

UTU – UdelaR – UTEC Tecnólogo Químico	Ejercicios Teóricos N° 3 Ejercicios teóricos de Validación de Métodos Analíticos - RESOLUCIÓN	QA II Sede Buceo-FQ
		Vigencia. 4/2025
		Versión. 1

Evaluación de la precisión

- 1) Dos analistas aplican un método volumétrico para determinar yodo en una disolución de uso tópico. El protocolo es un método normalizado (USP) y su RSD (%) no debe ser superior a 1%. Los resultados de la concentración para 10 réplicas y para cada analista se muestran a continuación (valores en % m-v para I₂):

	Rep 1	Rep 2	Rep 3	Rep 4	Rep 5	Rep 6	Rep 7	Rep 8	Rep 9	Rep 10
Analista 1	1,012	1,013	1,011	1,010	1,010	1,015	1,015	1,012	1,009	1,008
Analista 2	1,013	1,017	1,020	1,016	1,015	1,020	1,018	1,017	1,017	1,014

- Calcular la desviación estándar, y la RSD (%) para cada analista.
- ¿Cumplen los analistas con la exigencia de la norma de donde se extrajo el método?
- ¿Son los analistas igualmente precisos? Fundamente su respuesta con evidencia estadística (95% de confianza)

RESOLUCIÓN:

a)

	s (%m-v)	RSD (%) o CV (%)*
Analista 1	0,002368778	2,34
Analista 2	0,002311805	2,27

*se debe calcular el promedio

- No, ya que ambos RSD (%) es mayor al especificado en el método.
- Se plantea el siguiente conjunto de hipótesis:

Ho: las varianzas son iguales ($\sigma_1^2 = \sigma_2^2$)

H1: las varianzas son diferentes ($\sigma_1^2 \neq \sigma_2^2$)

Se calcula el estadístico:

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2} = \frac{0,002368778^2}{0,002311805^2} = 1,049$$

$F_{critico} (0,05; 9,9) = 4,026$ (se saca de la Tabla F, dos colas, P=0,05)

Como $F < F_{critico}$, se acepta la hipótesis nula. Las varianzas pueden considerarse estadísticamente iguales, por lo tanto podemos concluir similar precisión en ambos métodos.

UTU – UdelaR – UTEC Tecnólogo Químico	Ejercicios Teóricos N° 3 Ejercicios teóricos de Validación de Métodos Analíticos - RESOLUCIÓN	QA II
		Sede Buceo-FQ
		Vigencia. 4/2025
		Versión. 1

- 2) Los datos siguientes corresponden a ensayos de recuperación a partir de agregados de bromuro de sodio a muestras de matrices vegetales. La determinación se realizó mediante una técnica cromatográfica. La misma cantidad de bromuro fue añadida a cada espécimen (concentraciones en mg kg^{-1}).

Tomate	777	790	759	790	770	758
Pepino	782	703	778	700	789	802

Evaluar si los valores de concentración en ambos vegetales son igualmente precisos o presenta diferencias significativas con un 95% de confianza.

RESOLUCIÓN:

Desviaciones estándar

Muestras Tomate	14,2688472
Muestras Pepino	45,2901755

Ho: las varianzas son iguales ($\sigma_1^2 = \sigma_2^2$)

H1: las varianzas son diferentes ($\sigma_1^2 \neq \sigma_2^2$)

Se calcula el estadístico:

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2} = \frac{45,2901755^2}{14,2688472^2} = 10,075$$

$F_{\text{critico}} (0,05; 5,5) = 7,146$ (se saca de la Tabla F, dos colas, $P=0,05$)

Como $F > F_{\text{crítico}}$, NO se acepta la hipótesis nula. Las varianzas presentan diferencias significativas con un nivel de confianza de 95%.

UTU – UdelaR – UTEC Tecnólogo Químico	Ejercicios Teóricos N° 3 Ejercicios teóricos de Validación de Métodos Analíticos - RESOLUCIÓN	QA II
		Sede Buceo-FQ
		Vigencia. 4/2025
		Versión. 1

Evaluación de la veracidad

- 3) En un laboratorio de análisis toxicológico se está validando un nuevo método para determinar Pb en suero de sangre humana. Se lo compara con espectrometría de absorción atómica (AAS), utilizado frecuentemente en este tipo de determinaciones. Se preparan y analizan 6 muestras de sangre, cada una por ambas técnicas siguiendo los correspondientes métodos. Los resultados se muestran a continuación:

	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4	Muestra 5	Muestra 6
AAS ($\mu\text{g}/\text{dL}$)	2,43	2,45	2,48	2,52	2,39	2,54
Nuevo método ($\mu\text{g}/\text{dL}$)	2,54	2,58	2,41	2,55	2,59	2,61

Evalúe estadísticamente (nivel de confianza 95%) si ambos métodos son igualmente veraces.

RESOLUCIÓN:

Se trata de una prueba de muestras emparejadas.

Ho: diferencia promedio = 0 (los métodos son igualmente veraces)

H1: diferencia promedio \neq 0 (los métodos presentan diferencias significativas en su veracidad)

	AAS	Nuevo método	diferencias
Muestra 1	2,43	2,54	-0,11
Muestra 2	2,45	2,58	-0,13
Muestra 3	2,48	2,41	0,07
Muestra 4	2,52	2,55	-0,03
Muestra 5	2,39	2,59	-0,20
Muestra 6	2,54	2,61	-0,07
		promedio	-0,078333333
		s	0,092610295

El estadístico se calcula como:

$$t = \frac{|\bar{d}|}{s/\sqrt{n}} = \frac{0,07833333}{\left(\frac{0,092610295}{\sqrt{6}}\right)} = 2,072$$

El valor crítico t crit se obtiene de la tabla de la distribución t, para $\alpha = 0,05$ y GL = 6-1 = 5

$$t_{crit}(0,05; 5) = 2,57$$

Como $t < t_{crit}$, se acepta Ho, por lo tanto, los métodos son igualmente veraces.

UTU – UdelaR – UTEC Tecnólogo Químico	Ejercicios Teóricos N° 3 Ejercicios teóricos de Validación de Métodos Analíticos - RESOLUCIÓN	QA II Sede Buceo-FQ
		Vigencia. 4/2025
		Versión. 1

- 4) El ensayo mediante AAS anterior se somete a una evaluación de su veracidad, en esta ocasión utilizando un material estándar de referencia certificado (NIST – SRM 955d) que contiene Pb en sangre humana. El certificado de análisis de dicho material se muestra más abajo. Se compara para este caso según el 2do nivel de concentraciones (cada nivel evalúa diferentes grados de exposición poblacional).

El material de referencia se somete a 10 determinaciones mediante AAS, y se obtienen los siguientes resultados (en $\mu\text{g}/\text{dL}$):

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Pb ($\mu\text{g}/\text{L}$)	4,900	4,914	4,905	4,923	4,916	4,899	4,930	4,950	4,921	4,901

Evalúe la presencia de sesgo en la determinación, con un 95% de confianza.



National Institute of Standards & Technology

Certificate of Analysis

Standard Reference Material® 955d

Toxic Metals and Metabolites in Frozen Human Blood

This Standard Reference Material (SRM) is intended for use in the validation of analytical methods for measuring toxic metals in human blood. A unit of SRM 955d consists of six vials of frozen human blood with two vials at each of three concentration levels. Each vial contains nominally 1.6 mL of whole blood.

Certified Mass Concentration Values: Certified values are provided in Table 1. A NIST certified value is a value for which NIST has the highest confidence in its accuracy in that all known or suspected sources of bias have been investigated or taken into account [1]. Values are metrologically traceable to the International System of Units (SI) through the gravimetric and volumetric primary standards and procedures used.

Table 1. Certified Mass Concentration Values for SRM 955d^(a)

Constituent	Unit	Level 1	Level 2	Level 3
Lead (Pb) ^(b,c,d,e)	$\mu\text{g}/\text{dL}$	1.480 ± 0.026	4.947 ± 0.085	42.13 ± 0.63
Arsenic (As) ^(c,d,e,f)	$\mu\text{g}/\text{L}$	5.31 ± 0.76	277.5 ± 4.8	774 ± 13
Cadmium (Cd) ^(b,c,d,e)	$\mu\text{g}/\text{L}$	0.326 ± 0.010	5.343 ± 0.082	10.50 ± 0.11
Chromium (Cr) ^(b,c,d,e)	$\mu\text{g}/\text{L}$	0.886 ± 0.069	2.012 ± 0.037	42.5 ± 1.3
Cobalt (Co) ^(c,d,e,f)	$\mu\text{g}/\text{L}$	0.384 ± 0.051	1.610 ± 0.057	31.91 ± 0.50
Manganese (Mn) ^(c,d,e,f)	$\mu\text{g}/\text{L}$	48.8 ± 1.3	51.2 ± 1.3	75.9 ± 2.0
Mercury (Hg) (Total) ^(c,d,e,g)	$\mu\text{g}/\text{L}$	1.373 ± 0.081	6.83 ± 0.33	55.3 ± 1.6
Selenium (Se) ^(c,e,f)	$\mu\text{g}/\text{L}$	206.6 ± 9.5	263 ± 16	749 ± 62
Uranium (U) ^(c,e,f)	$\mu\text{g}/\text{L}$	0.0111 ± 0.0013	0.1016 ± 0.0095	1.024 ± 0.065
Ethylmercury (as Hg) ^(h,i)	$\mu\text{g}/\text{L}$	0.342 ± 0.034	0.649 ± 0.028	
Inorganic Mercury (as Hg) ^(h,i)	$\mu\text{g}/\text{L}$	0.405 ± 0.024	2.135 ± 0.043	
Methylmercury (as Hg) ^(h,i)	$\mu\text{g}/\text{L}$	0.626 ± 0.020	3.844 ± 0.077	

^(a) Values are expressed as $x \pm U_{95\%}(x)$, where x is the certified value and $U_{95\%}(x)$ is the expanded uncertainty of the certified value. The true value of the analyte is believed to lie within the interval $x \pm U_{95\%}(x)$ with 95 % confidence. To propagate this uncertainty, treat the certified value as a normally distributed random variable with mean x and standard deviation $U_{95\%}(x)/2$ [2].

^(b) Isotope Dilution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ID-ICP-MS) at NIST

^(c) ICP-MS at Centers for Disease Control and Prevention (CDC)

UTU - UdelaR - UTECH Tecnólogo Químico	Ejercicios Teóricos N° 3 Ejercicios teóricos de Validación de Métodos Analíticos - RESOLUCIÓN	QA II
		Sede Buceo-FQ
		Vigencia. 4/2025
		Versión. 1

RESOLUCIÓN:

Se trata de la comparación de un valor promedio con un valor de referencia

Promedio de las 10 determinaciones: 4,916 µg/dL

Desviación estándar: 0,016058573 µg/dL

Valor de referencia (según el CoA): (4,947 ± 0,085) µg/dL

Se plantea el siguiente conjunto de hipótesis:

Ho: el promedio de los valores es igual al valor de referencia ($\mu = \mu_0$)

H1: el promedio de los valores es diferente al valor de referencia ($\mu \neq \mu_0$)

El estadístico se calcula como:

$$t = \frac{|\bar{x} - \mu_0|}{s/\sqrt{n}} = \frac{|4,916 - 4,947|}{0,016058573/\sqrt{10}} = 6,124$$

$$t \text{ critico } (0,05; 9) = 2,26$$

Como $t \text{ critico} < t \Rightarrow$ no se acepta Ho \Rightarrow el promedio y el valor de referencia difieren significativamente \Rightarrow hay un sesgo en la determinación.

Otra manera de resolverlo: se calcula el IC (95%) del promedio:

$$IC_{95\%} = \bar{x} \pm t_{0,05;9} \cdot \frac{s}{\sqrt{n}}$$

$$IC_{95\%} = (4,916 \pm 0,011) \mu\text{g/dL}$$

Si comparamos dicho intervalo de confianza, con el intervalo de confianza dado para el valor de referencia

$$\text{Valor de referencia} = (4,947 \pm 0,085) \mu\text{g/dL}$$

Se puede apreciar que ambos intervalos NO tienen superposición, por lo cual podemos afirmar que los promedios son significativamente diferentes, y que existe un sesgo.

UTU – UdelaR – UTEC Tecnólogo Químico	Ejercicios Teóricos N° 3 Ejercicios teóricos de Validación de Métodos Analíticos - RESOLUCIÓN	QA II
		Sede Buceo-FQ
		Vigencia. 4/2025
		Versión. 1

- 5) Se desea comparar cómo afecta el tiempo de reflujo en la determinación de la concentración de Sn en muestras de alimentos. Para ellos se miden 6 muestras sometidas a 30 minutos de reflujo en HCl, y se compara con las medidas de otras 6 muestras sometidas a 75 minutos de reflujo. Los resultados se muestran a continuación:

Tiempo de reflujo 30 min: Concentración de Sn (mg kg⁻¹): 55, 57, 59, 56, 56, 59

Tiempo de reflujo 75 min: Concentración de Sn (mg kg⁻¹) : 57, 55, 58, 59, 59, 59

¿La concentración de Sn encontrada difiere significativamente para los dos tiempos de reflujo? (sugerencia: se recomienda primero comparar estadísticamente las varianzas de ambas condiciones).

RESOLUCIÓN:

Para 30 min de reflujo (datos expresados en mg.kg-1):

- n = 6
- Promedio: 57,000
- Desv std: 1,67332005

Para 75 min de reflujo (datos expresados en mg.kg-1):

- n = 6
- Promedio: 57,833
- Desv std: 1,60208198

A partir de la prueba F:

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2} = 1,091 < F_{crit}(0,05,5,5) = 7,146 \Rightarrow \text{las varianzas son homogéneas}$$

Se plantea el siguiente conjunto de hipótesis:

$$H_0: \mu_1 = \mu_2$$

$$H_1: \mu_1 \neq \mu_2$$

El estadístico se calcula como:

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{S_{pooled} \cdot \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}} = \frac{|57,833 - 57,00|}{2,2361 \cdot \sqrt{\frac{1}{6} + \frac{1}{6}}} = 0,8811$$

Siendo:

$$S_{pooled} = \sqrt{\frac{(n_1 - 1) \cdot s_1^2 + (n_2 - 1) \cdot s_2^2}{(n_1 + n_2 - 2)}} = \sqrt{\frac{5 \times 2,3333 + 5 \times 2,1389}{6 + 6 - 2}} = 1,63808 \text{ mg.kg}^{-1}$$

Los grados de libertad son: 6+6-2 = 10 y $t_{critico}(0,05; 10) = 2,22$

Como $t < t_{critico} \Rightarrow$ Se acepta la hipótesis nula, no hay evidencia de que los promedios sean significativamente diferentes. La concentración de Sn no difieren significativamente para los dos tiempos de reflujo.

UTU – UdelaR – UTECH Tecnólogo Químico	Ejercicios Teóricos N° 3 Ejercicios teóricos de Validación de Métodos Analíticos - RESOLUCIÓN	QA II
		Sede Buceo-FQ
		Vigencia. 4/2025
		Versión. 1

- 6) Un nuevo método espectrométrico que utiliza la técnica de Absorción Atómica de llama para determinar antimonio en una muestra ambiental, se compara con el método de referencia (calorimétrico). Para ello 6 muestras de aire de una atmósfera urbana se someten a ambos métodos con fines de comparar su veracidad. Indique si los promedios de ambos resultados difieren significativamente (95%)

Sample no.	Antimony found (mg m ⁻³)	
	New method	Standard method
1	22.2	25.0
2	19.2	19.5
3	15.7	16.6
4	20.4	21.3
5	19.6	20.7
6	15.7	16.8

RESOLUCIÓN:

Planteo análogo al ejercicio No. 3

Se plantean las diferencias entre los promedios de las muestras y se calcula el promedio de las diferencias y su desviación estándar:

Promedio de las diferencias: -1,183333 mg m⁻³

Desviación estándar de las diferencias: 0,84478794 mg m⁻³

Ho: la diferencia promedio es 0

H1: no Ho

Estadístico:

$$t = \frac{|\bar{d}|}{s_d/\sqrt{n}} = \frac{1,183333}{0,84478794/\sqrt{6}} = 3,431$$

Valor crítico:

$$t(0,05; 5) = 2,57$$

Como $t > t$ crítico, se rechaza Ho => la diferencia promedio no es 0 => los promedios difieren significativamente.

UTU – UdelaR – UTEC Tecnólogo Químico	Ejercicios Teóricos N° 3 Ejercicios teóricos de Validación de Métodos Analíticos - RESOLUCIÓN	QA II
		Sede Buceo-FQ
		Vigencia. 4/2025
		Versión. 1

- 7) Se desea determinar la concentración de azul brillante (AB) en una muestra de bebida isotónica. Para ello, se realiza una medición por espectrofotometría de absorción molecular de la muestra tal cual y luego de agregarle una cantidad conocida de patrón de AB. La relación entre la absorbancia a 630 nm y la concentración en mg L^{-1} es $A = 0,872 \cdot C$

Se toma una alícuota de 10,00 mL de la bebida y se la lleva a 100,0 mL con agua destilada. La absorbancia medida a 630 nm es 0,420.

A una alícuota igual de la bebida (10,00 mL), se le agregan 5,00 mL de una disolución patrón de AB de 10,00 mg L^{-1} , y se completa el volumen a 100,0 mL. La absorbancia medida en este caso es 0,855.

- Calcule la concentración de azul brillante en la muestra original, expresada en mg L^{-1} .
- Determine el porcentaje de recuperación del patrón añadido.
- Interprete el valor de recuperación obtenido: ¿el método parece adecuado para esta muestra?

RESOLUCIÓN:

- a) Absorbancia (630 nm) de la bebida diluida = 0,420 $\Rightarrow C_{\text{AB, dil}} (\text{mg L}^{-1}) = A / 0,872 = 0,420 / 0,872 = 0,482 \text{ mg L}^{-1}$

Como la bebida fue diluida en 1/10 (toma 10,00 mL / volumen final 100,0 mL) $\Rightarrow C_{\text{AB}} = 4,82 \text{ mg L}^{-1}$

- b) La recuperación en una adición se define como:

$$R(\%) = \frac{C' - C}{C_{\text{ad}}} \cdot 100$$

Donde C' es la concentración luego de la adición, C es la concentración sin la adición y C_{ad} es la concentración añadida.

La concentración de AB añadida se calcula de la siguiente forma, a partir de la concentración del patrón C_p :

$$C_{\text{ad}} = \frac{C_p \cdot V_t}{V_f} = \frac{10,0 \text{ mgL}^{-1} \cdot 5,00 \text{ mL}}{100,0 \text{ mL}} = 0,500 \text{ mgL}^{-1}$$

La concentración de AB luego de la adición C' , se obtiene de la medición de absorbancia luego de la adición:

$$C' = \frac{\text{Abs}}{0,872} = \frac{0,855}{0,872} = 0,981 \text{ mg L}^{-1}$$

La concentración de AB sin la adición es la calculada en la parte a): $0,482 \text{ mgL}^{-1}$, por lo tanto:

$$R(\%) = \frac{0,981 - 0,482}{0,500} \cdot 100 = \frac{0,499}{0,500} \cdot 100 = 99,8\%$$

- c) La recuperación es cercana al 100% por lo cual se puede considerar al método adecuado a este nivel de concentración de AB.

UTU – UdelaR – UTEC Tecnólogo Químico	Ejercicios Teóricos Nº 3 Ejercicios teóricos de Validación de Métodos Analíticos - RESOLUCIÓN	QA II
		Sede Buceo-FQ
		Vigencia. 4/2025
		Versión. 1

Adiciones Estándar

- 8) Se midieron exactamente alícuotas de 5,00 mL de una disolución que contiene fenobarbital en matraces volumétricos de 50,00 mL y se hicieron básicas con KOH. Después se vaciaron en cada matraz los volúmenes siguientes de una disolución patrón que contiene 2,000 $\mu\text{g/mL}$ de fenobarbital y se diluyó la muestra a un volumen de: 0,000, 0,500, 1,00, 1,50 y 2,00 mL. La fluorescencia de cada una de estas disoluciones se midió con un fluorímetro, y la curva obtenida (fluorescencia vs. c agregada de fenobarbital, en $\mu\text{g/mL}$) se ajustó a un modelo lineal cuya ecuación es $F = 79,1 \cdot c + 3,246$ (F: fluorescencia, c: concentración agregada de fenobarbital en $\mu\text{g/mL}$). Con esta información, calcular la concentración de fenobarbital en la muestra.

RESOLUCIÓN:

El modelo de mejor ajuste es una recta cuya ecuación es: $F = 79,1 \cdot c + 3,245$, siendo F la fluorescencia medida y c la concentración añadida de fenobarbital ($\mu\text{g/mL}$)

La intersección de la recta con el eje de las abscisas ($F = 0$) da la concentración de fenobarbital en la muestra diluida (c_{dil}):

$$0 = 79,1 \cdot c_{dil} + 3,245$$

$$c_{dil} = \left| \frac{-3,245}{79,1} \right| = 0,041 \frac{\mu\text{g}}{\text{mL}}$$

Dado que la solución original de fenobarbital fue diluida 10 veces ($V_t = 5,00 \text{ mL}$, $V_f = 50,00 \text{ mL}$), la concentración de la muestra se calcula teniendo en cuenta el factor de dilución:

$$c_{muestra} = c_{dil} \cdot \frac{V_f}{V_t} = 0,041 \frac{\mu\text{g}}{\text{mL}} \cdot \frac{50,00 \text{ mL}}{5,00 \text{ mL}} = 0,410 \frac{\mu\text{g}}{\text{mL}}$$

UTU – UdelaR – UTEC Tecnólogo Químico	Ejercicios Teóricos Nº 3 Ejercicios teóricos de Validación de Métodos Analíticos - RESOLUCIÓN	QA II
		Sede Buceo-FQ
		Vigencia. 4/2025
		Versión. 1

Límites de detección y cuantificación

- 9) Un laboratorio determina la concentración de plomo en una muestra de agua mediante espectrometría de absorción atómica AAS. Se conocen los siguientes datos del método:

LD = 0,02 mg L⁻¹

LC = 0,06 mg L⁻¹

El resultado obtenido para la muestra es de 0,045 mg/L

- ¿Se detectó plomo en la muestra?
- ¿Se puede cuantificar Pb en dicha muestra?
- ¿Cómo se debería informar este resultado?

RESOLUCIÓN:

- Se puede afirmar que se detecta Pb en la muestra, ya que la concentración obtenida es MAYOR al límite de detección.
- Sin embargo, no se puede cuantificar con certeza, ya que la concentración obtenida es MENOR al LC
- Se puede informar:
 - Pb: detectado, no cuantificable (LC: 0,06 mgL⁻¹)
 - C Pb < 0,06 mgL⁻¹ (detectado)
 - C Pb = 0,045 mgL⁻¹ (valor estimado, inferior del LC del método: 0,06 mgL⁻¹)

UTU – UdelaR – UTEC Tecnólogo Químico	Ejercicios Teóricos Nº 3 Ejercicios teóricos de Validación de Métodos Analíticos - RESOLUCIÓN	QA II
		Sede Buceo-FQ
		Vigencia. 4/2025
		Versión. 1

- 10) En un método para determinar espectrofotométricamente Fe mediante desarrollo de color, se construye una curva de calibración cuyos puntos experimentales ajustan al modelo $A = 0,617.C$ (mg.L^{-1}). Se miden 10 muestras preparadas independientemente de concentración muy baja de Fe (para la estimación de los límites de detección y cuantificación), obteniéndose los siguientes valores de absorbancia:

0,0023	0,0025	0,0012	0,0018	0,0020	0,0017	0,0021	0,0019	0,0020	0,0012
--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------

Con los datos brindados, calcular el LD y el LC para la determinación de Fe por dicho método.

RESOLUCIÓN:

Se aplicarán las siguientes ecuaciones para calcular los límites:

$$LD = \frac{3 \cdot s_b}{m} \quad LC = \frac{10 \cdot s_b}{m}$$

Siendo s_b la desviación estándar del blanco y m la pendiente de la curva de calibración

A partir de las absorbancias de la solución de concentración muy baja (“blanco”) se estima s_b :

$$s_b = 0,00042 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$LD = \frac{3 \times 0,00042 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}}{0,617} = 0,0020 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$LC = \frac{10 \cdot s_b}{m} = \frac{10 \times 0,00042 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}}{0,617} = 0,0068 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$$