

**GUÍA PARA LA ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE DE LAS MEDICIONES DE LOS PARAMETROS
FÍSICO-QUÍMICOS DEL PISCO**



INACAL
Instituto Nacional
de Calidad
Metrología

DESCRIPCIÓN

Esta guía establece una referencia para la estimación de la incertidumbre de las mediciones de los parámetros físico-químicos del Pisco.

GUÍA TÉCNICA PARA LA ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE DE LAS MEDICIONES DE LOS PARAMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DEL PISCO

© INACAL

Instituto Nacional de Calidad

Dirección: Calle Las Camelias 817 - San Isidro, Lima, PERÚ

Teléfono: 640 8820

Web site: www.inacal.gob.pe

Publicación editada por la Dirección de Metrología del INACAL.

Prohibida la reproducción total o parcial de este procedimiento por cualquier medio, sin autorización del INACAL.

Edición 1 – Julio 2019

Las sugerencias y comentarios pueden ser remitidas a la Dirección de Metrología del INACAL por teléfono (51 – 01) 6408820 anexo 1501.

Impreso en Perú – Printed in Perú

INDICE

1.	PRESENTACIÓN	4
2.	OBJETIVO.....	5
3.	ALCANCE Y CAMPO DE APLICACIÓN	5
4.	DEFINICIONES	5
5.	LINEAMIENTOS PARA LA ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE DE MEDICIÓN	7
6.	CONSIDERACIONES GENERALES	12
7.	ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE DE LOS PARÁMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DEL PISCO.....	12
7.1.	ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE PARA EXTRACTO SECO.....	12
	EJEMPLO	17
7.2.	ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE PARA EL GRADO ALCOHÓLICO.....	23
	EJEMPLO	29
7.3.	ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE DE LA CONCENTRACIÓN DE METANOL	34
	EJEMPLO	51
8.	REFERENCIAS	62

1. PRESENTACIÓN

La Dirección de Metrología (DM) del Instituto Nacional de Calidad (INACAL) se encuentra comprometida en promover que los resultados de las mediciones químicas realizadas por los laboratorios e industrias, tengan trazabilidad metrológica al Sistema Internacional de Unidades (SI) o a referencias internacionalmente aceptadas por convención (métodos primarios, materiales de referencia, escalas); por ello el Laboratorio de Metrología Química (LMQ) ofrece al público en general el servicio de venta de materiales de referencia certificados, el servicio de calibraciones de instrumentos y el servicio de ensayos de aptitud; los cuales se ofrecen a través del portal web de INACAL.

Conscientes del compromiso planteado y de los lineamientos estratégicos de la Política Nacional para la Calidad, la DM pone a disposición del público en general *GUÍAS TÉCNICAS* que sirven de soporte técnico para la estimación de la incertidumbre en mediciones químicas.

La “Guía Técnica para la estimación de la incertidumbre de las mediciones de los parámetros físico-químicos del Pisco” pretende contribuir a la mejora de los resultados de medición que reportan los laboratorios de ensayos que realizan mediciones de parámetros fisicoquímicos del Pisco en el marco de la Autorización de uso de la Denominación de Origen Pisco.

Esta guía contiene nueve capítulos; el capítulo 5 contiene un breve resumen teórico del proceso de estimación de la incertidumbre; el capítulo 7 contiene la descripción de ejemplos prácticos para la estimación de la incertidumbre de tres parámetros físico-químicos del pisco (extracto seco, grado alcohólico y metanol). De los parámetros determinados por cromatografía de gases, solo se ha descrito la estimación de la incertidumbre para la medición de la concentración de metanol en Pisco, sin embargo, la estimación de la incertidumbre de cualquier otro parámetro del pisco determinado por cromatografía sigue la misma secuencia descrita en la estimación de la incertidumbre de medición de la concentración de metanol.

2. OBJETIVO

Brindar al laboratorio de ensayos una *Guía Técnica* de referencia para la estimación de la incertidumbre de las mediciones de los parámetros físico-químicos del Pisco, considerados en el Reglamento de la Denominación de Origen del Pisco (RDdO), aprobado por la Dirección de Signos Distintivos (DSD) del Indecopi mediante Resolución N° 002378-2011/DSD-INDECOPI, y basado en el enfoque de la GUM^[1] “Guía para la Expresión de la Incertidumbre de Medida” y la Guía EURACHEM/CITAC^[3] “Cuantificación de la Incertidumbre en Medidas Analíticas”.

3. ALCANCE Y CAMPO DE APLICACIÓN

Esta guía es aplicable a las técnicas de medición de Gravimetría y Cromatografía de Gases (GC) indicadas en las normas NTP 211.052; NTP ISO 211.041 y NTP 211.035, empleadas por los laboratorios de ensayo que realizan de manera rutinaria el análisis del Pisco.

4. DEFINICIONES

4.1 Evaluación Tipo A (de incertidumbre) [GUM 2.3.2]

Método para evaluar la incertidumbre mediante el análisis estadístico de series de observaciones.

4.2 Evaluación Tipo B (de incertidumbre) [GUM 2.3.3]

Método para evaluar la incertidumbre por medios distintos al análisis estadístico de series de observaciones.

4.3 Factor de cobertura [GUM 2.3.6]

Factor numérico usado como multiplicador de la incertidumbre estándar combinada con el propósito de obtener la incertidumbre expandida.

4.4 Incertidumbre de medición [VIM 2.26]

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

4.5 Incertidumbre estándar [GUM 2.3.1]

Incertidumbre del resultado de una medición expresada como una desviación estándar.

4.6 Incertidumbre estándar combinada [GUM 2.3.4]

Incertidumbre estándar del resultado de una medición, cuando el resultado se obtiene a partir de los valores de otras magnitudes, igual a la raíz cuadrada positiva de una suma de términos, siendo estos términos las varianzas y covarianzas de dichas magnitudes, ponderadas de acuerdo a cómo varía el resultado de la medición por cambios respectivos en estas magnitudes.

4.7 Incertidumbre expandida [GUM 2.3.5]

Parámetro que define un intervalo en torno al resultado de una medición, tal que en dicho intervalo se espera encontrar una fracción suficientemente grande de la distribución de valores que podrían atribuirse razonablemente al mensurando.

4.8 Pisco [RDdO 1.18]

Es el producto obtenido exclusivamente por destilación de mostos frescos de “Uvas Pisqueras” recientemente fermentados, utilizando métodos que mantengan los principios tradicionales de calidad; y producido en la costa de los departamentos de Lima, Ica, Arequipa, Moquegua y los Valles de Locumba, Sama y Caplina del departamento de Tacna.

4.9 Uvas Pisqueras [RDdO 1.19]

Son las uvas de la variedad Quebranta, Negra Criolla, Mollar, Italia, Moscatel, Albilla, Torontel y Uvina. En el caso de esta última variedad, solo se considerará a aquélla cuyo cultivo se circunscriba únicamente a los distritos de Lunahuaná, Pacarán y Zuñiga, en la provincia de Cañete, departamento de Lima.

4.10 Material de referencia [VIM 5.13]

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

4.11 Material de Referencia Certificado [VIM 5.14]

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

4.12 Magnitud [VIM 1.1]

Propiedad de un fenómeno, cuerpo o sustancia, que puede expresarse cuantitativamente mediante un número y una referencia.

4.13 Mensurando [VIM 2.3]

Magnitud que se desea medir.

5. LINEAMIENTOS PARA LA ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE DE MEDICIÓN

La estimación de la incertidumbre de una medición química es un proceso que conlleva a realizar evaluaciones matemáticas y/o estadísticas que en algunas ocasiones representan una actividad laboriosa debido a la cantidad de fuentes de error que podrían estar asociadas al proceso analítico. Existen diferentes aproximaciones y reglas

para facilitar este proceso de estimación, en esta guía se desarrollarán ejemplos considerando el enfoque de la GUM^[1] “Guía para la Expresión de la Incertidumbre de Medida” y la Guía EURACHEM^[3] “Cuantificación de la Incertidumbre en Medidas Analíticas”.

Bajo el enfoque de la Guía EURACHEM/CITAC^[3] se sigue los siguientes pasos, ver Figura 5.1 .

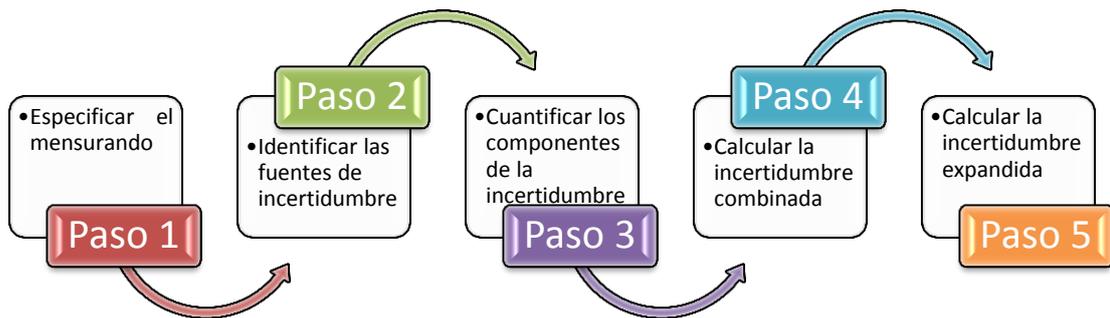


Figura 5.1 Proceso de estimación de la incertidumbre

Paso 1. Especificación del mensurando

Se describe el procedimiento de medición del mensurando de manera clara y se debe de incluir una expresión matemática que relacione el valor del mensurando Y con las N magnitudes de entrada: X_1, X_2, \dots, X_N , y en caso aplique se incluirán también correcciones.

Paso 2. Identificación de las fuentes de incertidumbre

En base al procedimiento de medición y a la expresión matemática del mensurando se identifica las fuentes de incertidumbre. La influencia de estas fuentes de incertidumbre, agrupadas según las magnitudes de entrada, sobre el resultado de la medición se puede representar gráficamente a través de un diagrama causa-efecto.

Paso 3. Cuantificación de los componentes de la incertidumbre

Se realiza la estimación de la incertidumbre estándar de cada fuente de incertidumbre identificada $u(x_i)$ mediante una evaluación Tipo A o una evaluación Tipo B, según aplique.

La evaluación Tipo A de la incertidumbre estándar, se realiza mediante un análisis estadístico de una serie de n observaciones. Para su estimación primero se determina la varianza experimental s_q^2 de la magnitud q según la ecuación EC 5.1 , donde q_j son los valores individuales de q y \bar{q} es el promedio de los valores individuales de q ; y luego se determina la varianza experimental de la media $s_{(\bar{q})}^2$ según la ecuación EC 5.2 . Entonces la incertidumbre estándar $u(q)$ asociada a q es la desviación estándar de la media experimental $s(\bar{q})$ ecuación EC 5.3 .

$$s_q^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{j=1}^n (q_j - \bar{q})^2 \quad (\text{EC 5.1})$$

$$s_{(\bar{q})}^2 = \frac{s_q^2}{n} \quad (\text{EC 5.2})$$

$$u(q) = s(\bar{q}) \quad (\text{EC 5.3})$$

La evaluación tipo B de la incertidumbre estándar está basada en información disponible sobre la posible variabilidad de X_i , los valores pueden derivarse de diversas fuentes: datos de mediciones *a priori*, de experiencia o del conocimiento general del comportamiento de las propiedades de los materiales e instrumentos relevantes, de las especificaciones del fabricante, de datos proporcionados en certificados de calibración, de la incertidumbre asignada a valores de referencia tomada de handbooks, entre otras. La incertidumbre estándar a partir de una evaluación tipo B está influenciada por el tipo de distribución de los valores de X_i ; típicamente se tienen los siguientes casos de distribución normal, rectangular y triangular. A continuación se indican las diferentes formas de cálculo para estos 3 casos típicos.

La incertidumbre estándar $u(x_i)$ influenciada por una distribución normal en una evaluación tipo B es igual a la desviación estándar de dicha distribución normal. Si se dispone del valor de la incertidumbre expandida $U(X_i)$ asignada y del factor de

cobertura k se aplica la ecuación EC 5.4 . Si se conoce el nivel de confianza puede determinarse el valor de k usando la tabla de distribución de t-student para infinitos grados de libertad, por ejemplo para niveles de confianza de 90 % ; 95 % y 99 % le corresponde el valor de k de 1,64 ; 1,96 y 2,58 respectivamente.

$$u_{(x_i)} = \frac{U(X_i)}{k} \quad (\text{EC 5.4})$$

La incertidumbre estándar $u(x_i)$ influenciada por una distribución rectangular, en donde todos los valores de x_i en el intervalo $[a_- ; a_+]$ tienen la misma probabilidad de ser posibles, se calcula según la ecuación EC 5.5 .

$$u_{(x_i)} = \frac{a_+ - a_-}{\sqrt{12}} \quad (\text{EC 5.5})$$

La incertidumbre estándar $u(x_i)$ influenciada por una distribución triangular, en donde los valores más cercanos a los límites son menos probables y son más probables los que están cerca al punto medio, se calcula según la ecuación EC 5.6, donde a es el semiancho de la base del triángulo.

$$u_{(x_i)} = \frac{a}{\sqrt{6}} \quad (\text{EC 5.6})$$

Paso 4. Cálculo de la incertidumbre combinada

Considerando que las magnitudes de entrada X_i son independientes (no correlacionadas) entonces la incertidumbre combinada $u_c(y)$ se calcula a partir de la *ley de propagación de incertidumbres*^[1] donde las contribuciones de la incertidumbre estándar asociadas a y denotado por $u_i(y)$ se combinan cuadráticamente, según la ecuación EC 5.7 . Cada contribución $u_i(y)$ se calcula por la multiplicación de la respectiva incertidumbre estándar $u(x_i)$ (calculada en el paso 3) por el coeficiente de sensibilidad c_i según la ecuación EC 5.8 . Cada c_i se calcula en base a las derivadas parciales de y con respecto a X_i , según la ecuación EC 5.9 . Debido a que las magnitudes de entrada son magnitudes no correlacionadas podemos organizarlas en una tabla, comúnmente conocida como presupuesto de incertidumbre, la cual contiene, por ejemplo, la magnitud de entrada X_i , el correspondiente valor de la magnitud de entrada x_i , la incertidumbre estándar de la magnitud de entrada $u(x_i)$, la distribución de probabilidad, el coeficiente de sensibilidad c_i y la contribución de la incertidumbre

asociada al mensurando u_i . La denominación y notación de las variables indicadas en el presupuesto de incertidumbre están citadas en la Tabla 5.1 .

$$u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^N u_i^2(y)} \quad (\text{EC 5.7})$$

$$u_i(y) = c_i \cdot u(x_i) \quad (\text{EC 5.8})$$

$$c_i = \frac{\partial f}{\partial x_i} = \left. \frac{\partial f}{\partial x_i} \right|_{X_1=x_1 \dots X_N=x_N} \quad (\text{EC 5.9})$$

Tabla 5.1. Denominación y notación de las variables indicadas en el presupuesto de incertidumbre

Denominación	Notación
Magnitud de entrada	X_i
Valor de la magnitud de entrada	x_i
Incertidumbre combinada	$u_c(y)$
Contribución de la incertidumbre estándar asociada a y	$u_i(y)$
Incertidumbre estándar de la magnitud de entrada	$u(x_i)$
Coefficiente de sensibilidad asociado al valor de la magnitud de entrada	c_i

Paso 5. Cálculo de la incertidumbre expandida

La incertidumbre expandida $U(y)$, se obtiene multiplicando la incertidumbre estándar combinada obtenida en el paso 4 por el factor de cobertura k , el cual toma el valor según el nivel de confianza con el que se trabaje. Por ejemplo, si la distribución de probabilidad de y es esencialmente normal entonces para un nivel de confianza de 90 % ; 95 % y 99 % le corresponde un valor de k de aproximadamente de 1,64 ; 1,96 y 2,58 respectivamente, donde las aproximaciones hechas por un nivel de confianza del 95 % es usual usar el valor de $k=2$

El resultado de una medición debe ser expresado con el mismo número de decimales que la incertidumbre expandida, la cual debe expresarse con uno, dos o máximo tres cifras significativas.

6. CONSIDERACIONES GENERALES

Los métodos de ensayos para la determinación del extracto seco, grado alcohólico y metanol están descritos en las Normas Técnicas Peruanas (NTPs) citadas e la Tabla 6.1 .

Tabla 6.1. Normas Técnicas Peruanas para análisis del Pisco

Título	Código
Determinación de Extracto Seco Total	NTP 211.041:2012
Determinación de Grado Alcohólico Volumétrico	NTP 211.052:2013
Determinación de metanol y congéneres en bebidas alcohólicas	NTP 211.035:2015

Las fuentes de incertidumbre identificadas en esta *guía* no deben ser consideradas como únicas, el laboratorio puede considerar y evaluar otras fuentes de incertidumbre identificadas en su proceso de medición.

Los valores de las contribuciones a la incertidumbre mostrados en los ejemplos fueron tomados de las mediciones realizadas bajo condiciones establecidas en las normas de referencia. Se recomienda a los usuarios de esta guía que realicen sus estimaciones con valores obtenidos en sus laboratorios.

7. ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE DE LOS PARÁMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DEL PISCO

A continuación se muestra la estimación de la incertidumbre de medición de tres parámetros físico-químicos indicados en el RDdO (Extracto Seco a 100 °C, Grado alcohólico volumétrico a 20/20 °C y concentración de metanol).

7.1. ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE PARA EXTRACTO SECO EN PISCO

7.1.1 Paso 1 .- Especificación del mensurando

El mensurando es la concentración de extracto seco total a 100 °C en el Pisco, **ES** . El método analítico empleado es la gravimetría, y el procedimiento de medición está

descrito en la NTP 211.041:2012. En la Figura 7.1 se muestra la secuencia del proceso de medición.

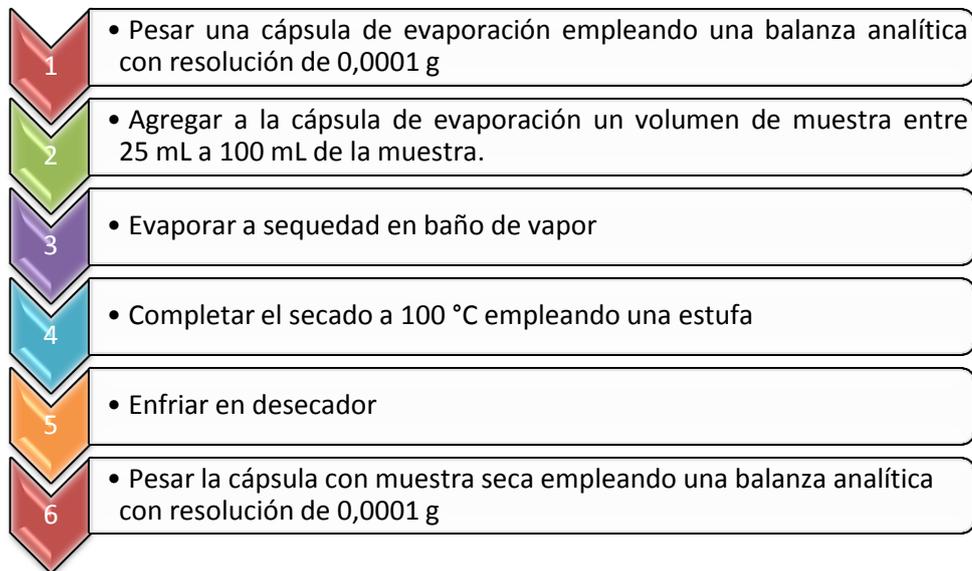


Figura 7.1 Secuencia del proceso de medición de extracto seco en Pisco

Cálculo

La expresión matemática para la determinación del grado alcohólico viene dada por:

$$ES = \frac{1000 \cdot (W_F - W_C)}{V_M} + \delta_{Rep} \quad [\text{g/L}]$$

donde:

ES : concentración de extracto seco en la muestra de Pisco [g/L]

1000 : factor de conversión [mL] a [L]

W_F : masa de cápsula con extracto seco [g]

W_C : masa de cápsula vacía [g]

V_M : volumen de muestra, en mililitros [mL]

δ_{Rep} : corrección por repetibilidad [g/L]

7.1.2 Paso 2.- Identificación de las fuentes de incertidumbre

Las fuentes de incertidumbre identificadas se agrupan por magnitud de entrada y se representan mediante el diagrama causa – efecto (ver Figura 7.2 y Tabla 7.1)

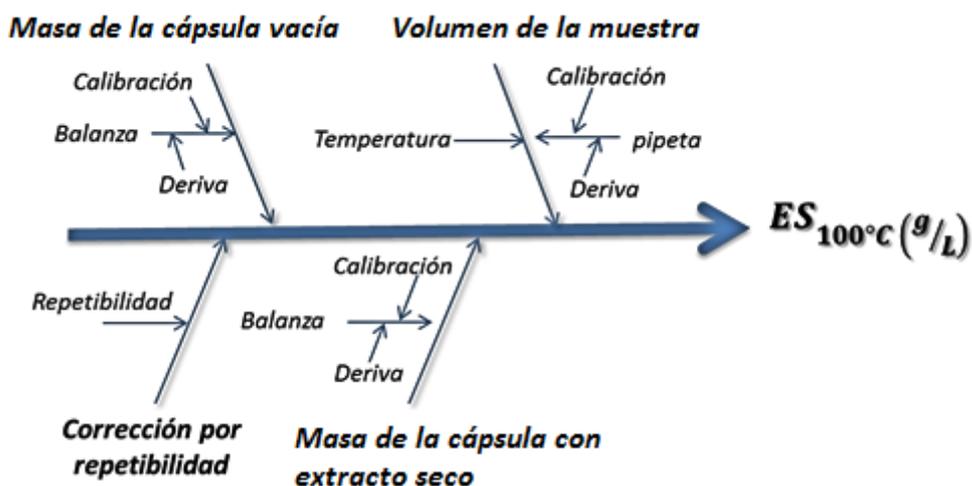


Figura 7.2 Diagrama causa – efecto de las fuentes de incertidumbre en extracto seco

Tabla 7.1. Fuentes de incertidumbre agrupadas por magnitud de entrada

Nº	Magnitud de entrada	Fuentes de incertidumbre identificadas
1	Masa de cápsula con extracto seco	- Calibración de la balanza - Deriva de la balanza
2	Masa de la capsula vacía	- Las mismas fuentes indicadas en N° 1
3	Volumen de la muestra	- Calibración de la pipeta - deriva del volumen de la pipeta - Efecto de la temperatura sobre el volumen de muestra
4	Corrección por repetibilidad	- Repetibilidad de la medición

7.1.3. Paso 3.- Cuantificación de los componentes de la incertidumbre

A continuación se muestra las expresiones matemáticas para la cuantificación de las componentes de la incertidumbre, considerando a las magnitudes de entrada como no correlacionadas o con correlaciones no significativas:

Magnitud de entrada 1: Masa de la cápsula con extracto seco, W_F

$$u(W_F) = \sqrt{u^2(W_{F_cal}) + u^2(W_{F_der})} \quad [g]$$

donde:

- $u(W_F)$: incertidumbre estándar de la masa de la cápsula con extracto seco [g]
 $u(W_{F_cal})$: contribución debido a la calibración de la balanza [g]. Se obtiene a partir del certificado de calibración de la balanza y la masa W_F .
 $u(W_{F_der})$: contribución debido a la deriva de la balanza [g]. Se obtiene de la máxima variación encontrada entre los datos históricos de diferentes certificados de calibración de la balanza (mínimo 3 certificados).

Magnitud de entrada 2: Masa de cápsula vacía, W_C

$$u(W_C) = \sqrt{u^2(W_{C_cal}) + u^2(W_{C_der})} \quad [\text{g}]$$

donde:

- $u(W_C)$: incertidumbre estándar de la masa de la capsula vacía [g].
 $u(W_{C_cal})$: contribución debido a la calibración de la balanza [g] . Se obtiene a partir del certificado de calibración de la balanza y la masa W_C .
 $u(W_{C_der})$: contribución debido a la deriva de la balanza [g]. Se obtiene a partir de la máxima variación encontrada entre los datos históricos de diferentes certificados de calibración de la balanza (mínimo 3 certificados).

Magnitud de entrada 3: Volumen de la muestra, V_M

$$u(V_M) = \sqrt{u^2(V_{M_cal}) + u^2(V_{M_der}) + u^2(V_{M_temp})} \quad [\text{mL}]$$

donde:

- $u(V_M)$: incertidumbre estándar del volumen de la muestra [mL]
 $u(V_{M_cal})$: contribución debido a la calibración de la pipeta [mL]. Se obtiene del certificado de calibración del volumen de la pipeta.
 $u(V_{M_der})$: contribución debido a la deriva de la pipeta [mL]. Se obtiene a partir de la máxima variación encontrada entre los datos históricos de

diferentes certificados de calibración de la pipeta (mínimo 3 certificados) y asumiendo una distribución rectangular.

$u(V_{M_temp})$: contribución debido al efecto de la temperatura sobre el volumen de la muestra [mL]. Se obtiene a partir de la expresión de la variación del volumen de la muestra debido a la temperatura y asumiendo una distribución rectangular.

$$\Delta V_T = V_n \cdot \Delta T \cdot \gamma_M \quad [\text{mL}]$$

donde:

ΔV_T : variación del volumen debido al efecto de la temperatura [mL]

V_n : valor nominal del volumen de la pipeta empleada [mL]

ΔT : máxima variación de la temperatura [°C]

γ_M : coeficiente de dilatación de la muestra [1/°C]

Magnitud de entrada 4: Corrección por repetibilidad, δ_{rep}

$$u(\delta_{rep}) = \frac{s_{rep}}{\sqrt{n}} \quad [\text{g/L}]$$

donde:

$u(\delta_{rep})$: Incertidumbre estándar de la corrección por repetibilidad [g/L]

s_{rep} : Desviación estándar de n réplicas de concentración de extracto seco obtenidas en condiciones de repetibilidad [g/L]

n : Número de réplicas

7.1.4. Paso 4.- Cálculo de la incertidumbre estándar combinada

A continuación se muestra la expresión matemática para la incertidumbre combinada:

$$u_c(ES) = \sqrt{(u(V_M) \cdot c_{V_M})^2 + (u(W_F) \cdot c_{W_F})^2 + (u(W_C) \cdot c_{W_C})^2 + (u(\delta_{rep}) \cdot c_{\delta_{rep}})^2}$$

Donde:

$u_c(ES)$: incertidumbre estándar combinada de la concentración de extracto seco total (g/ml)

$u(V_M), u(W_F), u(W_C), u(\delta_{rep})$: incertidumbres estándar de las cuatro magnitudes de entrada

$c_{V_M}, c_{W_F}, c_{W_C}, c_{\delta_{rep}}$: coeficientes de sensibilidad de las cuatro magnitudes de entrada

Tabla 7.2. Cálculo de los coeficientes de sensibilidad para *ES*

Coeficiente de sensibilidad	Cálculo de coeficiente de sensibilidad	Unidad de medida
c_{V_M}	$\frac{-1000 \cdot (W_F - W_C)}{V_M^2}$	g/mL ²
c_{W_F}	$\frac{1000}{V_M}$	1/mL
c_{W_C}	$\frac{-1000}{V_M}$	1/mL
$c_{\delta_{rep}}$	1	---

7.1.5. Paso 5.- Cálculo de la incertidumbre expandida

La incertidumbre expandida U_{ES} se obtiene multiplicando la incertidumbre estándar combinada de la concentración de extracto seco total $u_c(ES)$ por el factor de cobertura de $k=2$ para un nivel de confianza de aproximadamente 95 % .

$$U_{ES} = 2 \cdot u_c(ES)$$

7.1.6. Ejemplo de estimación de la incertidumbre de medición de la concentración de extracto seco total de una muestra de Pisco.

Para determinar la concentración de extracto seco total *ES* de una muestra de Pisco se siguió el procedimiento descrito en la NTP 211.041:2012. El modelo matemático del mensurando se expresa como:

$$ES = \frac{1000 \cdot (W_F - W_C)}{V_M} + \delta_{Rep} \quad [\text{g/L}]$$

En el modelo matemático se identifican cuatro componentes de incertidumbre W_F , W_C , V_M y δ_{Rep} . El mejor estimado para la corrección por repetibilidad puede considerarse como 0 g/L.

❖ Datos de la medición de la concentración de extracto seco total

Para la medición de las masas se empleó una balanza analítica calibrada con resolución 0,0001 g. La balanza tiene una deriva de 0,0003 g y las masas registradas son $W_F = 34,6554$ g y $W_C = 34,6530$ g.

Tabla 7.3. Información del certificado de calibración de la balanza

	Valores
Lectura corregida [g]	$R - 0,000001233 \cdot R$
Incertidumbre expandida [g]	$2 \cdot \sqrt{35 \cdot 10^{-10} + 85,57 \cdot 10^{-14} \cdot R^2}$

R: Indicación de la balanza [g]

Para la medición del volumen se empleó una pipeta calibrada de 25 mL. Se asume un coeficiente de dilatación del Pisco de 0,00057 1/°C. Además, el volumen de la pipeta tiene una deriva de 0,006 mL.

Tabla 7.4. Información del certificado de calibración del volumen de la pipeta

	Indicación [mL]	Indicación corregida [mL]	Incertidumbre expandida [mL]
V_M	25	25,0269	0,0030

Para determinar la repetibilidad del proceso de medición se realizó 3 mediciones independientes en condiciones de repetibilidad, obteniéndose una desviación estándar de $s_{rep} = 0,0057$ g/L

❖ Cálculo de la incertidumbre estándar de la masa de la capsula con extracto seco

Expresada por: $u(W_F) = \sqrt{u^2(W_{F_cal}) + u^2(W_{F_der})}$ [g]

Donde:

- $u(W_{F_cal}) = \sqrt{35 \cdot 10^{-10} \text{ g}^2 + 85,57 \cdot 10^{-14} \cdot R^2}$ y el valor de R es $W_F = 34,6554 \text{ g}$.
- $u(W_{F_der}) = \frac{D}{\sqrt{12}}$ y el valor de la máxima variación histórica de la balanza es $D = 0,0003 \text{ g}$.

Así entonces se tiene:

$$u(W_F) = \sqrt{\left(\sqrt{35 \cdot 10^{-10} + 85,57 \cdot 10^{-14} \cdot (34,6554)^2}\right)^2 + \left(\frac{0,0003}{\sqrt{12}}\right)^2}$$
$$= 0,00011 \text{ g}$$

❖ Cálculo de la incertidumbre estándar de la masa de la capsula vacía

Expresada por: $u(W_C) = \sqrt{u^2(W_{C_cal}) + u^2(W_{C_der})}$ [g]

Se determina de la misma forma que la $u(W_F)$ con la diferencia que R es $W_C = 34,6530 \text{ g}$.

Así entonces se tiene:

$$u(W_C) = \sqrt{\left(\sqrt{35 \cdot 10^{-10} + 85,57 \cdot 10^{-14} \cdot (34,6530)^2}\right)^2 + \left(\frac{0,0003}{\sqrt{12}}\right)^2} = 0,00011 \text{ g}$$

❖ Cálculo de la incertidumbre estándar del volumen de la pipeta

$$u(V_M) = \sqrt{u^2(V_{M_cal}) + u^2(V_{M_der}) + u^2(V_{M_temp})} \quad [\text{mL}]$$

Donde:

- $u(V_{M_cal}) = U_V/2$ y el valor de la incertidumbre expandida U_V es 0,0030 mL .
- $u(V_{M_der}) = D/\sqrt{12}$ y el valor de la máxima variación histórica del volumen de la pipeta es $D = 0,006$ mL .
- $u(V_{M_temp}) = (V_n \cdot \Delta T \cdot \gamma_M)/\sqrt{12}$ y el valor de $V_n = 25$ mL, $\Delta T = 4$ °C y $\gamma_M = 0,00057$ 1/°C . Así entonces se tiene:

$$u(V_M) = \sqrt{\left(\frac{0,003}{2}\right)^2 + \left(\frac{0,006}{\sqrt{12}}\right)^2 + \left(\frac{25 \cdot 4 \cdot 0,00057}{\sqrt{12}}\right)^2} = 0,01661 \text{ mL}$$

❖ Cálculo de la incertidumbre estándar debido a la corrección por repetibilidad

Expresada por: $u(\delta_{Rep}) = \frac{s_{rep}}{\sqrt{n}}$ [g/L]

Donde $s_{rep} = 0,0057$ g/L y $n = 3$. Así entonces se tiene:

$$u(\delta_{Rep}) = \frac{0,0057}{\sqrt{3}} = 0,0033 \text{ g/L}$$

❖ Cálculo de la incertidumbre estándar combinada

La expresión matemática para la incertidumbre estándar combinada viene expresada por:

$$u_c(ES) = \sqrt{(u(W_F) \cdot c_{W_F})^2 + (u(W_C) \cdot c_{W_C})^2 + (u(V_M) \cdot c_{V_M})^2 + (u(\delta_{Rep}) \cdot c_{\delta_{Rep}})^2} \text{ [g/L]}$$

Los valores de incertidumbres estándar y los valores de los coeficientes de sensibilidad son organizados en una tabla de presupuesto de incertidumbre.

Tabla 7.5. Presupuesto de incertidumbre del *ES*

Magnitud de entrada	Valor estimado	Incertidumbre estándar	Distribución de probabilidad	Coficiente de sensibilidad	Contribución de la incertidumbre
X_i	x_i	$u(x_i)$		c_i	$u(x_i) \cdot c_i$
V_M	25,0269 mL	0,01661 mL	normal	-0,00383 g/(L·mL)	$63,62 \cdot 10^{-6}$ g/L
W_F	34,6554 g	0,00011 g	normal	39,9570063 1/L	$43,95 \cdot 10^{-4}$ g/L
W_C	34,6530 g	0,00011 g	normal	-39,9570063 1/L	$43,95 \cdot 10^{-4}$ g/L
δ_{Rep}	0	0,0033 g/L	normal	1	0,0033 g/L
				$u_c(ES) =$	0,00704 g/L

La incertidumbre estándar combinada calcula de $u_c(ES)$ es 0,00704 g/L

❖ Cálculo de la incertidumbre expandida

$$U(ES) = 2 \cdot u_c(ES)$$

$$U(ES) = 2 \cdot 0,00704 = 0,0141 \text{ g/L}$$

❖ Resultado de la medición

Reemplazando los datos en el modelo matemático para la determinación del extracto seco, se tiene:

$$ES = \frac{1000 \cdot (W_F - W_C)}{V_M} + \delta_{Rep} \quad [\text{g/L}]$$

Los valores de W_F , W_C a reemplazar corresponden a los valores corregidos de las masas y se obtienen aplicando la ecuación de lectura corregida dada en el certificado de calibración.

$$ES = \frac{1000 \cdot (34,6554 - 34,6530)}{25,0269} + 0 \quad [\text{g/L}]$$

$$ES = 0,0959 \text{ g/L}$$

Por lo tanto la concentración de extracto seco total en la muestra de pisco *ES* es:

$ES = (0,096 \pm 0,014) \text{ g/L}$ ($k=2$, para un nivel de confianza de aproximadamente 95 %)

❖ Evaluación de la contribución porcentual de las magnitudes de entrada

La expresión matemática para calcular la contribución porcentual viene dada por:

$$\text{contribución_porcentual} = \frac{u_i^2(ES)}{u_c^2(ES)} \times 100 \quad [\%]$$

Donde $u_i^2(ES) = (u(x_i) \cdot c_i)^2$ y $u_c^2(ES)$ es la varianza de la incertidumbre estándar combinada de ES .

Tabla 7.6 Contribución porcentual de los componentes de la incertidumbre

Magnitud de entrada X_i	Contribución a la incertidumbre $u_i(ES) = u(x_i) \cdot c_i$	$u_i^2(ES) = (u(x_i) \cdot c_i)^2$	Contribución porcentual
V_M	$63,62 \cdot 10^{-6} \text{ g/L}$	$4,048 \cdot 10^{-9} \text{ (g/L)}^2$	0,01 %
W_F	$43,95 \cdot 10^{-4} \text{ g/L}$	$1,932 \cdot 10^{-5} \text{ (g/L)}^2$	39,00 %
W_C	$43,95 \cdot 10^{-4} \text{ g/L}$	$1,932 \cdot 10^{-5} \text{ (g/L)}^2$	39,00 %
δ_{Rep}	0,0033 g/L	$1,089 \cdot 10^{-5} \text{ (g/L)}^2$	21,99 %
$u_c^2(ES) =$		$4,953 \cdot 10^{-5} \text{ (g/L)}^2$	100 %

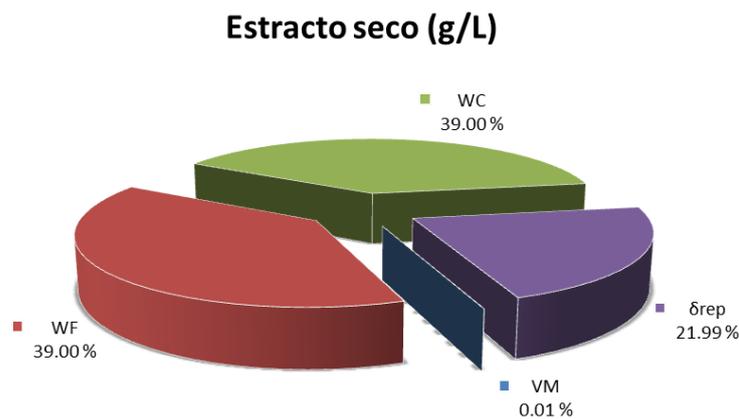


Figura 7.3 Representación gráfica de las contribuciones porcentuales de las magnitudes de entrada en la incertidumbre del extracto seco

Se observa que las magnitudes de entrada de W_F , W_C y δ_{rep} son los mayores contribuyentes a la incertidumbre del mensurando.

7.2. ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE PARA EL GRADO ALCOHÓLICO EN PISCO, MÉTODO DEL PICNÓMETRO

7.2.1 Paso 1.- Especificación del mensurando

El mensurando es el grado alcohólico del Pisco a 20 °C , GA , el método analítico empleado es la gravimetría y el procedimiento de medición esta descrito en la NTP 211.052:2013 (método del picnómetro). En la Figura 7.4 se muestra la secuencia del proceso de medición.

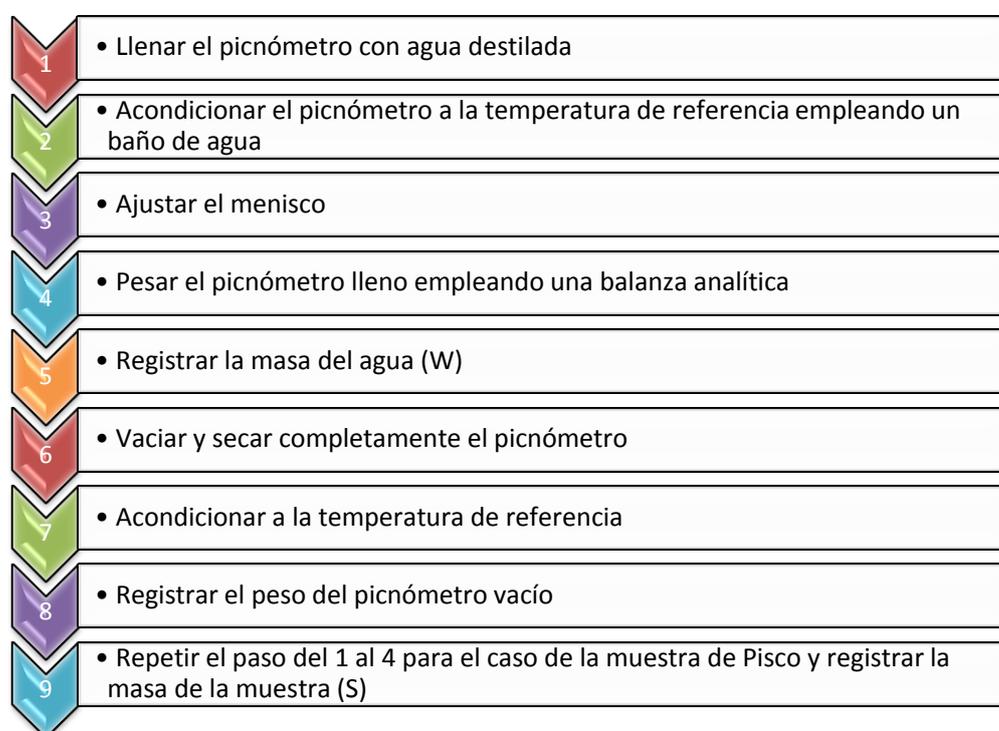


Figura 7.4 Etapas del proceso de medición del grado alcohólico en el Pisco

Cálculo

La expresión matemática para la determinación del grado alcohólico viene dada por:

$$GA = GA_{(G.E)} + \delta_{rep} + \delta I \quad [\% \text{ Alc. vol}] \quad (\text{EC 7.1})$$

donde:

$GA_{(G.E)}$: Función grado alcohólico por interpolación y su expresión matemática viene dada por:

$$GA_{(G.E)} = -95419,03 \cdot (G.E)^6 + 193536,36 \cdot (G.E)^5 - 174844,99 \cdot (G.E)^3 + 127584,83 \cdot (G.E) - 50871,01 \quad (EC 7.2)$$

Para todo $G.E \in [0,9107; 0,9639]$

Reemplazando EC 7.2 en EC 7.1 se tiene:

$$GA = -95419,03 \cdot (G.E)^6 + 193536,36 \cdot (G.E)^5 - 174844,99 \cdot (G.E)^3 + 127584,83 \cdot (G.E) - 50871,01 + \delta Rep + \delta [\% Alc. vol] \quad (EC 7.3)$$

La gravedad específica $G.E$ se expresa como:

$$G.E = \frac{P}{W} \quad (EC 7.4)$$

Reemplazando EC 7.4 en EC 7.3 se tiene el modelo matemático para la determinación del grado alcohólico de una muestra de Pisco:

$$GA = -95419,03 \cdot \left(\frac{P}{W}\right)^6 + 193536,36 \cdot \left(\frac{P}{W}\right)^5 - 174844,99 \cdot \left(\frac{P}{W}\right)^3 + 127584,83 \cdot \left(\frac{P}{W}\right) - 50871,01 + \delta Rep + \delta I \quad [\% Alc. vol]$$

Para todo $\frac{P}{W} \in [0,9107; 0,9639]$

Donde:

GA : grado alcohólico de la muestra a 20 °C [% Alc.vol]

P : masa de Pisco contenido en el picnómetro [g]

W : masa de agua contenido en el picnómetro [g]

δ_{rep} : corrección por repetibilidad [% Alc.vol]

δI : corrección por interpolación [% Alc.vol]

7.2.2. Paso 2.- Identificación de las fuentes de incertidumbre

Las fuentes de incertidumbre identificadas se agrupan por magnitud de entrada y se representan mediante el diagrama causa – efecto.

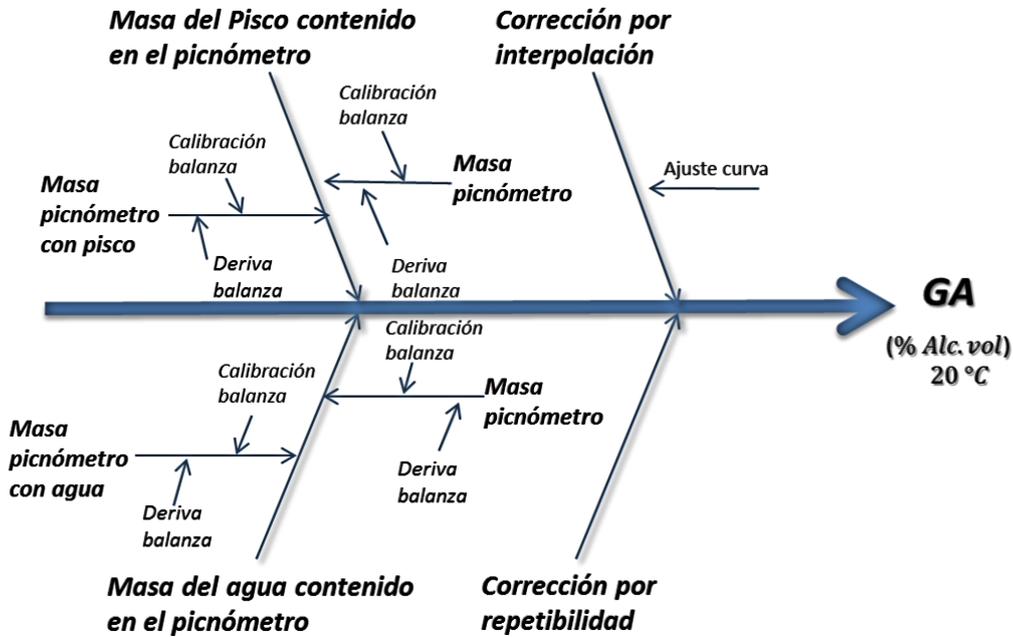


Figura 7.5 Diagrama causa – efecto de las fuentes de incertidumbre en el Grado Alcohólico

Tabla 7.7 Fuentes de incertidumbre agrupadas por magnitud de entrada

Nº	Magnitud de entrada	Fuentes de incertidumbre identificadas
1	Masa del Pisco contenido en el picnómetro	- Calibración de la balanza - Deriva de la balanza
2	Masa del agua contenido en el picnómetro	- Las mismas fuentes indicadas en N° 1
3	Corrección por interpolación	- Ajuste de la curva
4	Corrección por repetibilidad	- Repetibilidad de la medición

7.2.3. Paso 3.- Cuantificación de los componentes de la incertidumbre

A continuación se muestra las expresiones matemáticas para la cuantificación de las componentes de la incertidumbre, considerando a las magnitudes de entrada como no correlacionadas o con correlaciones no significativas:

Magnitud de entrada 1: Masa de Pisco contenido en el picnómetro, P

La masa de Pisco contenida en el picnómetro viene expresada por $P = mp - p$ [g] . Donde mp es la masa del picnómetro con muestra y p es la masa del picnómetro. Por consiguiente:

$$u(P) = \sqrt{u^2(mp_{cal}) + u^2(mp_{der}) + u^2(p_{cal}) + u^2(p_{der})} \text{ [g]}$$

donde:

- $u(P)$: incertidumbre estándar de la masa de Pisco contenido en el picnómetro [g]
- $u(mp_{cal})$: contribución a la $u(P)$ debido a la calibración de la balanza [g] . Se obtiene a partir del certificado de calibración de la balanza y la masa mp .
- $u(mp_{der})$: contribución a la $u(P)$ debido a la deriva de la balanza [g] . Se obtiene a partir de la máxima variación encontrada entre los datos históricos de diferentes certificados de calibración de la balanza (mínimo 3 certificados).
- $u(p_{cal})$: contribución a la $u(P)$ debido a la calibración de la balanza [g] . Se obtiene a partir del certificado de calibración de la balanza y la masa p .
- $u(p_{der})$: contribución a la $u(P)$ debido a la deriva de la balanza [g] . Se obtiene a partir de la máxima variación encontrada entre los datos históricos de diferentes certificados de calibración de la balanza (mínimo 3 certificados).

Magnitud de entrada 2: Masa de agua contenida en el picnómetro, W

La masa del picnómetro viene expresada por $W = wp - p$ [g] . Donde wp es la masa del picnómetro con agua y p es la masa del picnómetro. Por consiguiente:

$$u(W) = \sqrt{u^2(wp_{cal}) + u^2(wp_{der}) + u^2(p_{cal}) + u^2(p_{der})} \text{ [g]}$$

donde:

- $u(W)$: incertidumbre estándar de la masa de agua contenido en el picnómetro [g]
- $u(wp_{cal})$: contribución a la $u(W)$ debido a la calibración de la balanza [g] . Se obtiene a partir del certificado de calibración de la balanza y la masa wp

- $u(wp_der)$: contribución a la $u(W)$ debido a la deriva de la balanza [g] . Se obtiene a partir de la máxima variación encontrada entre los datos históricos de diferentes certificados de calibración de la balanza (mínimo 3 certificados).
- $u(p_cal)$: contribución a la $u(W)$ debido a la calibración de la balanza [g] . Se obtiene a partir del certificado de calibración de la balanza y la masa p
- $u(p_der)$: contribución a la $u(W)$ debido a la deriva de la balanza [g] . Se obtiene a partir de la máxima variación encontrada entre los datos históricos de diferentes certificados de calibración de la balanza (mínimo 3 certificados).

Magnitud de entrada 3: Corrección por interpolación, δI

$$u(\delta I) = \frac{\Delta D}{\sqrt{12}} \quad [\% \text{ Alc. vol}]$$

donde:

- $u(\delta I)$: incertidumbre estándar debido a la corrección por interpolación [% Alc. vol]
- ΔD : máxima variación encontrada entre el valor de grado alcohólico de tabla y el valor del grado alcohólico obtenido de la función $GA_{(G.E)}$, en el rango [0,9107 ; 0,9639] [% Alc. vol] .

Magnitud de entrada 4: Corrección por repetibilidad, δ_{rep}

$$u(\delta_{rep}) = \frac{s_{rep}}{\sqrt{n}} \quad [\% \text{ Alc. vol}]$$

donde:

- $u(\delta_{rep})$: Incertidumbre estándar debida a la corrección por repetibilidad [% Alc.vol]
- s_{rep} : Desviación estándar de n réplicas de grado alcohólico obtenidas en condiciones de repetibilidad [% Alc.vol]
- n : Número de réplicas

7.2.4. Paso 4.- Cálculo de la incertidumbre estándar combinada

A continuación se describe la expresión matemática para la incertidumbre combinada:

$$u_c(GA) = \sqrt{(u(P) \cdot c_P)^2 + (u(W) \cdot c_W)^2 + (u(\delta_{rep}) \cdot c_{\delta_{rep}})^2 + (u(\delta I) \cdot c_{\delta I})^2} \quad [\% \text{ Alc. vol}]$$

Donde:

- $u_c(GA)$: Incertidumbre estándar combinada del grado alcohólico [% Alc.vol]
- $u(P), u(W), u(\delta_{rep}), u(\delta I)$: incertidumbres estándares de las cuatro magnitudes de entrada.
- $c_P, c_W, c_{\delta_{rep}}, c_{\delta I}$: coeficientes de sensibilidad de las cuatro magnitudes de entrada.

Tabla 7.8 Cálculo de los coeficientes de sensibilidad para G.A

Coeficiente de sensibilidad	Cálculo de coeficiente de sensibilidad	Unidad de medida
c_P	$-572514,18 \cdot \left(\frac{p^5}{w^6}\right) + 967681,80 \cdot \left(\frac{p^4}{w^5}\right) - 524534,97 \cdot \left(\frac{p^2}{w^3}\right) + 127584,83 \cdot \left(\frac{1}{w}\right)$	% Alc.vol · g ⁻¹
c_W	$572514,18 \cdot \left(\frac{p^6}{w^7}\right) - 967681,80 \cdot \left(\frac{p^5}{w^6}\right) + 524534,97 \cdot \left(\frac{p^3}{w^4}\right) - 127584,83 \cdot \left(\frac{p}{w^2}\right)$	% Alc.vol · g ⁻¹
$c_{\delta_{Rep}}$	1	% Alc.vol
$c_{\delta I}$	1	% Alc.vol

7.2.5. Paso 5.- Cálculo de la incertidumbre expandida

La incertidumbre expandida $U(GA)$ se obtiene multiplicando la incertidumbre estándar combinada del grado alcohólico $u_c(GA)$ por un factor de cobertura de $k=2$ para un nivel de confianza de aproximadamente 95 % .

$$U(G.A) = 2 \cdot u_c(GA) \quad [\% \text{ Alc. vol}]$$

7.2.6. Ejemplo de estimación de la incertidumbre de medición del grado alcohólico en una muestra de Pisco.

Para determinar el grado alcohólico de una muestra de Pisco se siguió el procedimiento descrito en la NTP 211.052:2013 . El modelo matemático del mensurando viene expresado por:

$$GA = -95419,03 \cdot \left(\frac{P}{W}\right)^6 + 193536,36 \cdot \left(\frac{P}{W}\right)^5 - 174844,99 \cdot \left(\frac{P}{W}\right)^3 + 127584,83 \cdot \left(\frac{P}{W}\right) - 50871,01 + \delta_{rep} + \delta I \quad [\% \text{ Alc. vol}]$$

En el modelo matemático se identifican cuatro componentes de incertidumbre P , W , δ_{rep} y δI . Debido a que δ_{rep} y δI no contribuyen al valor de GA sino solo a la incertidumbre, los mejores estimados de δ_{rep} y δI pueden considerarse como 0 % Alc.vol .

❖ Datos de la medición del grado alcohólico

Para la medición de las masas se empleó una balanza analítica calibrada con resolución 0,0001 g . La balanza tiene una deriva de 0,0003 g y las masas registradas son $p = 47,1164$ g ; $mp = 141,6326$ g y $wp = 146,8708$ g .

Tabla 7.9 Información del certificado de calibración de la balanza

	Valores
Lectura corregida [g]	$R - 0,000001233 \cdot R$
Incertidumbre expandida [g]	$2 \cdot \sqrt{35 \cdot 10^{-10} + 85,57 \cdot 10^{-14} \cdot R^2}$

R: Indicación de la balanza [g]

La máxima diferencia encontrada entre el valor de grado alcohólico de tabla y el valor del grado alcohólico obtenido de la función $GA_{(G,E)}$, en el rango [0,9107 ; 0,9639] es de 0,07 % Alc.vol .

Para determinar la repetibilidad del proceso de medición, se realizó 3 mediciones independientes en condiciones de repetibilidad, obteniéndose la siguiente desviación estándar de 0,1 % Alc.vol .

❖ Cálculo de la incertidumbre estándar de la masa de Pisco contenida en el picnómetro

La incertidumbre estándar de P viene expresada por:

$$u(P) = \sqrt{u^2(mp_cal) + u^2(mp_der) + u^2(p_cal) + u^2(p_der)} \quad [g]$$

Donde:

- $u(mp_cal) = \sqrt{35 \cdot 10^{-10} \text{ g}^2 + 85,57 \cdot 10^{-14} \cdot R^2}$ y el valor de R es $mp = 141,6326 \text{ g}$. Entonces $u(mp_cal) = 14,3754 \cdot 10^{-5} \text{ g}$
- $u(mp_der) = D/\sqrt{12}$ (que asume una distribución rectangular) y el valor de la deriva de la balanza es $D = 0,0003 \text{ g}$. Entonces $u(mp_der) = 8,6603 \cdot 10^{-5} \text{ g}$
- $u(p_cal) = \sqrt{35 \cdot 10^{-10} \text{ g}^2 + 85,57 \cdot 10^{-14} \cdot R^2}$ y el valor de R es $p = 47,1164 \text{ g}$. Entonces $u(p_cal) = 7,3482 \cdot 10^{-5} \text{ g}$
- $u(p_der) = D/\sqrt{12}$ (que asume una distribución rectangular) y el valor de la deriva de la balanza es $D = 0,0003 \text{ g}$. Entonces $u(p_der) = 8,6603 \cdot 10^{-5} \text{ g}$

Así entonces se tiene:

$$u(P) = \sqrt{(14,3754 \cdot 10^{-5})^2 + (8,6603 \cdot 10^{-5})^2 + (7,3482 \cdot 10^{-5})^2 + (8,6603 \cdot 10^{-5})^2}$$

$$u(P) = 20,264 \cdot 10^{-5} \text{ g}$$

❖ Cálculo de la incertidumbre estándar de la masa de agua contenida en el picnómetro, W

La incertidumbre estándar de W viene expresada por:

$$u(W) = \sqrt{u^2(wp_cal) + u^2(wp_der) + u^2(p_cal) + u^2(p_der)}$$

Donde:

- $u(wp_cal) = \sqrt{35 \cdot 10^{-10} \text{ g}^2 + 85,57 \cdot 10^{-14} \cdot R^2}$ y el valor de R es $wp = 146,8708 \text{ g}$. Entonces $u(wp_cal) = 14,8183 \cdot 10^{-5} \text{ g}$
- $u(wp_der) = D/\sqrt{12}$ (que asume una distribución rectangular) y el valor de la deriva de la balanza es $D = 0,0003 \text{ g}$. Entonces $u(wp_der) = 8,6603 \cdot 10^{-5} \text{ g}$
- $u(p_cal) = \sqrt{35 \cdot 10^{-10} \text{ g}^2 + 85,57 \cdot 10^{-14} \cdot R^2}$ y el valor de R es $p = 47,1164 \text{ g}$. Entonces $u(p_cal) = 7,3482 \cdot 10^{-5} \text{ g}$
- $u(p_der) = D/\sqrt{12}$ (que asume una distribución rectangular) y el valor de la deriva de la balanza es $D = 0,0003 \text{ g}$. Entonces $u(p_der) = 8,6603 \cdot 10^{-5} \text{ g}$

Así entonces se tiene:

$$u(W) = \sqrt{(14,8183 \cdot 10^{-5})^2 + (8,6603 \cdot 10^{-5})^2 + (7,3482 \cdot 10^{-5})^2 + (8,6603 \cdot 10^{-5})^2}$$
$$u(W) = 20,581 \cdot 10^{-5} \text{ g}$$

❖ Cálculo de la incertidumbre estándar debido a la corrección por interpolación, δI

La incertidumbre estándar de δI viene expresada por:

$$u(\delta I) = \frac{\Delta D}{\sqrt{12}} \quad [\% \text{ Alc. vol}]$$

De acuerdo a los datos de medición, la máxima diferencia encontrada entre el valor de grado alcohólico de tabla y el valor del grado alcohólico obtenido de la función $GA_{(G,E)}$, en el rango $[0,9107 ; 0,9639]$ fue $0,07 \text{ \% Alc.vol}$. Así entonces se tiene:

$$u(\delta I) = \frac{0,07}{\sqrt{12}} = 0,02021 \text{ \% Alc. vol}$$

❖ Cálculo de la incertidumbre estándar debido a la corrección por repetibilidad, δ_{rep}

La incertidumbre estándar de δ_{rep} viene expresada por:

$$u(\delta_{rep}) = \frac{S_{rep}}{\sqrt{n}}$$

De acuerdo a los datos de medición, la desviación estándar obtenida al determinar la repetibilidad del proceso mediante tres mediciones independientes en condiciones de repetibilidad fue de 0,1 % Alc.vol . Así entonces se tiene:

$$u(\delta_{rep}) = \frac{0,1}{\sqrt{3}} = 0,05774 \text{ \% Alc.vol}$$

❖ Cálculo de la incertidumbre estándar combinada, $u_c(GA)$

La expresión matemática para la incertidumbre estándar combinada viene expresada por:

$$u_c(GA) = \sqrt{(u(P) \cdot c_P)^2 + (u(W) \cdot c_W)^2 + (u(\delta_{rep}) \cdot c_{\delta_{rep}})^2 + (u(\delta I) \cdot c_{\delta I})^2} \quad [\% \text{Alc.vol}]$$

Los valores de incertidumbres estándar y los valores de los coeficientes de sensibilidad son organizados en una tabla de presupuesto de incertidumbre

Tabla 7.10 Presupuesto de incertidumbre del GA

Magnitud de entrada	Valor estimado	Incertidumbre estándar	Distribución de probabilidad	Coficiente de sensibilidad	Contribución a la incertidumbre
X_i	x_i	$u(x_i)$		c_i	$u(x_i) \cdot c_i$
P	94,5161 g	$20,264 \cdot 10^{-5}$ g	normal	-6,0441 % Alc.vol/g	$12,25 \cdot 10^{-4}$ % Alc.vol
W	99,7543 g	$20,581 \cdot 10^{-5}$ g	normal	5,7267 % Alc.vol/g	$11,79 \cdot 10^{-4}$ % Alc.vol
δI	0 % Alc.vol	0,02021 % Alc.vol	rectangular	1	$2,021 \cdot 10^{-2}$ % Alc.vol
δ_{rep}	0 % Alc.vol	0,05774 % Alc.vol	normal	1	$5,774 \cdot 10^{-2}$ % Alc.vol
				$u_c(GA) =$	0,061 % Alc.vol

❖ Cálculo de la incertidumbre expandida, $U(GA)$

$$U(GA) = 2 \cdot u_c(GA)$$

$$U(GA) = 2 \cdot 0,06120 = 0,1224 \text{ \% Alc.vol}$$

❖ Resultado de la medición

Reemplazando los datos en el modelo matemático de la determinación del grado alcohólico, se tiene:

$$GA = -95419,03 \cdot \left(\frac{P}{W}\right)^6 + 193536,36 \cdot \left(\frac{P}{W}\right)^5 - 174844,99 \cdot \left(\frac{P}{W}\right)^3 + 127584,83 \cdot \left(\frac{P}{W}\right) - 50871,01 + \delta Rep + \delta I$$

Los valores de P y W se determinan empleando las masas corridas de p , mp y wp aplicando la ecuación de lectura corregida dada en el certificado de calibración de la balanza.

- $P = mp - p \rightarrow P = 141,6324 \text{ g} - 47,1163 \text{ g} = 94,5161 \text{ g}$
- $W = wp - p \rightarrow W = 146,8706 \text{ g} - 47,1163 \text{ g} = 99,7543 \text{ g}$

Por tanto:

$$GA = -95419,03 \cdot \left(\frac{94,5161}{99,7543}\right)^6 + 193536,36 \cdot \left(\frac{94,5161}{99,7543}\right)^5 - 174844,99 \cdot \left(\frac{94,5161}{99,7543}\right)^3 + 127584,83 \cdot \left(\frac{94,5161}{99,7543}\right) - 50871,01 + 0 + 0 \quad [\% \text{ Alc. vol}]$$

$$GA = 41,3881 \% \text{ Alc. vol}$$

Por lo tanto el grado alcohólico de la muestra de Pisco es:

$$GA = (41,39 \pm 0,12) \% \text{ Alc. vol}$$

($k=2$, para un nivel de confianza de aproximadamente 95 %)

❖ Evaluación de la contribución porcentual de las magnitudes de entrada

La expresión matemática para calcular la contribución porcentual viene dada por:

$$\text{contribución_porcentual} = \frac{u_i^2(GA)}{u_c^2(GA)} \times 100 \quad [\%]$$

Donde $u_i^2(GA) = (u(x_i) \cdot c_i)^2$ y $u_c^2(GA)$ es la varianza de la incertidumbre estándar combinada de GA .

Tabla 7.11 Contribución porcentual de los componentes de la incertidumbre

Magnitud de entrada X_i	Contribución a la incertidumbre $u_i(GA) = u(x_i) \cdot c_i$	$(u(x_i) \cdot c_i)^2$	Contribución porcentual
P	$12,25 \cdot 10^{-4}$ % Alc.vol	$15,01 \cdot 10^{-7}$ (% Alc.vol) ²	0,040 %
W	$11,79 \cdot 10^{-4}$ % Alc.vol	$13,90 \cdot 10^{-7}$ (% Alc.vol) ²	0,037 %
δI	$2,021 \cdot 10^{-2}$ % Alc.vol	$4,08 \cdot 10^{-4}$ (% Alc.vol) ²	10,906 %
δrep	$5,774 \cdot 10^{-2}$ % Alc.vol	$3,33 \cdot 10^{-3}$ (% Alc.vol) ²	89,017 %
$u_c^2(ES) =$		$3,75 \cdot 10^{-3}$ (% Alc.vol) ²	100 %

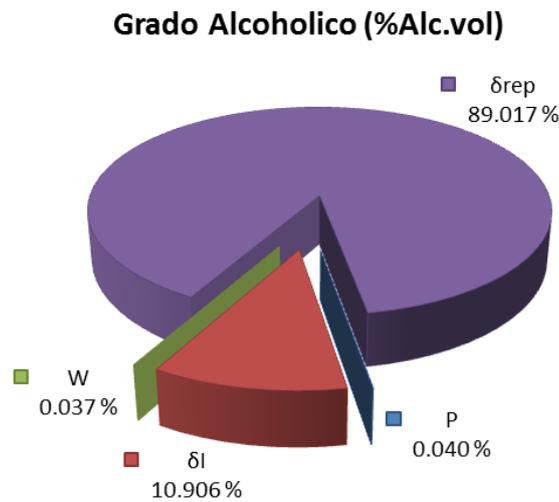


Figura 7.6 Representación gráfica de las contribuciones porcentuales de las magnitudes de entrada en la incertidumbre del grado alcohólico

7.3. ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE PARA LA CONCENTRACIÓN DE METANOL EN EL PISCO POR GC-FID

7.3.1 Paso 1.- Especificación del mensurando

El mensurando es la concentración del metanol en el Pisco $C_{metanol}^M$ expresado en gramos de metanol por hectolitro de alcohol anhidro. El método de cuantificación es por factor de respuesta, la técnica de medición es la cromatografía de gases con detector de ionización de flama (GC-FID) y el procedimiento de medición esta descrito en la NTP 211.035:2015. En la Figura 7.7 se muestra la secuencia del proceso de medición.

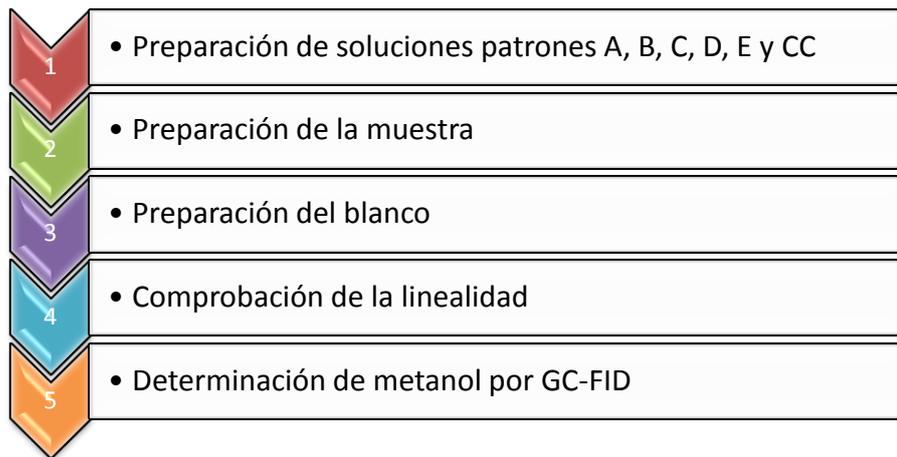


Figura 7.7 Etapas del proceso de determinación del metanol en Pisco.

Cálculos

Preparación gravimétrica de la solución patrón A

La expresión matemática para la concentración de metanol en la solución patrón A viene dada por:

$$C_{metanol}^A = \frac{m_{metanol}^A \cdot P_{metanol}}{m^A} \quad [\text{g/g}]$$

Donde:

- $C_{metanol}^A$: concentración del metanol en la solución patrón A expresada en gramo por gramo [g/g]
- $m_{metanol}^A$: masa de metanol en la solución patrón A expresada en gramos [g]
- m^A : masa de la solución patrón A expresada en gramos [g]
- P_{met} : pureza del metanol

Además $m_{metanol}^A$ y m^A se obtiene por diferencia de masas.

$$m_{metanol}^A = m_2^A - m_1^A \quad [\text{g}]$$

$$m^A = m_4^A - m_3^A \quad [\text{g}]$$

donde:

- m_2^A : Indicación de la balanza en la preparación de la solución patrón A después de agregar el metanol expresada en gramos [g]
- m_1^A : Indicación de la balanza en la preparación de la solución A antes de agregar el metanol expresada en gramos [g]
- m_4^A : Indicación de la balanza al finalizar la preparación de la solución patrón A expresada en gramos [g]
- m_3^A : masa del recipiente empleado en la preparación de la solución patrón A expresada en gramos [g]

Finalmente la concentración de metanol en la solución patrón A se expresa:

$$C_{metanol}^A = \frac{(m_2^A - m_1^A) \cdot P_{met}}{(m_4^A - m_3^A)} \quad [\text{g/g}]$$

Preparación gravimétrica de la solución patrón B

La expresión matemática para la concentración de metanol en la solución patrón B viene dada por:

$$C_{PI}^B = \frac{m_{PI}^B \cdot P_{PI}}{m_f^B} \quad [\text{g/g}]$$

Donde:

- C_{PI}^B : concentración del patrón interno en la solución patrón B expresada en gramo por gramo [g/g]
- m_{PI}^B : masa del patrón interno en la solución patrón B expresada en gramos [g]
- m^B : masa de la solución patrón B expresada en gramos [g]
- P_{PI} : pureza del patrón interno

Además m_{PI}^B y m^B se obtiene por diferencia de masas.

$$m_{PI}^B = m_2^B - m_1^B \quad [\text{g}]$$

$$m^B = m_4^B - m_3^B \quad [\text{g}]$$

- m_2^B : Indicación de la balanza en la preparación de la solución patrón B después de agregar el patrón interno expresada en gramos [g]
- m_1^B : Indicación de la balanza en la preparación de la solución A antes de agregar el patrón interno expresada en gramos [g]
- m_4^B : Indicación de la balanza al finalizar la preparación de la solución patrón B expresada en gramos [g]
- m_3^B : masa del recipiente empleado en la preparación de la solución patrón B expresada en gramos [g]

Finalmente la concentración de metanol en la solución patrón A se expresa:

$$C_{PI}^B = \frac{(m_2^B - m_1^B) \cdot P_{PI}}{(m_4^B - m_3^B)} \quad [\text{g/g}]$$

Preparación gravimétrica de la solución patrón C

La expresión matemática para la concentración de metanol en la solución patrón C viene dada por:

$$C_{metanol}^C = \frac{m^{A/C}}{m^C} \cdot C_{metanol}^A \quad [\text{g/g}]$$

Donde:

- $C_{metanol}^C$: concentración del metanol en la solución patrón C expresada en gramo por gramo [g/g]
- $C_{metanol}^A$: concentración del metanol en la solución patrón A expresada en gramo por gramo [g/g]
- $m^{A/C}$: masa de la solución patrón A agregada a la solución patrón C expresada en gramos [g]
- m^C : masa de la solución patrón C expresada en gramos [g]

Además $m^{A/C}$ y m^C se obtiene por diferencia de masas.

$$m^{A/C} = m_2^{A/C} - m_1^C \quad [\text{g}]$$

$$m^C = m_4^C - m_3^C \quad [\text{g}]$$

- $m_2^{A/C}$: Indicación de la balanza en la preparación de la solución patrón C después de agregar la solución patrón A expresada en gramos [g]
- m_1^C : Indicación de la balanza en la preparación de la solución patrón C antes de agregar la solución patrón A expresada en gramos [g]
- m_4^C : Indicación de la balanza al finalizar la preparación de la solución patrón C expresada en gramos [g]
- m_3^C : masa del recipiente empleado en la preparación de la solución patrón C expresada en gramos [g]

Finalmente la concentración de metanol en la solución patrón C e incertidumbre se expresa como:

$$C_{\text{metanol}}^C = \frac{(m_2^{A/C} - m_1^C) \cdot (m_2^A - m_1^A) \cdot P_{\text{met}}}{(m_4^C - m_3^C) \cdot (m_4^A - m_3^A)} \quad [\text{g/g}]$$

$$\begin{aligned}
 u(C_{\text{metanol}}^C) = & \left[(u_{\text{cal},m_2^{A/C}}^2 + u_{\text{cal},m_1^C}^2 + 2 \cdot u_{\text{der}}^2) \cdot \left(\frac{(m_2^A - m_1^A) \cdot P_{\text{met}}}{(m_4^C - m_3^C) \cdot (m_4^A - m_3^A)} \right)^2 \right. \\
 & + (u_{\text{cal},m_2^A}^2 + u_{\text{cal},m_1^A}^2 + 2 \cdot u_{\text{der}}^2) \cdot \left(\frac{(m_2^{A/C} - m_1^C) \cdot P_{\text{met}}}{(m_4^C - m_3^C) \cdot (m_4^A - m_3^A)} \right)^2 \\
 & + (u_{\text{cal},m_4^C}^2 + u_{\text{cal},m_3^C}^2 + 2 \cdot u_{\text{der}}^2) \cdot \left(\frac{-(m_2^{A/C} - m_1^C) \cdot (m_2^A - m_1^A) \cdot P_{\text{met}}}{(m_4^C - m_3^C)^2 \cdot (m_4^A - m_3^A)} \right)^2 \\
 & + (u_{\text{cal},m_4^A}^2 + u_{\text{cal},m_3^A}^2 + 2 \cdot u_{\text{der}}^2) \cdot \left(\frac{-(m_2^{A/C} - m_1^C) \cdot (m_2^A - m_1^A) \cdot P_{\text{met}}}{(m_4^C - m_3^C) \cdot (m_4^A - m_3^A)^2} \right)^2 \\
 & \left. + (u^2(P_{\text{met}})) \cdot \left(\frac{(m_2^{A/C} - m_1^C) \cdot (m_2^A - m_1^A)}{(m_4^C - m_3^C) \cdot (m_4^A - m_3^A)} \right)^2 \right]^{1/2}
 \end{aligned}$$

- $u_{cal,m_2^{A/C}}$: incertidumbre de la masa $m_2^{A/C}$ debida a la calibración de la balanza.
- u_{cal,m_1^C} : incertidumbre de la masa m_1^C debida a la calibración de la balanza.
- u_{cal,m_2^A} : incertidumbre de la masa m_2^A debida a la calibración de la balanza.
- u_{cal,m_1^A} : incertidumbre de la masa m_1^A debida a la calibración de la balanza
- u_{cal,m_4^C} : incertidumbre de la masa m_4^C debida a la calibración de la balanza
- u_{cal,m_3^C} : incertidumbre de la masa m_3^C debida a la calibración de la balanza
- u_{cal,m_4^A} : incertidumbre de la masa m_4^A debida a la calibración de la balanza
- u_{cal,m_3^A} : incertidumbre de la masa m_3^A debida a la calibración de la balanza
- u_{der} : incertidumbre de la deriva de la balanza empleada
- $u(P_{met})$: incertidumbre de la pureza del metanol

De forma análoga se obtiene la expresión matemática para la concentración del patrón interno en la solución patrón C e incertidumbre:

$$C_{PI}^C = \frac{(m_2^{B/C} - m_2^{A/C}) \cdot (m_2^B - m_1^B) \cdot P_{PI}}{(m_4^C - m_3^C) \cdot (m_4^B - m_3^B)} \quad [\text{g/g}]$$

$$u(C_{PI}^C) = \left[(u_{cal,m_2^{B/C}}^2 + u_{cal,m_1^{A/C}}^2 + 2 \cdot u_{der}^2) \cdot \left(\frac{(m_2^B - m_1^B) \cdot P_{PI}}{(m_4^C - m_3^C) \cdot (m_4^B - m_3^B)} \right)^2 \right. \\ + (u_{cal,m_2^B}^2 + u_{cal,m_1^B}^2 + 2 \cdot u_{der}^2) \cdot \left(\frac{(m_2^{B/C} - m_2^{A/C}) \cdot P_{PI}}{(m_4^C - m_3^C) \cdot (m_4^B - m_3^B)} \right)^2 \\ + (u_{cal,m_4^C}^2 + u_{cal,m_3^C}^2 + 2 \cdot u_{der}^2) \cdot \left(\frac{-(m_2^{B/C} - m_2^{A/C}) \cdot (m_2^B - m_1^B) \cdot P_{PI}}{(m_4^C - m_3^C)^2 \cdot (m_4^B - m_3^B)} \right)^2 \\ + (u_{cal,m_4^B}^2 + u_{cal,m_3^B}^2 + 2 \cdot u_{der}^2) \cdot \left(\frac{-(m_2^{B/C} - m_2^{A/C}) \cdot (m_2^B - m_1^B) \cdot P_{PI}}{(m_4^C - m_3^C) \cdot (m_4^B - m_3^B)^2} \right)^2 \\ \left. + (u^2(P_{PI})) \cdot \left(\frac{(m_2^{B/C} - m_2^{A/C}) \cdot (m_2^B - m_1^B)}{(m_4^C - m_3^C) \cdot (m_4^B - m_3^B)} \right)^2 \right]^{1/2}$$

Donde:

- $m_2^{B/C}$: Indicación de la balanza en la preparación de la solución patrón C después de agregar la solución patrón B expresada en gramos [g]
- $u_{cal,m_2^{B/C}}$: incertidumbre de la masa $m_2^{B/C}$ debida a la calibración de la balanza
- $u_{cal,m_2^{A/C}}$: incertidumbre de la masa $m_2^{A/C}$ debida a la calibración de la balanza
- u_{cal,m_2^B} : incertidumbre de la masa m_2^B debida a la calibración de la balanza
- u_{cal,m_1^B} : incertidumbre de la masa m_1^B debida a la calibración de la balanza
- u_{cal,m_4^C} : incertidumbre de la masa m_4^C debida a la calibración de la balanza
- u_{cal,m_3^C} : incertidumbre de la masa m_3^C debida a la calibración de la balanza
- u_{cal,m_4^B} : incertidumbre de la masa m_4^B debida a la calibración de la balanza
- u_{cal,m_3^B} : incertidumbre de la masa m_3^B debida a la calibración de la balanza
- u_{der} : incertidumbre de la deriva de la balanza empleada
- $u(P_{PI})$: incertidumbre de la pureza del metanol

Preparación gravimétrica de la solución patrón E

La expresión matemática para la concentración del patrón interno en la solución patrón E viene dada por:

$$C_{PI}^E = \frac{m^{B/E}}{m^E} \cdot C_{PI}^B \quad [\text{g/g}]$$

Donde:

- C_{PI}^E : concentración del patrón interno en la solución patrón E expresada en gramo por gramo [g/g]
- C_{PI}^B : concentración del patrón interno en la solución patrón B expresada en gramo por gramo [g/g]
- $m^{B/E}$: masa de la solución patrón B agregada a la solución patrón E expresada en gramos [g]
- m^E : masa de la solución patrón E expresada en gramos [g]

Además $m^{B/E}$ y m^E se obtiene por diferencia de masas.

$$m^{B/E} = m_2^{B/E} - m_1^E \quad [\text{g}]$$

$$m^E = m_4^E - m_3^E \quad [\text{g}]$$

donde:

- $m_2^{B/E}$: Indicación de la balanza en la preparación de la solución patrón E después de agregar la solución patrón B expresada en gramos [g]
- m_1^E : Indicación de la balanza en la preparación de la solución patrón E antes de agregar la solución patrón B expresada en gramos [g]
- m_4^E : Indicación de la balanza al finalizar la preparación de la solución patrón E expresada en gramos [g]
- m_3^E : masa del recipiente empleado en la preparación de la solución patrón E expresada en gramos [g]

Finalmente la concentración del patrón interno en la solución patrón E e incertidumbre se expresa como:

$$C_{PI}^E = \frac{(m_2^{B/E} - m_1^E) \cdot (m_2^B - m_1^B) \cdot P_{PI}}{(m_4^E - m_3^E) \cdot (m_4^B - m_3^B)} \quad [\text{g/g}]$$

$$\begin{aligned}
u(C_{PI}^E) = & \left[(u_{cal,m_2^{B/E}}^2 + u_{cal,m_1^E}^2 + 2 \cdot u_{der}^2) \cdot \left(\frac{(m_2^B - m_1^B) \cdot P_{PI}}{(m_4^E - m_3^E) \cdot (m_4^B - m_3^B)} \right)^2 \right. \\
& + (u_{cal,m_2^B}^2 + u_{cal,m_1^B}^2 + 2 \cdot u_{der}^2) \cdot \left(\frac{(m_2^{B/E} - m_1^E) \cdot P_{PI}}{(m_4^E - m_3^E) \cdot (m_4^B - m_3^B)} \right)^2 \\
& + (u_{cal,m_4^E}^2 + u_{cal,m_3^E}^2 + 2 \cdot u_{der}^2) \cdot \left(\frac{-(m_2^{B/E} - m_1^E) \cdot (m_2^B - m_1^B) \cdot P_{PI}}{(m_4^E - m_3^E)^2 \cdot (m_4^B - m_3^B)} \right)^2 \\
& + (u_{cal,m_4^B}^2 + u_{cal,m_3^B}^2 + 2 \cdot u_{der}^2) \cdot \left(\frac{-(m_2^{B/E} - m_1^E) \cdot (m_2^B - m_1^B) \cdot P_{PI}}{(m_4^E - m_3^E) \cdot (m_4^B - m_3^B)^2} \right)^2 \\
& \left. + (u^2(P_{PI})) \cdot \left(\frac{(m_2^{B/E} - m_1^E) \cdot (m_2^B - m_1^B)}{(m_4^E - m_3^E) \cdot (m_4^B - m_3^B)} \right)^2 \right]^{1/2}
\end{aligned}$$

Donde:

- $m_2^{B/C}$: Indicación de la balanza en la preparación de la solución patrón C después de agregar la solución patrón B expresada en gramos [g]
- $u_{cal,m_2^{B/C}}$: incertidumbre de la masa $m_2^{B/C}$ debida a la calibración de la balanza
- $u_{cal,m_2^{A/C}}$: incertidumbre de la masa $m_2^{A/C}$ debida a la calibración de la balanza
- u_{cal,m_2^B} : incertidumbre de la masa m_2^B debida a la calibración de la balanza
- u_{cal,m_1^B} : incertidumbre de la masa m_1^B debida a la calibración de la balanza
- u_{cal,m_4^C} : incertidumbre de la masa m_4^C debida a la calibración de la balanza
- u_{cal,m_3^C} : incertidumbre de la masa m_3^C debida a la calibración de la balanza
- u_{cal,m_4^B} : incertidumbre de la masa m_4^B debida a la calibración de la balanza
- u_{cal,m_3^B} : incertidumbre de la masa m_3^B debida a la calibración de la balanza
- u_{der} : incertidumbre de la deriva de la balanza empleada
- $u(P_{PI})$: incertidumbre de la pureza del metanol

Preparación de la muestra

La expresión matemática para la masa de la muestra viene dada por:

$$m^M = m_2^M - m_1^M \quad [\text{g}]$$

La expresión matemática para la masa de solución patrón E agregada a la muestra viene dada por:

$$m_E^M = m_3^{E/M} - m_2^M \quad [\text{g}]$$

Donde:

- m_1^M : masa del recipiente empleado en la preparación de la muestra expresado en [g]
- m_2^M : indicación de la balanza luego de agregar la muestra al recipiente [g]
- $m_3^{E/M}$: indicación de la balanza luego de agregar la solución patrón E [g]

Concentración del metanol en la muestra

La expresión matemática para la determinación de la concentración de metanol en la muestra de pisco viene dada por:

$$C_{metanol}^M = x_{metanol}^M \cdot \rho \cdot \frac{10}{GA \cdot 1000} + \delta_{rep} \quad [\text{g/hL}]$$

donde:

- $C_{metanol}^M$: concentración de metanol en la muestra de Pisco expresada en gramos de metanol por hectolitro de alcohol anhidro [g/hL]
- $x_{metanol}^M$: concentración de metanol en la muestra de Pisco expresada en microgramos por gramo de muestra [$\mu\text{g/g}$]
- ρ : densidad de la muestra de Pisco expresada en kilogramos de alcohol por metro cubico de muestra [kg/m^3]
- GA : grado alcohólico de la muestra de Pisco expresado en porcentaje en volumen de alcohol [% Alc.vol]
- δ_{rep} : corrección por repetibilidad, expresada en gramos por hectolitro [g/hL]

Además, la expresión matemática para la $x_{metanol}^M$ viene dada por:

$$x_{metanol}^M = \left(\frac{A_{metanol}^M}{A_{PI}^M} \right) \cdot \frac{m_E^M}{m^M} \cdot C_{PI}^E \cdot FR + \delta_{Rec} \quad [\mu\text{g/g}]$$

O también,

$$x_{metanol}^M = (r_{areas}^M) \cdot \frac{m_E^M}{m^M} \cdot C_{PI}^E \cdot FR + \delta_{Rec} \quad [\mu\text{g/g}]$$

donde:

- FR : factor de respuesta
- $A_{metanol}^M$: área del pico del metanol en el cromatograma de la muestra expresado en picoamper por segundo [pA·s]
- A_{PI}^M : área del pico del patrón interno en el cromatograma de la muestra expresado en picoamper por segundo [pA·s]
- r_{areas}^M : relación de áreas de los picos de metanol y patrón interno en el cromatograma de la muestra
- m_E^M : masa de la solución patrón E agregada a la muestra expresada en gramos [g]
- m^M : masa de la muestra expresada en gramos [g]
- C_{PI}^E : concentración del patrón interno en la solución patrón E expresada en microgramos por gramo [$\mu\text{g/g}$]
- δ_{Rec} : corrección por recuperación del proceso expresada en microgramos por gramo [$\mu\text{g/g}$]

La expresión matemática para el FR

$$FR = \left(\frac{A_{PI}^C}{A_{metanol}^C} \right) \cdot \frac{C_{metanol}^C}{C_{PI}^C}$$

O también,

$$FR = (r_{areas}^C) \cdot \frac{C_{metanol}^C}{C_{PI}^C}$$

donde:

- A_{PI}^C : área del pico del patrón interno en el cromatograma de la solución patrón C expresado en picoamper por segundo [pA·s]
- $A_{metanol}^C$: área del pico del metanol en el cromatograma de la solución patrón C expresado en picoamper por segundo [pA·s]
- $r_{áreas}^C$: relación de áreas de los picos de metanol y patrón interno en el cromatograma de la solución patrón C
- $C_{metanol}^C$: concentración del metanol en solución patrón C expresada en microgramos de metanol por gramo de solución [µg/g]
- C_{PI}^C : concentración del patrón interno en la solución patrón C expresada en microgramos por gramo [µg/g]

7.3.2. Paso 2.- Identificación de las fuentes de incertidumbre

Las fuentes de incertidumbre identificadas se agrupan por magnitud de entrada y se representan mediante un diagrama causa – efecto.

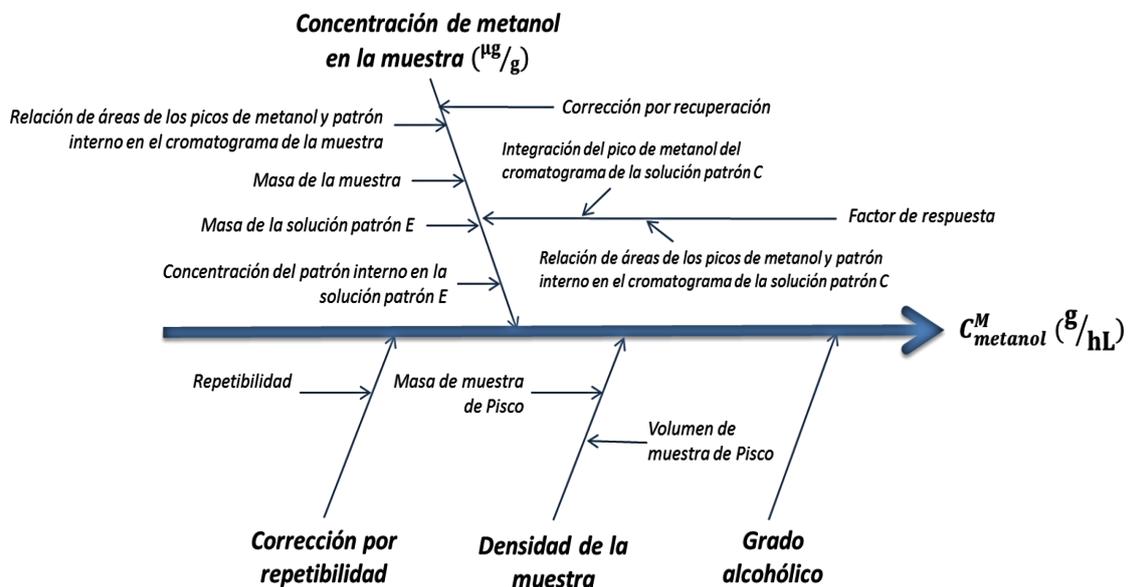


Figura 7.8 Diagrama causa – efecto de las fuentes de incertidumbre de la concentración de metanol en el Pisco

Tabla 7.13 Fuentes de incertidumbre agrupadas por magnitud de entrada

N°	Magnitud de entrada	Fuentes de incertidumbre identificadas
1	Concentración de metanol en la muestra expresado en microgramos de metanol por gramo de muestra	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Repetibilidad en la integración del area del pico del metanol y pico del patrón interno en el cromatograma de la muestra. ❖ Calibración y deriva de la balanza empleada en la medición de la masa de la solución patrón E agregada a la muestra ❖ Factor de respuesta <ul style="list-style-type: none"> - Repetibilidad en la integración del area del pico del metanol y pico del patrón interno en el cromatograma de la solución patrón C. - Calibración y deriva de la balanza empleada en la medición de las masas de la preparación gravimétrica de la solución patrón C ❖ Corrección por recuperación de la solución patrón de control de calidad
2	Grado alcohólico	❖ Para esta magnitud se cuenta con información (incertidumbre expandida de la medición y el factor de cobertura)
3	Densidad de muestra	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Calibración y deriva de la balanza empleada en la medición de la masa de muestra de pisco. ❖ Calibración y deriva del volumen de la pipeta empleada en la determinación de la densidad.
4	Corrección por repetibilidad	❖ Repetibilidad de la medición de la concentración de metanol en la muestra

7.3.3. Paso 3.- Cuantificación de los componentes de la incertidumbre

A continuación se muestra las expresiones matemáticas para la cuantificación de las componentes de la incertidumbre, considerando a las magnitudes de entrada como no correlacionadas o con correlaciones no significativas:

Magnitud de entrada 1: Concentración de metanol en la muestra de Pisco, $x_{metanol}^M$

La concentración del metanol en la solución viene expresada por

$$x_{metanol}^M = (r_{areas}^M) \cdot \frac{m_E^M}{m^M} \cdot C_{PI}^E \cdot FR + \delta_{Rec} \quad [\mu\text{g/g}]$$

Por lo que su incertidumbre se expresa como:

$$u(x_{metanol}^M) = \sqrt{u^2(r_{areas}^M) \cdot c^2(r_{areas}^M) + u^2(m_E^M) \cdot c^2(m_E^M) + u^2(m^M) \cdot c^2(m^M) + u^2(C_{PI}^E) \cdot c^2(C_{PI}^E) + u^2(FR) \cdot c^2(FR) + u^2(\delta_{Rec}) \cdot c^2(\delta_{Rec})}$$

donde:

$u(x_{metanol}^M)$: incertidumbre estándar de la concentración de metanol en la muestra de pisco [$\mu\text{g/g}$]

$u(r_{areas}^M)$: incertidumbre estándar de la relación de áreas de los picos de metanol y del patrón interno en el cromatograma de la muestra. Se obtiene a partir de la desviación estándar de n réplicas de r_{areas}^M en condiciones de repetibilidad (n inyecciones de la misma muestra). Es recomendable el uso de una muestra que contenga una baja concentración de metanol con el objetivo de tener una desviación estándar representativa del rango de medición (que contemple la mayor dispersión del rango de medición).

$$u(r_{areas}^M) = s/\sqrt{n}$$

Donde:

s : desviación estándar de n réplicas de r_{areas}^M

n : número de replicas

$c(r_{areas}^M)$: coeficiente de sensibilidad de r_{areas}^M . Se obtiene al derivar parcialmente $c_{metanol}^M$ respecto a r_{areas}^M [$\mu\text{g/g}$]

$u(m_E^M)$: incertidumbre estándar de la masa de la solución patrón E agregada a la muestra [g]. Se obtiene a partir de las incertidumbres de calibración y deriva de la balanza empleada en el proceso de pesaje.

$c(m_E^M)$: coeficiente de sensibilidad de m_E^M . Se obtiene al derivar parcialmente $c_{metanol}^M$ respecto a m_E^M [$\mu\text{g}/\text{g}^2$]

$u(m^M)$: incertidumbre estándar de la masa de la muestra de Pisco [g] . Se obtiene a partir de las incertidumbres de calibración y deriva de la balanza empleada en el proceso de pesaje.

$c(m^M)$: coeficiente de sensibilidad de m^M . Se obtiene al derivar parcialmente $c_{metanol}^M$ respecto a m^M [$\mu\text{g}/\text{g}^2$]

$u(C_{PI}^E)$: incertidumbre estándar de la concentración del patrón interno en la solución patrón E [$\mu\text{g}/\text{g}$]. Se obtiene a partir de las incertidumbres de calibración y deriva de la balanza empleada en el proceso de preparación gravimétrica de la solución patrón E

$c(C_{PI}^E)$: coeficiente de sensibilidad de C_{PI}^E . Se obtiene al derivar parcialmente $c_{metanol}^M$ respecto a C_{PI}^E

$u(FR)$: incertidumbre estándar del factor de respuesta FR .

El factor de respuesta viene expresado por:

$$FR = \left(\frac{A_{PI}^C}{A_{metanol}^C} \right) \cdot \frac{C_{metanol}^C}{C_{PI}^C}$$

o,

$$FR = (r_{areas}^C) \cdot \frac{C_{metanol}^C}{C_{PI}^C}$$

donde:

A_{PI}^C : área del pico del patrón interno en el cromatograma de la solución patrón C expresado en picoamper por segundo [pA·s]

$A_{metanol}^C$: área del pico del metanol en el cromatograma de la solución patrón C expresado en picoamper por segundo [pA·s]

r_{areas}^C : relación de áreas de los picos de metanol y patrón interno en el

cromatograma de la solución patrón C. Se obtiene a partir de la desviación estándar de n réplicas de r_{areas}^C en condiciones de repetibilidad (n inyecciones de la solución patrón C).

$C_{metanol}^C$: concentración del metanol en la solución patrón C expresada en microgramos por gramo [$\mu\text{g/g}$]. Se obtiene a partir de las incertidumbres de calibración y deriva de la balanza empleada en el proceso de preparación gravimétrica de la solución patrón C y la incertidumbre de la pureza del metanol.

C_{pI}^C : concentración del patrón interno en la solución patrón C expresada en microgramos por gramo [$\mu\text{g/g}$]. Se obtiene a partir de las incertidumbres de calibración y deriva de la balanza empleada en el proceso de preparación gravimétrica de la solución patrón C y la incertidumbre de la pureza del patrón interno.

$c(FR)$: coeficiente de sensibilidad del factor de respuesta FR . Se obtiene al derivar parcialmente $x_{metanol}^M$ respecto a FR [$\mu\text{g/g}$]

$u(\delta_{Rec})$: incertidumbre estándar de la corrección por recuperación de la solución patrón de control de calidad [$\mu\text{g/g}$] . Se obtiene a partir del máximo sesgo encontrado en la solución patrón de control de calidad.

$c(\delta_{Rec})$: coeficiente de sensibilidad de δ_{Rec} . Se obtiene al derivar parcialmente $x_{metanol}^M$ respecto a δ_{Rec} .

Magnitud de entrada 2: Grado alcohólico de la muestra de Pisco, GA

La expresión matemática para la estimación de la incertidumbre estándar del grado alcohólico se encuentra explicada en el numeral 7.2.4

Magnitud de entrada 3: Densidad de muestra, ρ

La densidad de la muestra viene expresada por $\rho = M^P / V^P$ [kg/m^3] . Donde M^P es la masa de pisco contenido en el picnómetro y V es el volumen del picnómetro. Por consiguiente:

$$u(\rho) = \sqrt{u^2(M^P) \cdot c^2(M^P) + u^2(V^P) \cdot c^2(V^P)} \quad [\text{kg/m}^3]$$

donde:

$u(\rho)$: incertidumbre estándar de la densidad de la muestra de Pisco ρ [kg/m³]

$u(M^P)$: incertidumbre estándar de la masa de Pisco contenido en el picnómetro M^P [kg] . Se obtiene a partir de las incertidumbres de calibración y deriva de la balanza empleada en el proceso de pesaje.

$c(M^P)$: coeficiente de sensibilidad de M^P [m⁻³] . Se obtiene de la derivada parcial de ρ con respecto a M^P

$u(V^P)$: incertidumbre estándar del volumen que contiene el picnómetro V^P [m³] . Se obtiene a partir del certificado de calibración del picnómetro.

$c(V^P)$: coeficiente de sensibilidad de V^P [kg/m⁶] . Se obtiene de la derivada parcial de ρ con respecto a V^P

Magnitud de entrada 4: Corrección por repetibilidad, δ_{rep}

$$u(\delta_{rep}) = \frac{s_{rep}}{\sqrt{n}} \quad [\text{g/hL}]$$

donde:

$u(\delta_{rep})$: Incertidumbre por repetibilidad [g/hL]

s_{rep} : Desviación estándar de n réplicas obtenidas en condiciones de repetibilidad [g/hL]

n : Número de réplicas

7.3.4. Cálculo de la incertidumbre estándar combinada

A continuación se describe la expresión matemática para la incertidumbre combinada:

$$u_c(C_{metanol}^M) = \sqrt{\left(u(x_{metanol}^M) \cdot c_{x_{metanol}^M}\right)^2 + (u(\rho) \cdot c_\rho)^2 + (u(GA) \cdot c_{GA})^2 + \left(u(\delta_{rep}) \cdot c_{\delta_{rep}}\right)^2} \quad [\text{g/hL}]$$

Donde:

$u_c(C_{metanol}^M)$: Incertidumbre estándar combinada de la concentración de metanol en la muestra expresado en alcohol absoluto [g/hL]

$u_c(x_{metanol}^M), u(\rho), u(GA), u(\delta_{rep})$: incertidumbres estándar de las cuatro magnitudes de entrada.

$C_{x_{metanol}^M}, C_{\rho}, C_{GA}, C_{\delta_{rep}}$: coeficientes de sensibilidad de las cuatro magnitudes de entrada. Se determina a partir de las derivadas parciales de $C_{metanol}^M$ con respecto a $x_{metanol}^M$; ρ ; GA y δ_{rep} respectivamente.

7.3.5. Cálculo de la incertidumbre expandida

La incertidumbre expandida $U(C_{metanol}^M)$ se obtiene multiplicando la incertidumbre estándar combinada de la concentración de metanol $u_c(C_{metanol}^M)$ por un factor de cobertura de $k=2$ para un nivel de confianza de aproximadamente 95 % .

$$U_{C_{metanol}^M} = 2 \cdot u_c(C_{metanol}^M)$$

7.3.6. Ejemplo de estimación de la incertidumbre para la concentración de metanol en una muestra de Pisco.

Para determinar la concentración de metanol de una muestra de pisco se siguió el procedimiento descrito en la NTP 211.035:2015. El modelo matemático del mensurando viene expresado por:

$$C_{metanol}^M = x_{metanol}^M \cdot \rho \cdot \frac{10}{GA \cdot 1000} + \delta_{rep} \quad [\text{g/hL}]$$

En el modelo matemático se identifican cuatro componentes de incertidumbre $x_{metanol}^M$, ρ , GA y δ_{rep} . Debido a que δ_{rep} no contribuye al valor de $C_{metanol}^M$ sino solo a la incertidumbre, el mejor estimado de δ_{rep} puede considerarse como 0 g/hL .

❖ Datos de la medición de la concentración de metanol en una muestra de Pisco, $C_{metanol}^M$

Los reactivos empleados son de grado analítico. El certificado de análisis del metanol declara que su pureza es $P_{met} = 0,9995$; mientras que el certificado de análisis del reactivo de 3-pentanol (patrón interno) declara que su pureza es $P_{PI} = 0,9970$

Para las mediciones de masas (preparación gravimétrica de las soluciones patrón y preparación de la muestra) se empleó una balanza analítica calibrada con resolución 0,0001 g . La deriva la balanza es de 0,0003 g .

Tabla 7.14 Información del certificado de calibración de la balanza

	Valores
Lectura corregida [g]	$R - 0,000001233 \cdot R$
Incertidumbre expandida [g]	$2 \cdot \sqrt{0,000000003500 + 0,000000000008557 \cdot R^2}$

R: Indicación de la balanza [g]

Datos de la preparación de la solución patrón A:

- Masa del recipiente, $m_3^A = 82,5040$ g
- Indicación de la balanza antes de agregar el metanol, $m_1^A = 145,5689$ g
- Indicación de la balanza después de agregar el metanol, $m_2^A = 147,8445$ g
- Indicación de la balanza al finalizar la preparación, $m_4^A = 166,4409$ g
- Pureza del metanol, $P_{met} = 0,9995$

Datos de la preparación de la solución patrón B

- Masa del recipiente, $m_3^B = 82,3853$ g
- Indicación de la balanza antes de agregar el patrón interno, $m_1^B = 149,4587$ g
- Indicación de la balanza después de agregar el patrón interno, $m_2^B = 151,8898$ g
- Indicación de la balanza al finalizar la preparación, $m_4^B = 173,6934$ g
- Pureza del estándar interno, $P_{EI} = 0,9970$

Datos de la preparación de la solución patrón C:

- Masa del recipiente, $m_3^C = 81,5845$ g
- Indicación de la balanza antes de agregar la solución patrón A, $m_1^C = 140,5689$ g

- Indicación de la balanza después de agregar la solución patrón A, $m_2^{A/C} = 141,4654$ g
- Indicación de la balanza después de agregar la solución patrón B, $m_2^{B/C} = 142,4150$ g
- Indicación de la balanza al finalizar la preparación, $m_4^C = 175,8046$ g

Datos de la preparación de la solución patrón E:

- Masa del recipiente, $m_3^E = 82,6166$ g
- Indicación de la balanza antes de agregar la solución patrón B, $m_1^E = 143,5687$ g
- Indicación de la balanza después de agregar la solución patrón B, $m_2^{B/E} = 152,8556$ g
- Indicación de la balanza al finalizar la preparación, $m_4^E = 177,3296$ g

Datos de la preparación de la muestra:

- Masa del recipiente, $m_1^M = 6,7054$ g
- Indicación de la balanza después de agregar la muestra, $m_2^M = 15,2304$ g
- Indicación de la balanza después de agregar la solución patrón E, $m_3^{E/M} = 16,1780$ g

Datos cromatográficos de la muestra:

- $A_{\text{metanol}}^M = 5,3180$ [pA · s]
- $A_{\text{PI}}^M = 10,7441$ [pA · s]
- $r_{\text{areas}}^M = 0,4950$
- $s_{r_{\text{areas}}}^M = 0,010$ (desviación estándar de tres valores de r_{areas}^M de una misma muestra de Pisco con un contenido aproximado 4 mg/100 ml AA de metanol)

Datos cromatográficos de la solución patrón C:

- $A_{\text{PI}}^C = 11,7668$ [pA · s]
- $A_{\text{metanol}}^C = 5,0725$ [pA · s]
- $r_{\text{areas}}^C = 2,3197$
- $s_{r_{\text{areas}}}^C = 0,023$ (desviación estándar de tres valores de r_{areas}^C de la solución patrón C)

De la data histórica se tiene que **la recuperación** para el metanol es $\text{Rec} = 29,09$ ug/g

Datos de la determinación de la densidad de la muestra de Pisco, se empleó un picnómetro calibrado con volumen corregido de $V_p = 100,066$ mL e incertidumbre expandida de $U(V_p) = 0,0080$ mL ($k=2$). La masa de muestra de Pisco contenida en el picnómetro se obtuvo a partir de las masas registradas de: masa del picnómetro $m_p = 47,1129$ g y masa del picnómetro con muestra de Pisco $m_{p+M} = 141,6371$ g

La repetibilidad del proceso de medición se determinó a partir de 3 mediciones independientes en condiciones de repetibilidad, obteniéndose una desviación estándar de $s_{rep} = 0,2052$ g/hL

❖ Cálculo de la incertidumbre estándar de la concentración de metanol en la muestra de PISCO, $x_{metanol}^M$

El modelo matemático de $x_{metanol}^M$ viene expresado por:

$$x_{metanol}^M = (r_{areas}^M) \cdot \frac{m_E^M}{m^M} \cdot C_{PI}^E \cdot FR + \delta_{Rec} \quad [\mu\text{g/g}]$$

Y la $u(x_{metanol}^M)$ viene expresada por:

$$u(x_{metanol}^M) = \sqrt{u^2(r_{areas}^M) \cdot c^2(r_{areas}^M) + u^2(m_E^M) \cdot c^2(m_E^M) + u^2(m^M) \cdot c^2(m^M) + u^2(C_{PI}^E) \cdot c^2(C_{PI}^E) + u^2(FR) \cdot c^2(FR) + u^2(\delta_{Rec}) \cdot c^2(\delta_{Rec})}$$

Coefficientes de sensibilidad:

- $c(r_{areas}^M) = \frac{m_E^M}{m^M} \cdot C_{PI}^E \cdot FR = \frac{(0,9476 \text{ g})}{(8,5250 \text{ g})} \cdot (2602,85 \text{ ug/g}) \cdot (2,2355) = 646,78 \text{ ug/g}$
- $c(m_E^M) = \frac{r_{areas}^M}{m^M} \cdot C_{PI}^E \cdot FR = \frac{(0,4950)}{(8,5250 \text{ g})} \cdot (2602,85 \text{ ug/g}) \cdot (2,2355) = 337,86 \text{ ug/g}^2$
- $c(m^M) = -\frac{r_{areas}^M}{(m^M)^2} \cdot m_E^M \cdot C_{PI}^E \cdot FR = -\frac{(0,4950)}{(8,5250 \text{ g})^2} \cdot (0,9476 \text{ g}) \cdot (2602,85 \text{ ug/g}) \cdot (2,2355) = -320,16 \text{ ug/g}^2$
- $c(C_{PI}^E) = r_{areas}^M \cdot \frac{m_E^M}{m^M} \cdot FR = (0,4950) \cdot \frac{(0,9476 \text{ g})}{(8,5250 \text{ g})} \cdot (2,2355) = 0,12$
- $c(FR) = r_{areas}^M \cdot \frac{m_E^M}{m^M} \cdot C_{PI}^E = (0,4950) \cdot \frac{(0,9476 \text{ g})}{(8,5250 \text{ g})} \cdot (2602,85 \text{ ug/g}) = 143,21 \text{ ug/g}$
- $c(\delta_{Rec}) = 1$

Incertidumbres estandar:

$$- u(r_{\text{areas}}^M) = \frac{s_{r_{\text{areas}}^M}}{\sqrt{3}} = \frac{0,010}{\sqrt{3}} = 0,0058$$

$$- u(m_E^M) = \sqrt{u^2(m_3^{E/M_cal}) + u^2(m_2^M_cal) + u^2(m_3^{E/M_der}) + u^2(m_2^M_der)} = 0,0001 \text{ g}$$

$$- u(m^M) = \sqrt{u^2(m_2^M_cal) + u^2(m_1^M_cal) + u^2(m_2^M_der) + u^2(m_1^M_der)} = 0,0001 \text{ g}$$

$$- u(C_{PI}^E) =$$

$$\left[\left(u^2(m_2^{B/E_cal}) + u^2(m_1^E_cal) + u^2(m_2^{B/E_der}) + u^2(m_1^E_der) \right) \cdot \left(\frac{(m_2^B - m_1^B) \cdot P_{PI}}{(m_4^E - m_3^E) \cdot (m_4^B - m_3^B)} \right)^2 + \right. \\ \left. \left(u^2(m_2^B_cal) + u^2(m_1^B_cal) + u^2(m_2^B_der) + u^2(m_1^B_der) \right) \cdot \left(\frac{(m_2^{B/E} - m_1^E) \cdot P_{PI}}{(m_4^E - m_3^E) \cdot (m_4^B - m_3^B)} \right)^2 + \right. \\ \left. \left(u^2(m_4^E_cal) + u^2(m_3^E_cal) + u^2(m_4^E_der) + u^2(m_3^E_der) \right) \cdot \left(\frac{-(m_2^{B/E} - m_1^E) \cdot (m_2^B - m_1^B) \cdot P_{PI}}{(m_4^E - m_3^E)^2 \cdot (m_4^B - m_3^B)} \right)^2 + \right. \\ \left. \left(u^2(m_4^B_cal) + u^2(m_3^B_cal) + u^2(m_4^B_der) + u^2(m_3^B_der) \right) \cdot \left(\frac{-(m_2^{B/E} - m_1^E) \cdot (m_2^B - m_1^B) \cdot P_{PI}}{(m_4^E - m_3^E) \cdot (m_4^B - m_3^B)^2} \right)^2 + \right. \\ \left. u^2(P_{PI}) \cdot \left(\frac{(m_2^{B/E} - m_1^E) \cdot (m_2^B - m_1^B)}{(m_4^E - m_3^E) \cdot (m_4^B - m_3^B)} \right)^2 \right]^{1/2} = 2,28 \text{ ug/g}$$

- $u(FR)$: Para determinar la incertidumbre del factor de respuesta se parte su modelo matemático:

$$FR = (r_{\text{areas}}^C) \cdot \frac{C_{\text{metanol}}^C}{C_{PI}^C}$$

Por lo tanto:

$$u(FR)$$

$$= \sqrt{\left(u(r_{\text{areas}}^C) \cdot \frac{C_{\text{metanol}}^C}{C_{PI}^C} \right)^2 + \left(u(C_{\text{metanol}}^C) \cdot \frac{r_{\text{areas}}^C}{C_{PI}^C} \right)^2 + \left(u(C_{PI}^C) \cdot \frac{-r_{\text{areas}}^C \cdot C_{\text{metanol}}^C}{(C_{PI}^C)^2} \right)^2}$$

$$u(FR) = \sqrt{\left(\frac{s_{r_{\text{areas}}^C}}{\sqrt{3}} \cdot \frac{C_{\text{metanol}}^C}{C_{PI}^C} \right)^2 + \left(u(C_{\text{metanol}}^C) \cdot \frac{r_{\text{areas}}^C}{C_{PI}^C} \right)^2 + \left(u(C_{PI}^C) \cdot \frac{-r_{\text{areas}}^C \cdot C_{\text{metanol}}^C}{(C_{PI}^C)^2} \right)^2} \\ = 0,013$$

$$- u(\delta_{Rec}) = \frac{Rec}{\sqrt{12}} = 8,40 \text{ ug/g}$$

Reemplazando los datos en la expresión de la $u(x_{metanol}^M)$

$$u(x_{metanol}^M) = \sqrt{u^2(r_{\text{areas}}^M) \cdot c^2(r_{\text{areas}}^M) + u^2(m_E^M) \cdot c^2(m_E^M) + u^2(m^M) \cdot c^2(m^M) + u^2(C_{PI}^E) \cdot c^2(C_{PI}^E) + u^2(FR) \cdot c^2(FR) + u^2(\delta_{Rec}) \cdot c^2(\delta_{Rec})}$$

$$u(x_{metanol}^M) = [(0,0058)^2 \cdot (646,78)^2 + (0,0001)^2 \cdot (337,86)^2 + (0,0001)^2 \cdot (-320,16)^2 + (2,28)^2 \cdot (0,12)^2 + (0,013)^2 \cdot (143,21)^2 + (8,40)^2 \cdot (1)^2]^{1/2} = 9,39 \text{ ug/g}$$

❖ Cálculo de la incertidumbre estándar de la densidad, ρ

El modelo matemático de la densidad de la muestra viene expresado por:

$$\rho = \frac{(M_2^p - M_1^p)}{V^p} \quad [\text{kg/m}^3]$$

Y la $u(\rho)$ viene expresada por:

$$u(\rho) = \sqrt{u^2(M_2^p) \cdot c^2(M_2^p) + u^2(M_1^p) \cdot c^2(M_1^p) + u^2(V^p) \cdot c^2(V^p)} \quad \text{kg/m}^3$$

Coefficientes de sensibilidad:

$$\begin{aligned} - c(M_2^p) &= \frac{1}{V^p} = 9993,40 \text{ 1/m}^3 \\ - c(M_1^p) &= -\frac{1}{V^p} = -9993,40 \text{ 1/m}^3 \\ - c(V^p) &= -\frac{(M_2^p - M_1^p)}{(V^p)^2} = -9439955,15 \text{ kg/m}^6 \end{aligned}$$

Incertidumbres estandar:

$$\begin{aligned} - u(M_2^p) &= \sqrt{u^2(M_{2_cal}^p) + u^2(M_{2_der}^p)} = 0,0000001 \text{ kg} \\ - u(M_1^p) &= \sqrt{u^2(M_{1_cal}^p) + u^2(M_{1_cal}^p)} = 0,0000001 \text{ kg} \\ - u(V^p) &= 0,000000004 \text{ m}^3 \end{aligned}$$

Reemplazando los datos en la expresión de la $u(\rho)$

$$u(\rho) = \sqrt{u^2(M_2^p) \cdot c^2(M_2^p) + u^2(M_1^p) \cdot c^2(M_1^p) + u^2(V^p) \cdot c^2(V^p)} \quad \text{kg/m}^3$$

$$u(\rho) = \sqrt{(10^{-7})^2 \cdot (9993,40)^2 + (10^{-7})^2 \cdot (-9993,40)^2 + (4 \cdot 10^{-9})^2 \cdot (-9439955,15)^2} \\ = 0,038 \quad \text{kg/m}^3$$

❖ Cálculo de la incertidumbre estándar del grado alcohólico, GA

El valor del grado alcohólico y su incertidumbre se determinó en el numeral 7.2.6.

$$GA = (41,39 \pm 0,12) \% \text{ Alc. vol}$$

❖ Cálculo de la incertidumbre estándar de la corrección por repetibilidad, δ_{rep}

$$u(\delta_{rep}) = \frac{s_{rep}}{\sqrt{n}}$$

De acuerdo a los datos de medición, la desviación estándar obtenida al determinar la repetibilidad del proceso mediante tres mediciones independientes en condiciones de repetibilidad fue de 0,2052 g/hL . Así entonces se tiene:

$$u(\delta_{rep}) = \frac{0,2052}{\sqrt{3}} = 0,1185 \text{ g/hL}$$

❖ Cálculo de la incertidumbre estándar combinada, $u_c(C_{metanol}^M)$

La expresión matemática para la incertidumbre estándar combinada viene expresada por:

$$u_c(C_{metanol}^M) = \left[(u(x_{metanol}^M))^2 \cdot (c(x_{metanol}^M))^2 + (u(\rho))^2 \cdot (c(\rho))^2 + (u(GA))^2 \cdot (c(GA))^2 \right. \\ \left. + (u(\delta_{rep}))^2 \cdot (c(\delta_{rep}))^2 \right]^{1/2} \quad \text{g/hL}$$

Coefficientes de sensibilidad:

$$\begin{aligned}
 - c(x_{metanol}^M) &= \rho \cdot \frac{10}{GA \cdot 1000} = 0,23 \text{ g}^2/(\text{hL} \cdot \mu\text{g}) \\
 - c(\rho) &= x_{metanol}^M \cdot \frac{10}{GA \cdot 1000} = 0,08 \text{ g} \cdot \text{m}^3/(\text{hL} \cdot \text{kg}) \\
 - c(GA) &= -x_{metanol}^M \cdot \rho \cdot \frac{10}{(GA)^2 \cdot 1000} = -1,77 \text{ g}/(\text{hL} \cdot \% \text{ Alc. vol}) \\
 - c(\delta_{rep}) &= 1
 \end{aligned}$$

Incertidumbres estándar:

$$\begin{aligned}
 - u(x_{metanol}^M) &= 9,39 \text{ } \mu\text{g/g} \\
 - u(\rho) &= 0,038 \text{ kg/m}^3 \\
 - u(GA) &= 0,06 \% \text{ Alc. vol} \\
 - u(\delta_{rep}) &= 0,1185 \text{ g/hL}
 \end{aligned}$$

Reemplazando los datos en la expresión de la $u_c(C_{metanol}^M)$

$$\begin{aligned}
 u_c(C_{metanol}^M) &= [(9,39)^2 \cdot (0,23)^2 + (0,038)^2 \cdot (0,08)^2 + (0,06)^2 \cdot (-1,77)^2 \\
 &\quad + (0,1185)^2 \cdot (1)^2]^{1/2} = 2,15 \text{ g/hL}
 \end{aligned}$$

Tabla 7.15 Presupuesto de incertidumbre de $C_{metanol}^M$

Magnitud X_i	Valor estimado x_i	Incertidumbre estándar u_{xi}	Distribución de probabilidad	c_{xi}	Contribución de la incertidumbre $u_i(C_{metanol}^M)$
$x_{metanol}^M$	320,16 $\mu\text{g/g}$	9,39 $\mu\text{g/g}$	normal	0,23 $\text{g}^2/(\text{hL} \cdot \mu\text{g})$	2,14 g/hL
ρ	944,62 kg/m^3	0,04 kg/m^3	normal	0,08 $\text{g} \cdot \text{m}^3/(\text{hL} \cdot \text{kg})$	0,003 g/hL
GA	41,39 %Alc.vol	0,06 %Alc.vol	normal	-1,77 $\text{g}/(\text{hL} \cdot \% \text{ Alc. vol})$	-0,11 g/hL
δ_{rep}	0 g/hL	0,12 g/hL	normal	1	0,12 g/hL
				$u_c(C_{metanol}^M) =$	2,15 g/hL

❖ Cálculo de la incertidumbre expandida, $U(C_{metanol}^M)$

$$U(C_{metanol}^M) = 2 \cdot u_c(C_{metanol}^M)$$

$$U(C_{metanol}^M) = 2 \cdot 2,15 = 4,30 \text{ g/hL}$$

❖ Resultado de la medición

Reemplazando los datos en el modelo matemático de la determinación de la concentración de metanol, se tiene:

$$C_{metanol}^M = x_{metanol}^M \cdot \rho \cdot \frac{10}{GA \cdot 1000} + \delta_{rep} \quad [\text{g/hL}]$$

$$C_{metanol}^M = (320,16) \cdot (944,62) \cdot \frac{10}{(41,39) \cdot 1000} + (0) = 73,07 \text{ g/hL}$$

Por lo tanto:

$$C_{metanol}^M = (73,07 \pm 4,30) \text{ g/hL}$$

(k= 2, para un nivel de confianza de aproximadamente 95 %)

❖ Evaluación de la contribución porcentual de las magnitudes de entrada

La expresión matemática para calcular la contribución porcentual viene dada por:

$$\text{contribución_porcentual} = \frac{u_i^2(C_{metanol}^M)}{u_c^2(C_{metanol}^M)} \times 100 \quad [\%]$$

Donde $u_i^2(C_{metanol}^M) = (u(x_i) \cdot c_i)^2$ y $u_c^2(C_{metanol}^M)$ es la varianza de la incertidumbre estándar combinada de $C_{metanol}^M$.

Tabla 7.16 Contribución porcentual de los componentes de la incertidumbre

Magnitud de entrada x_i	Contribución a la incertidumbre $u_i(C_{metanol}^M) = u(x_i) \cdot c_i$	$(u(x_i) \cdot c_i)^2$	Contribución porcentual
$x_{metanol}^M$	2,15 g/hL	4,623 (g/hL) ²	99,43 %
ρ	0,003 g/hL	9·10 ⁻⁶ (g/hL) ²	0,00 %
GA	-0,11 g/hL	0,012 (g/hL) ²	0,26 %
δ_{rep}	0,12 g/hL	0,014 (g/hL) ²	0,31 %
$u_c^2(C_{metanol}^M) =$		4,649 (g/hL) ²	100 %

Concentración de metanol en la muestra expresado en g/hL

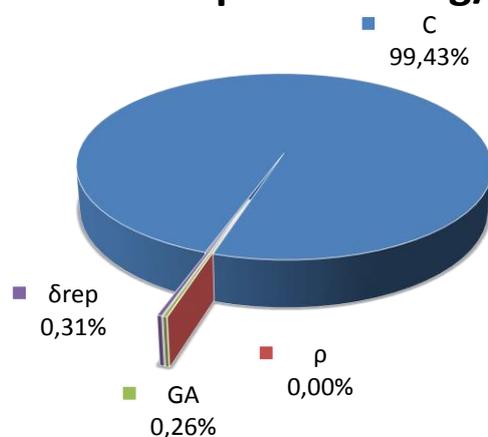


Figura 7.9 Representación gráfica de las contribuciones relativas de las magnitudes de entrada en la incertidumbre de la concentración de metanol, $C_{metanol}^M$.

Tabla 7.17 Presupuesto de incertidumbre de $x_{metanol}^M$

Magnitud de entrada	Valor estimado	Incertidumbre estándar	Distribución de probabilidad	C_{xi}	Contribución de la incertidumbre	Contribución porcentual
X_i	x_i	u_{xi}			$u_i(C(\mu\text{g/g}))$	(%)
r_{areas}^M	0,4950	0,0058	normal	646,78 $\mu\text{g/g}$	3,75 $\mu\text{g/g}$	15,960
m_E^M	0,9476 g	0,0001 g	normal	337,86 $\mu\text{g/g}^2$	0,03 $\mu\text{g/g}$	0,001
m^M	8,5250 g	0,0001 g	normal	--320,16 $\mu\text{g/g}^2$	-0,03 $\mu\text{g/g}$	0,001
C_{PI}^E	2602,85	2,28 $\mu\text{g/g}$	normal	0,12	0,27 $\mu\text{g/g}$	0,085
FR	2,24	0,013	normal	143,21 $\mu\text{g/g}$	1,86 $\mu\text{g/g}$	3,931
δRec	0 $\mu\text{g/g}$	8,40 $\mu\text{g/g}$	normal	1	8,40 $\mu\text{g/g}$	80,022
$u_c(x_{metanol}^M) =$					9,39 $\mu\text{g/g}$	

Concentración de metanol en la muestra expresado en ug/g

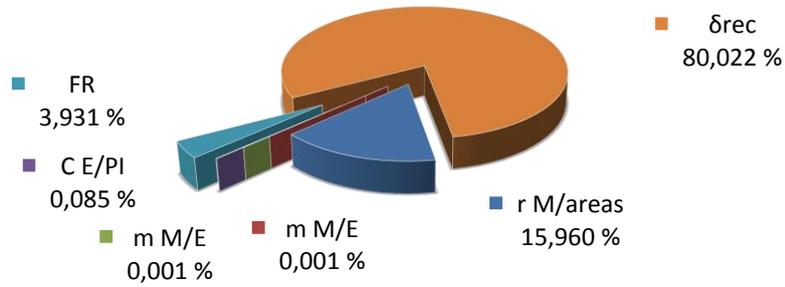


Figura 7.10 Contribución de las incertidumbres de la concentración del metanol en la muestra expresado en, $x_{metanol}^M$

8. REFERENCIAS

- [1] BIPM, IEC, IFCC, ILAC, ISO, IUPAC, IUPAP and OIML . JCGM 100:2008 (GUM 1995 with minor corrections). *Evaluation of measurement data – Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM)*; Primera edición. Disponible en <https://www.bipm.org/>
- [2] INACAL-DM . 2016 . Guía JCGM 200:2012 ; *Vocabulario Internacional de Metrología – Conceptos básicos y generales, y términos asociados (VIM)* . traducción autorizada por el BIPM y el JCGM . 3ª edición en español del VIM 2012 – Versión 2008 con correcciones. Disponible en <https://www.inacal.gob.pe/>
- [3] EURACHEM . QUAM:2012.P1-ES . *Cuantificación de la Incertidumbre en Medidas Analíticas*. (2012). Tercera edición española. Disponible en <https://www.eurachem.org/>
- [4] Indecopi . *Reglamento de la Denominación de Origen Pisco* . RDdO. (2011). Primera edición. Disponible en <https://www.indecopi.gob.pe/>