración normal del hidróxido de sodio usado en la titulación, que de acuerdo con el fabricante presenta una incertidumbre expandida (U , con factor de cobertura $k = 2$) igual a $\pm 0.00030 \text{ N}$. Así, la incertidumbre estándar corresponde a $u_N = U/k = \pm 0.00030/2 = \pm 0.00015 \text{ N}$. Este valor corresponde a una desviación estándar con distribución normal.
- Componente K: 90.078 g/equivalentes de soluto corresponde al peso equivalente del ácido láctico ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$), según la

actualización más reciente de la tabla periódica de los elementos (IUPAC, 2022). Así mismo, la incertidumbre estándar (u_K) se estimó considerando las desviaciones del peso atómico de cada elemento (carbono 0.002; hidrógeno 0.0002 y oxígeno 0.001), asumiendo una distribución uniforme, por lo que:

$$u_k = \sqrt{3u_C^2 + 6u_H^2 + 3u_O^2} \quad (6)$$

Por tanto, la incertidumbre estándar corresponde a $u_k = [3(0.002/\sqrt{3})^2 + 6(0.0002/\sqrt{3})^2 + 3(0.001/\sqrt{3})^2]^{1/2} = \pm 0.00225$. La desviación estándar se estimada mediante $u_k \cdot \sqrt{3} = 0.00390 \text{ g/equivalentes de soluto}$

- Componente M: 10 mL es el volumen de muestra de leche cruda requerido para la titulación. Para su medición se usa una pipeta volumétrica clase A de 10 mL con una exactitud de 0.02 mL (según el certificado de calibración del fabricante). Por lo cual se asume una distribución uniforme. Así la incertidumbre estándar corresponde a $u_M = 0.02 \text{ mL}/\sqrt{3} = \pm 0.01155 \text{ mL}$.
- Componente F: 1.01972 es el factor de corrección obtenido en la simulación de los ensayos de veracidad, con una desviación estándar con distribución normal igual a 0.00398. Este valor también corresponde a la incertidumbre estándar $u_F = \pm 0.00398$.
- Componente s_r : 0.15661 % p/v es el valor promedio de acidez obtenido en los ensayos de repetibilidad, con una desviación estándar con distribución normal igual a 0.00275 % p/v. Este valor también corresponde a la incertidumbre estándar $u_{sr} = \pm 0.00275$.

3.2.4. Etapa 4. Cálculo de la incertidumbre estándar combinada

La acidez titulable en leche cruda se determinó según la Ecuación 5. Así reemplazando los valores se obtuvo que:

$$y = \frac{(1.705 \text{ mL} \times 0.1 \text{ N} \times 90.078 \text{ g/equivalente})}{10 \text{ mL/l} \times 10 \text{ mL}} \times 1.01972$$

$$y = 0.15661 \% \text{ p/v de ácido láctico}$$

En cuanto a la incertidumbre combinada, se definió según la ecuación para magnitudes de entrada no correlacionadas:

$$u_c^2(y) = \sum c_i^2 \cdot u_i^2(y) \quad (7)$$

En donde: c_i es el coeficiente de sensibilidad y corresponde a la derivada de la función y , dy/dx . Por tanto, para la medida de acidez, la incertidumbre combinada $u_c^2(y)$, se definió como:

$$u^2(y) = \frac{\partial y^2}{\partial V} u_V^2 + \frac{\partial y^2}{\partial N} u_N^2 + \frac{\partial y^2}{\partial K} u_K^2 + \frac{\partial y^2}{\partial M} u_M^2 + \frac{\partial y^2}{\partial F} u_F^2 + \frac{\partial y^2}{\partial s_r} u_{s_r}^2 \quad (8)$$

Las Ecuaciones 5 y 8 se resolvieron en R, usando las funciones: `expression`, `uncert` y `drop1.uncert` del paquete `metrRology` (Ellison, 2018). Sin embargo, por cuestiones de cálculo, fue necesario ajustar la Ecuación 5, de tal manera que incluyera el componente de repetibilidad (s_r), así como se indica a continuación:

$$y = \frac{(V \cdot N \cdot K)}{10 \cdot M} \cdot F + s_r \quad (9)$$

En donde, s_r presenta un valor medio ($\bar{x}$) igual a 0 e incertidumbre (u_{s_r}) ± 0.00275 .

Los resultados de la estimación de incertidumbre combinada por los enfoques de GUM, Kragten y Monte Carlo, junto con la incertidumbre expandida (U) con factor de cobertura $k = 2$, se presentan en la Tabla 4. Los valores encontrados indican similitud entre ellos.

Tabla 4. Resultados de la estimación de incertidumbre.

Enfoque	y	$u(y)$	U ($k = 2$)
GUM	0.15661	± 0.00288	± 0.00576
Kragten	0.15661	± 0.00288	± 0.00576
Monte Carlo	0.15661	± 0.00289	± 0.00579

De igual manera, en la Figura 3, se presenta el análisis gráfico para los resultados del enfoque de Monte Carlo.

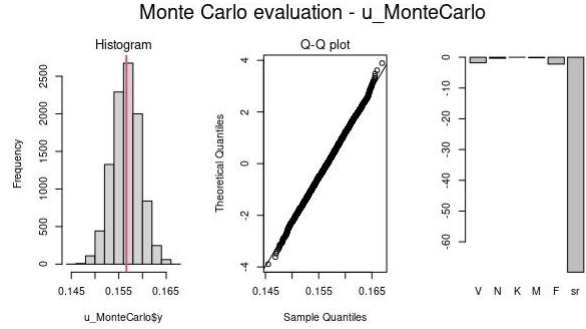


Figura 3. Resultados de la estimación de incertidumbre por el enfoque de Monte Carlo.

En la Figura 3, el histograma y el coeficiente de asimetría de Pearson igual a -0.050, sugieren una asimetría muy baja o poco representativa en la distribución de los datos. Por otra parte, el gráfico Q-Q y la prueba de Anderson-Darling, que presentó un p-valor igual a 0.1185, sugieren un ajuste de distribución normal para un nivel de significancia $\alpha = 0.05$. La prueba de Anderson-Darling se realizó mediante la función `ad.test` del paquete `nortest` (Gross, 2012). Finalmente, en el gráfico de los efectos de las fuentes, se observa que la precisión (en términos de repetibilidad, s_r) presenta la mayor contribución a la incertidumbre. Por tanto, las acciones enfocadas a mejorar o disminuir la repetibilidad contribuirán a disminuir la incertidumbre de los resultados de medición.

La estimación de incertidumbre se realizó en R y se puede revisar de manera detallada en el Anexo 2. El código desarrollado puede ser utilizado en otros métodos mediante el ajuste o actualización de la especificación del mensurando y los valores de entrada x , u y d , según las fuentes identificadas.

3.3. Declaración de conformidad

Con los resultados de la Tabla 4, se realizó la declaración de conformidad, definida en el numeral 2.3. Los resultados se presentan en la Figura 4. En esta se puede observar que la probabilidad de conformidad fue superior al 95 %, por lo que se acepta la hipótesis nula (H_0 : *Conforme*).

Igualmente, esta tarea se realizó mediante la construcción de una función en R, que se puede revisar de forma detallada en el Anexo 3. El código desarrollado puede ser utilizado en otros métodos para la declaración de conformidad con regla de decisión binaria simple, sin zona de seguridad ($w =$

0), mediante la actualización de los valores de entrada T_U , T_L , y , u y α , según corresponda.

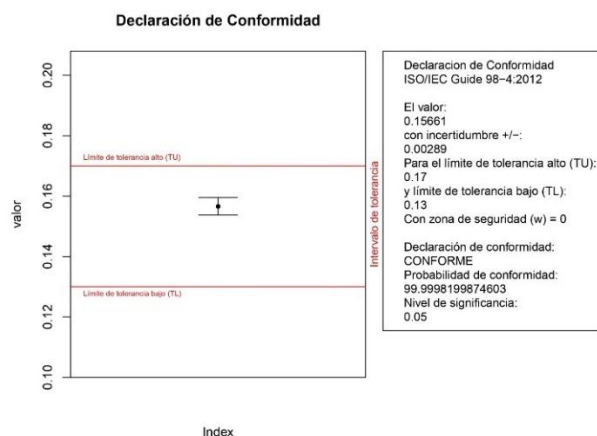


Figura 4. Resultado de declaración de conformidad: Conforme.

4. DISCUSIÓN

Inicialmente, la simulación de la verificación del método de determinación de acidez titulable en leche cruda permitió obtener supuestos de veracidad (recuperación) y precisión (repetibilidad) necesarios para la estimación de incertidumbre del método.

El código desarrollado para la estimación de la incertidumbre del método sigue las etapas propuestas por la guía de EURACHEM/CITAC (Ellison y Williams, 2012) y permite obtener la información necesaria para su análisis, como, por ejemplo: la comparación de los valores obtenidos por los diferentes enfoques y análisis gráfico de la contribución de cada fuente de incertidumbre. Este código puede ser utilizado para otros métodos mediante el ajuste o actualización de la especificación del mensurando y los valores de entrada x , u y d , según las fuentes identificadas.

De igual manera, el código para la declaración de conformidad con regla de decisión binaria simple, sin zona de seguridad ($w = 0$), puede ser utilizado en otros casos de estudio, mediante la actualización de los valores de entrada T_U , T_L , y , u y α , según corresponda.

Por ejemplo, si en la determinación de acidez titulable de una muestra de leche cruda, se gastaron 1.83 mL de hidróxido de sodio 0.1 N, aplicando el código de estimación de incertidumbre,

se obtiene un resultado de 0.16809 ± 0.00291 % p/v y , utilizando el código de declaración de conformidad, se obtiene el resultado indicado en la Figura 5.

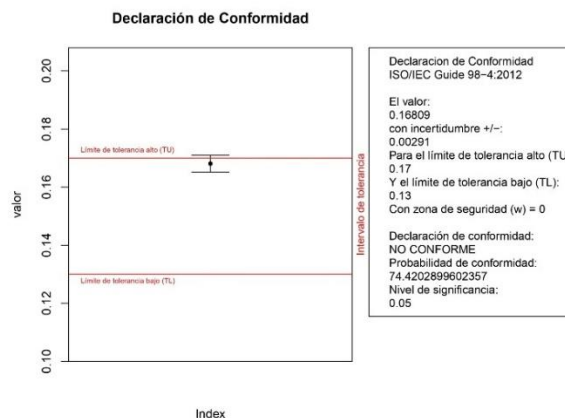


Figura 5. Resultado de declaración de conformidad: No conforme.

Este ejemplo es particularmente interesante, puesto que, si el laboratorio que realiza el análisis excluye las declaraciones de conformidad, el valor de acidez seguramente se reportaría como 0.17 % p/v, para lo cual el usuario, sin los conocimientos apropiados de una regla de decisión, podría llegar a interpretar el resultado de un producto conforme, sin evaluar el riesgo de una toma de decisión incorrecta. Ya que, como se puede observar en la Figura 5, la probabilidad de conformidad es 74.42 %, es decir, menor al 95 % (para un nivel de significancia $\alpha = 0.05$), por lo que se debe rechazar la hipótesis nula (H_0 : *Conforme*) y optar por la hipótesis alternativa (H_a : *No Conforme*).

De esta manera, se evidencia el rol tan importante de los laboratorios en la declaración de conformidad para informar a sus usuarios.

5. CONCLUSIONES

La estimación de incertidumbre para un método analítico puede realizarse en R usando como guía el código desarrollado en este trabajo. Para lo cual será necesario realizar ligeros ajustes en la especificación del mensurando y los valores de entrada x ; u y d , según las fuentes identificadas.

De igual manera, la función de declaración de conformidad con regla de decisión binaria simple, sin zona de seguridad ($w = 0$), desarrollada en este trabajo pueden ser aplicada en otros métodos. Para

lo cual será necesario ajustar los valores de entrada T_U , T_L , y , u y α , según corresponda.

Los OEC representan un rol muy importante para la toma de decisiones en la industria, y cuentan con alternativas de software libre para desarrollar sus tareas de estimación de incertidumbre y declaración de conformidad.

Cuando un laboratorio excluye de sus funciones las declaraciones de conformidad, deja en el usuario un alto riesgo de toma de decisiones incorrectas. Por tanto, se recomienda que los laboratorios implementen la declaración de conformidad, eligiendo las reglas de decisión más apropiadas para cada caso. Esto podría representar un mejor posicionamiento de los servicios del laboratorio en el mercado, al brindar una mayor satisfacción en el usuario.

R representa ser una importante herramienta estadística para desarrollar diferentes tareas en los OEC, como puede ser la estimación de incertidumbre y/o la declaración de conformidad. Por tanto, es recomendable que su uso se fortalezca mediante la formación o entrenamiento del personal de los laboratorios.

AGRADECIMIENTOS

Al Laboratorio de Análisis Físicoquímico y Microbiológico del Centro Internacional de Producción Limpia Lope. SENA. Regional Nariño, que trabaja para la estrategia nacional de Servicios Tecnológicos de SENNOVA en apoyo al sector productivo de la región.

Al Instituto Nacional de Metrología de Colombia por realizar estos eventos que fomentan y fortalecen la metrología en el país.

ANEXOS

Los códigos en R que soportan los resultados de este trabajo se presentan como anexos al documento y también pueden ser descargados desde el siguiente repositorio:

https://github.com/MBGabriel/METROCOL_2024.git

REFERENCIAS

Ellison S. L. R. y Williams A. (Eds). (2012). Guía Eurachem/CITAC: Cuantificación de la incertidumbre en la medición analítica, (3ª ed.). EURACHEM/CITAC

<https://www.eurachem.org/index.php/publications/guides/quam#translations>

Ellison, S. L. R. (2018). metRology: Support for Metrological Applications. R package version 0.9-23. <https://CRAN.R-project.org/package=metrology>

Gross, J. (2012). nortest: Tests for Normality. R package version 1.0-4. <https://CRAN.R-project.org/package=nortest>

ICONTEC. (2001). Norma Técnica Colombiana: Leche y productos lácteos. Determinación de acidez titulable. (Método de referencia). (NTC 4978:2001). ICONTEC. <https://tienda.icontec.org/gp-leche-y-productos-lacteos-determinacion-de-la-acidez-tituable---metodo-de-refencia---ntc4978-2001.html>

International Laboratory Accreditation Cooperation – ILAC. (2019). Guidelines on Decision Rules and Statements of Conformity (ILAC-G8:09/2019). <https://ilac.org/publications-and-resources/ilac-guidance-series/>

International Organization for Standardization - ISO. (2017). General requirements for the competence of testing and calibration laboratories (ISO/IEC 17025:2017) (3ª ed.). <https://www.iso.org/standard/66912.html>

International Organization for Standardization - ISO. (2012). Uncertainty of Measurement — Part 4: Role of measurement uncertainty in conformity assessment. (ISO/IEC Guide 98-4:2012). (1a ed.). <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso-iec:guide:98:-4:ed-1:v1:en>

International Union of Pure and Applied Chemistry – IUPAC. (2022). Periodic Table of Elements. <https://iupac.org/what-we-do/periodic-table-of-elements/>

Joint Committee for Guides in Metrology – JCGM. (2012). International Vocabulary of Metrology: Basic and general concepts and associated terms (JCGM 200) (3ª ed.). <https://doi.org/10.59161/JCGM200-2012>

Ministerio de Agricultura. (2024). Unidad de Seguimiento de Precios de Leche Cruda Bovina. <https://uspleche.minagricultura.gov.co/index.html>

R Core Team (2023). R: A Language and Environment for Statistical Computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. <https://www.R-project.org/>

Resolución 616 de 2006 [Ministerio de la Protección Social]. Por el cual se expide el Reglamento Técnico sobre los requisitos que debe cumplir la leche para el consumo humano que se obtenga, procese, envase, transporte, comercializa, expendia, importe o exporte en el país. 28 de febrero de 2006. <https://www.ica.gov.co/getattachment/15425e0f-81fb-4111-b215-63e61e9e9130/2006d616.aspx>

ANEXOS

Anexo 1. Código en R: Simulación para la verificación del método

```
# Simulación para la verificación del método ----
## Simulación ensayos de veracidad ----
#se simulan datos con los supuestos de distribución normal con valor medio 98% y
desviación estándar 0.5

    set.seed(1)
    Recuperacion <- round(rnorm(10, mean = 98, sd =0.5), 2)
    Recuperacion
    mean(Recuperacion)
    sd(Recuperacion)
    F <- (100/mean(Recuperacion)) #Factor de corrección para acidez

## Simulación ensayos de repetibilidad ----
#Se simulan los datos de repetibilidad a partir de volumen de hidróxido de sodio
consumido con los supuestos de distribución normal con valor medio 1,70 y desviación
estándar 0.04

    set.seed(1)
    V <- round(rnorm(10, mean = 1.70, sd =0.04), 2)
    V

#Se determina la acidez corregida con los datos simulados
#para lo cual:

    N <- 0.1 #Normalidad del hidróxido de sodio
    M <- 10 #Volumen de muestra de leche
    K <- (3*12.011)+(6*1.008)+(3*15.999) #peso equivalente del ácido láctico

#K corresponde al peso equivalente del ácido láctico C3H6O3
#C : 12.011 sd = 0.002 uniforme
#H : 1.008 sd = 0.0002 uniforme
#O : 15.999 sd = 0.001 uniforme
#C3H6O3 : 90.078

#se calcula la acidez aplicando la ecuación del método de referencia

    A <- (V*N*0.9/M)
    A

#Se calcula la acidez corregida

    y <- (V*N*K/(1000*M))*100*F
    y

#se estima la repetibilidad

    sr <- sd(y)
```

Anexo 2. Código en R: Estimación de incertidumbre

```
#Estimación de incertidumbre ----
#Se activan los paquetes: metRology y nortest

    library(metRology)
    library(nortest)

## Etapa 1. Especificación del mensurando ----
#Se define el mensurando con las fuentes identificadas

    Mensurando <- expression((((V*N*K)/(10*M))*F)+sr)

## Etapa 2. Identificación de las fuentes de incertidumbre ----
#Se hace una lista con los valores medios (x) de las fuentes

    x <- list(V = 1.705,
              N = 0.1,
              K = 90.078,
              M = 10,
              F = 1.01972,
              sr = 0)

## Etapa 3. Cuantificación de los componentes ----
```

```

#Se hace una lista con las incertidumbres estándar de x

u <- list(0.010/sqrt(3),
          (0.0003/2),
          (0.00390)/sqrt(3),
          (0.02/sqrt(3)),
          (0.00398),
          (0.00275))

#Se hace una lista con el tipo de distribución de las incertidumbres estándar de x

d <- list("unif",
          "norm",
          "unif",
          "unif",
          "norm",
          "norm")

###Etapa 4. Cálculo de la incertidumbre estándar combinada ----
#Se crea una función incertidumbre para estimar la incertidumbre con los enfoques GUM,
Kragten y Monte Carlo

Incertidumbre <- function(Mensurando, x, u, d){
  #estimación de incertidumbre
  u_GUM <- uncert(Mensurando, x, u, method = "GUM") #Estimación de incertidumbre
  por GUM
  u_Kragten <- uncert(Mensurando, x, u, method="kragten") #Estimación de
  incertidumbre por Kragten
  set.seed(1)
  u_MonteCarlo <-uncert(Mensurando, x, u, method="MC", distrib = d, B = 10000)
  #Estimación de incertidumbre por Monte Carlo con 100 iteraciones
  #Impresión de resultados
  print(u_GUM)
  print(u_Kragten)
  print(u_MonteCarlo)
  #Prueba de normalidad Anderson-Darling
  Anderson <- ad.test(u_MonteCarlo$MC$y)
  print(Anderson)
  #Coeficiente de asimetría de Pearson 3(Media-Mediana)/Desviación estándar
  Pearson <- ((3*(mean(u_MonteCarlo$MC$y) -
median(u_MonteCarlo$MC$y)))/sd(u_MonteCarlo$MC$y))
  print(c("Coeficiente de asimetría de Pearson:", Pearson))
  #Tabla Resumen
  Resumen <- data.frame("Enfoque" = c("GUM", "Kragten", "Monte Carlo"),
    "y" = c(u_GUM$y, u_Kragten$y, u_MonteCarlo$y), #Valor a reportar
    "u(y)" = c(u_GUM$u.y, u_Kragten$u.y, u_MonteCarlo$u.y), #incertidumbre estándar
    combinada
    "U(factor de cobertura k=2)" = c(2*u_GUM$u.y, 2*u_Kragten$u.y,
2*u_MonteCarlo$u.y) #incertidumbre expandida para factor de cobertura k=2
  )
  print("Resumen:Estimación de incertidumbre")
  print(Resumen)
  #Resultados gráficos
  Grafico <- {par(mfcol=c(1,3))
    plot.uncertMC(u_MonteCarlo)
    barplot(drop1.uncertMC(u_MonteCarlo))
  }

# se estima la incertidumbre utilizando la función desarrollada: Incertidumbre

Incertidumbre(Mensurando, x, u, d)

```

Anexo 2. Código en R: Declaración de Conformidad

```

#Declaración de conformidad ----
#Para este caso se define la regla de decisión binaria simple sin zona de seguridad (w =
0)
#Desarrollo de la función de "Declaración" ----

Declaracion <- function(TU, TL, y, u, alfa){
  Probabilidad <- ((pnorm(TU, mean = y, sd = u))-(pnorm(TL, mean = y, sd = u)))
  i <- if (Probabilidad >= (1-alfa)){
    print(c("Declaración de Conformidad", "ISO/IEC Guide 98-4:2012","", "El
valor:", y, "con incertidumbre +/-:", u, "Para el límite de tolerancia alto
(TU):", TU, "y límite de tolerancia bajo (TL):", TL, "Con zona de seguridad (w) =
0","", "Declaración de conformidad:", "CONFORME", "Probabilidad de conformidad:",
(100*(Probabilidad)), "Nivel de significancia:", alfa))
  } else {

```

```

    print(c("Declaración de Conformidad", "ISO/IEC Guide 98-4:2012","", "El
valor:", y, "con incertidumbre +/-:", u, "Para el límite de tolerancia alto (TU):",
TU, "Y el límite de tolerancia bajo (TL):", TL, "Con zona de seguridad (w) =
0","", "Declaración de conformidad:", "NO CONFORME", "Probabilidad de
conformidad:", (100*(Probabilidad)), "Nivel de significancia:", alfa))
  }
  grafico <- {pdf("Resultado_Declaracion_Conformidad.pdf", width = 8, height = 6)
    par(mfcol=c(1,1))
    par(mar = c(5,5,4,16))
    plot(y, main = "Declaración de Conformidad" , ylab = "valor", xaxt = "n", pch
= 20, xlim = c(0, 2), ylim = c((0.8*TL),(1.2*TU)))
    arrows(1, (y-u), 1, (y+u), angle = 90, code = 3, length = 0.25)
    abline(h = TU, col = "red")
    abline(h = TL, col = "red")
    mtext("Intervalo de tolerancia", side = 4, col = "red", cex = 0.8)
    legend("topright", legend = i, cex = 0.9, xpd = TRUE, inset = c(-0.8,0))
    legend(0, 1.03*TU, legend = "", cex = 0.6, title = "Límite de tolerancia alto
(TU)", bty = "n", title.col = "red")
    legend(0, TL, legend = "", cex = 0.6, title = "Límite de tolerancia bajo
(TL)", bty = "n", title.col = "red")
    dev.off()
  }
}

```

#Aplicación de la función: Declaración

#Se definen los valores TU, TL, y, u y nivel de significancia alfa

```

TU <- 0.17 #valor normativo máximo o tolerancia máxima según resolución 616 de
2006 para leche cruda
TL <- 0.13 #valor normativo mínimo o tolerancia mínima según resolución 616 de
2006 para leche cruda
y <- 0.15661 #Valor a reportar
u <- 0.00289 #Incertidumbre estándar combinada de y
alfa <- 0.05 #nivel de significancia

```

#aplicación función de la declaración de conformidad

```

Declaracion(TU, TL, y, u, alfa)

```