

# ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE EN LA TÉCNICA ANALÍTICA BARIO EN AGUA RESIDUAL POR ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

## ESTIMATED UNCERTAINTY OF THE BARIUM ANALYTICAL TECHNIQUE IN WASTEWATER BY ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY

José W. Camero Jiménez<sup>1</sup>, Víctor A. Huamaní León<sup>2</sup>

### RESUMEN

*El presente trabajo tiene como objetivo estimar la incertidumbre de medición del método Standard Methods 3111 D –Direct Nitrous Oxide-Acetylene Flame Method para la determinación de bario en la matriz de agua residual por espectrometría de absorción atómica, utilizando un modelo de estimación de incertidumbre por factores de acuerdo a lo solicitado por la directriz de INDECOPI CRT-acr-09-D, bajo en enfoque del sistema de gestión de calidad de laboratorios de ensayos ISO/IEC 17025:2005.*

*Palabras clave.- Espectrómetro de absorción atómica, Bario, Incertidumbre, Agua residual, ISO/IEC 17025:2005.*

### ABSTRACT

*This paper aims to estimate the measurement uncertainty of the method Standard Methods 3111 D - Direct Nitrous Oxide - Acetylene Flame Method for the determination of barium in the wastewater matrix by atomic absorption spectrometry, using a model estimation uncertainty factors as requested by the guideline INDECOPI-acr-09 CRT-D, low approach quality management system of testing laboratories ISO / IEC 17025:2005.*

*Key words.- Atomic absorption spectrometer, Barium, Uncertainty, Waste water, ISO/IEC 17025:2005.*

### INTRODUCCIÓN

Hoy en día es cada vez más importante la necesidad de estimar la incertidumbre de un resultado analítico, así lo establece la NTP ISO/IEC 17025:2006, siendo un requisito para la acreditación de los laboratorios de calibración y de ensayo para los diferentes resultados reportados.

La información que proporciona el valor de la incertidumbre es imprescindible para demostrar la compatibilidad de un resultado con los demás componentes de un conjunto al que debe pertenecer, constituyendo un elemento clave en la cuantificación de la calidad del producto.

Se define la incertidumbre como “parámetro, asociado al resultado de una medición, que caracteriza la dispersión de los valores que podrían razonablemente ser atribuidos al mensurando” [1].

La estimación de la incertidumbre de una medición es de vital importancia pero no está estandarizado a nivel mundial, razón por la cual surgen varios modelos estadísticos – matemáticos, tales como: ISO-GUM (1993), EURACHEM/CITAC (1995), NMKL (1997), EURACHEM/CITAC 2<sup>nd</sup> edition (2000), ISO/ DTS 21748 (2004), EURACHEM/CITAC 3<sup>rd</sup> edition (2012).

---

<sup>1</sup>Lic. en Estadística, Catedrático Escuela Profesional de Ingeniería Estadística (EPIES)-UNI, en Post Grado de la UNALM y consultor en Sistemas de Gestión de Calidad de laboratorios de ensayo, <sup>2</sup>Bachiller en Química, analista químico en laboratorio ambiental de EQUAS S.A.

### MODELO UTILIZADO PARA LA ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE

Para este trabajo de estimación de incertidumbre se toma como referencia el siguiente modelo estadístico-matemático según [2]:

$$y = \mu + u + B + \sum c_i x_i' + e \quad (1)$$

Donde  $y$  es un resultado observado que asumimos se calculó a partir de:  $y = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ ;  $\mu$  es la expectativa de resultados ideales;  $e$  es un término que representa el sesgo intrínseco del método de medición;  $B$  es el componente de sesgo del laboratorio;  $x_i'$  es la desviación con respecto al valor nominal de  $x_i$ ;  $C_i$  es el coeficiente de sensibilidad igual a  $\partial y / \partial x_i$ ;  $e$  es el término de error residual.

Se asume que  $B$  y  $e$  están normalmente distribuidas, con expectativa cero y varianza de  $S_L^2$  y  $s_r^2$ .

Dado el modelo descrito en la ecuación (1), la incertidumbre  $u$  ( $y$ ) se puede estimar de la siguiente manera:

$$u^2(y) = u^2(u) + S_L^2 + \sum c_i^2 u^2(x_i) + s_r^2 \quad (2)$$

Donde  $S_L^2$  es la varianza estimada de  $B$ ;  $S_r^2$  es la varianza estimada de  $e$ ;  $u(\ )$  es la incertidumbre asociada con  $\mu$  debida a la incertidumbre del sesgo del método;  $u(x_i)$  es la incertidumbre asociada con  $x_i'$ .

Como se puede apreciar en la ecuación (2), el modelo propuesto está diseñado para interlaboratorios, por lo tanto debe deducirse uno aplicado a un solo laboratorio, siendo este el caso a realizar, obteniéndose:

$$u^2(y) = u^2(u) + \sum c_i^2 u^2(x_i) + s_r^2 \quad (3)$$

Reduciendo a términos de sesgo del método  $u(\ )$ , variabilidad aleatoria en términos de repetibilidad  $S_r^2$  y los componentes del modelo matemático del método  $u(x_i)$ .

### PASOS PARA LA ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE

Para una buena estimación de la incertidumbre se debe seguir el siguiente proceso [3] ver Fig. 1:

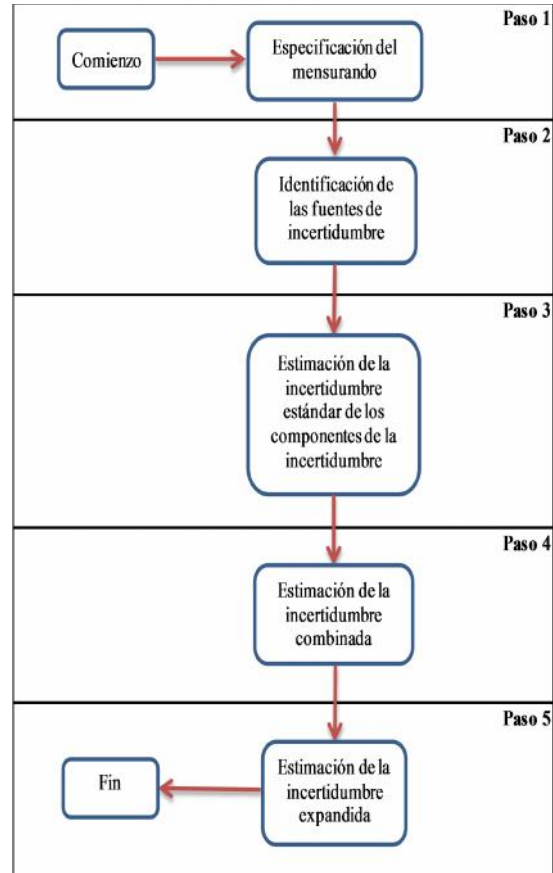


Fig. 1 Proceso para estimar la incertidumbre de medición.

#### Paso 1 Especificación del mensurando

En esta etapa se debe identificar de manera clara y sin ambigüedades el mensurando mediante una expresión cuantitativa, relacionando los parámetros asociados. Para el caso de la estimación de incertidumbre de la técnica de bario por espectrometría atómica, la expresión matemática asociada es la siguiente:

$$C_{Ba}, \text{mg/L} = \frac{C_x \times V_{af} \times F_d}{V_m} \quad (4)$$

Donde  $C_{Ba}$  es la concentración de Bario resultante,  $C_x$  es la concentración de Bario obtenida a través de la curva de calibrado,  $V_{af}$  es el volumen de aforo de la muestra,  $F_d$  es el factor de dilución aplicado a la muestra,  $V_m$  es el volumen de la toma de muestra.

**Paso 2 Identificación de las fuentes de incertidumbre**

En esta etapa se debe elaborar una lista con los factores más relevantes. Para esto se realizó un diagrama causa-efecto de Ishikawa para los factores [4], Fig. 2.

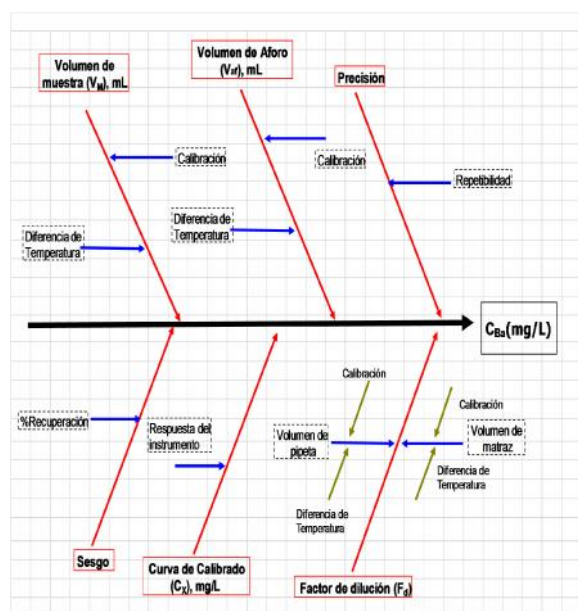


Fig. 2 Diagrama de causa-efecto.

En el diagrama se ha considerado seis factores o ramas principales, de las cuales cuatro corresponden a la ecuación (4) y los otros dos a la precisión ( $S_r$ ) y sesgo del método.

**Paso 3 Estimación de la incertidumbre estándar de los componentes de la incertidumbre**

Existen numerosas formas de obtener la incertidumbre estándar de los factores, estos pueden ser obtenidos:

- Datos experimentales (Evaluación tipo A)
- Referencias bibliográficas (Evaluación tipo B)
- Materiales de referencia certificados
- Estudios de validación

- Otros :
  - ✓ Ensayos de aptitud
  - ✓ Datos de aseguramiento de calidad
  - ✓ Información de proveedores
  - ✓ Estimación a partir de modelos teóricos.

Evaluación tipo A.- La estimación de la incertidumbre se hace utilizando métodos estadísticos, normalmente a partir de mediciones repetidas, cuantificándolas mediante la desviación estándar muestral [1].

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \tag{5}$$

Evaluación tipo B.- La estimación de la incertidumbre de este tipo se debe asumir que ellas provienen de una distribución conocida y por ende, calcular su desviación estándar.

Esta información se puede obtener de datos de mediciones previas, especificaciones de manufactura, certificados de calibración, incertidumbre de referencias tomadas desde un handbook [1].

Se puede expresar como:

$$u(x_i) = \pm \frac{A}{K} \tag{6}$$

Donde A, es el valor que aparece como incertidumbre expandida en las referencias bibliográficas; K es el factor de cobertura asociada a la distribución de la variable  $x_i$ .

**Distribuciones de utilidad en la estimación de incertidumbres estándares**

a. Distribución Rectangular.- Si los límites “A” de la expresión en (6) están dados sin un nivel de confianza y hay razón para esperar que los valores extremos ocurran, es apropiado asumir una distribución rectangular o uniforme.

Siendo su desviación estándar

$$\dagger = \frac{a}{\sqrt{3}} \tag{7}$$

b. Distribución triangular.- Si los límites “A” están dados sin un nivel de confianza, pero hay razón para esperar que esos valores extremos no ocurran, es apropiado asumir una distribución triangular. Siendo su desviación estándar

$$\dagger = \frac{a}{\sqrt{6}} \quad (8)$$

c. Distribución normal.- Si los límites están dados con un nivel de confianza de 95%, es apropiado asumir una distribución normal.

El valor de “K” al 95% de confianza en la expresión (6) toma el valor de:

$$K = 1.96 \quad 2.00 \quad (9)$$

### Estimación de factores

De la ecuación (4) se estima los factores.

1. Factor: volumen de muestra ( $V_m$ ).- De la figura (2), el  $V_m$  está compuesto por dos factores:

- Calibración del material de vidrio

El material de vidrio utilizado para la toma de muestra es una pipeta de 100 mL, en el cual el certificado de calibración nos da una incertidumbre expandida de 0.012 mL al 95% de confianza, aplicando la ecuación (6) nos da una incertidumbre estándar de:

$$U = 0.012 \text{ mL} \quad (10)$$

$$u = 0.012/2 = 0.006 \text{ mL} \quad (11)$$

- Temperatura

El efecto de la temperatura viene dado por la siguiente expresión:

$$u = \frac{V \Delta T \alpha}{K} \quad (12)$$

Donde V es el volumen del material de vidrio (mL); T es el intervalo posible de temperatura en °C;  $\alpha$  es el coeficiente de expansión del agua en °C<sup>-1</sup>; K es el factor de cobertura asociado.

Resolviendo la ecuación (12)

$$u = \frac{(100 \text{ mL})(3^\circ \text{C})(2.1 \times 10^{-4} \text{ }^\circ \text{C}^{-1})}{\sqrt{3}} \quad (13)$$

$$u = 0.036 \text{ mL} \quad (14)$$

Por lo tanto la incertidumbre del factor  $V_m$  viene dada por la combinación de la ecuación (11) y (14), obteniéndose:

$$u(V_m) = \sqrt{(0.006)^2 + (0.036)^2} \quad (15)$$

$$u(V_m) = 0.037 \text{ mL} \quad (16)$$

2. Factor: Volumen de aforo ( $V_{af}$ ).- De la misma manera que el factor anterior, la incertidumbre del  $V_{af}$ :

$$u(V_{af}) = 0.037 \text{ mL} \quad (17)$$

3. Factor: Factor de dilución (Fd).- El factor de dilución viene dado por:

$$Fd = \frac{V_2}{V_1} \quad (18)$$

Donde  $V_2$  es el volumen del matraz volumétrico;  $V_1$  es el volumen de la pipeta al tomar la alícuota de muestra. Al igual que los factores anteriores se ve afectada por la calibración y efecto de temperatura pero aplicado a cada componente del factor de dilución, es decir a  $V_2$  y  $V_1$ , obteniéndose para el caso del que factor de dilución sea igual a la unidad.

$$u(Fd) = 0.0005 \quad (19)$$

4. Factor: Concentración a través de la curva de calibrado ( $C_x$ ).- El modelo para estimar la incertidumbre para este factor viene dado por [6]:

$$u(x_0) = \frac{S_e}{b} \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{(x_0 - \bar{x})^2}{ns_x^2}} \quad (20)$$

Donde:

$S_e$  es la desviación estándar residual;

$b$  es la pendiente de la curva de regresión;

$m$  número de repeticiones del analito;

$n$  es el número de estándares utilizados para la curva de regresión;

$\bar{x}$  es el promedio de los valores de estándares utilizados en la curva de regresión;

$S_x^2$  es la varianza de los valores de estándares utilizados para la curva de regresión;

$x_o$  es el valor del analito en estudio.

Para esto se debe cumplir dos requisitos:

1. Las incertidumbres asociadas a la concentración de los estándares utilizados para la calibración  $u(x_i)$  son despreciables comparados con las incertidumbres asociadas a la respuesta de los estándares  $u_y$  y a las incertidumbres asociadas a la respuesta de las muestras  $u_{y_o}$ .

$$\frac{u(x_i)}{u(y)} \cong 0 \quad (21)$$

$$\frac{u(x_i)}{u(y_o)} \cong 0 \quad (22)$$

Por lo tanto

$$u(x_i) \cong 0 \quad (23)$$

2. Los valores de  $u_y$  y  $u_{y_o}$  son considerados del mismo orden.

Cumplido estos dos supuestos, en la ecuación (20), tenemos los siguientes datos (Tabla 1):

**Tabla 1.** Pares ordenados de la curva de regresión para la técnica de Bario.

| Absorbancia | C (mg/L) |
|-------------|----------|
| 0.0459      | 2.068    |
| 0.0899      | 4.163    |
| 0.1278      | 5.968    |
| 0.1692      | 7.938    |
| 0.2123      | 9.990    |

**Tabla 2.** Resultados de la ecuación (20).

| $S_e$ | 9.62E-06 |
|-------|----------|
| b     | 0.021    |
| m     | 3        |
| n     | 4        |
| $X_o$ | 5.234    |
|       | 6.025    |
|       | 9.627    |

Obteniendo la incertidumbre de la curva de calibrado para la concentración  $x_o$ , la cual sería:

$$u(x_o) = 3.55 \times 10^{-4} \text{ mg/L} \quad (24)$$

5. Factor: Sesgo ( ) y precisión ( $S_r$ ).- Se desarrollaron tres niveles de concentración: bajo, medio y alto; en el cual en cada nivel se corrieron 30 datos [4], cubriendo todo el rango lineal de trabajo.

Para el sesgo en términos de % Recuperación, para la precisión en términos de repetibilidad.

Con los datos obtenidos se desarrolló la técnica de análisis de regresión para el sesgo y precisión, obteniéndose, (Tabla 3)

**Tabla 3.** Resultado del análisis de regresión para el sesgo y precisión.

| C     | 5.234 |
|-------|-------|
| %br   | 4.5   |
| $b_i$ | 0.236 |
| %RSD  | 2.1   |
| S     | 0.110 |

Donde:

$C$  es la concentración de la muestra de rutina en mg/L;

$\%b_r$  es el sesgo relativo obtenido a través de la curva de regresión estimada para el sesgo;

$b_i$  es la incertidumbre estándar del sesgo obtenido en mg/L para el valor de concentración de muestra;

$\%RSD$  es la desviación estándar relativa obtenida a través de la curva de regresión estimada para la precisión;

$S_r$  es la incertidumbre estándar de repetibilidad para el valor de la concentración de muestra.

$$\frac{\partial C_{Ba}}{\partial C_x} = \frac{V_{af} Fd}{V_m} \quad (28)$$

#### Paso 4 Estimación de la incertidumbre combinada

Para la combinación de las incertidumbres estándares se utiliza la ecuación (3), en la cual los coeficientes de sensibilidad ( $C_i$ ) se calculan derivando parcialmente la ecuación (4) con respecto a cada factor [5], obteniéndose:

$$\frac{\partial C_{Ba}}{\partial V_m} = -\frac{C_x V_{af} Fd}{V_m^2} \quad (25)$$

$$\frac{\partial C_{Ba}}{\partial V_{af}} = \frac{C_x Fd}{V_m} \quad (26)$$

$$\frac{\partial C_{Ba}}{\partial Fd} = \frac{C_x V_{af}}{V_m} \quad (27)$$

Para el sesgo ( $b_i$ ) y la precisión ( $S_r$ ) los coeficientes son iguales a la unidad.

Los coeficientes nos ayudan a cuantificar la ponderación de cada factor y la uniformidad de unidades.

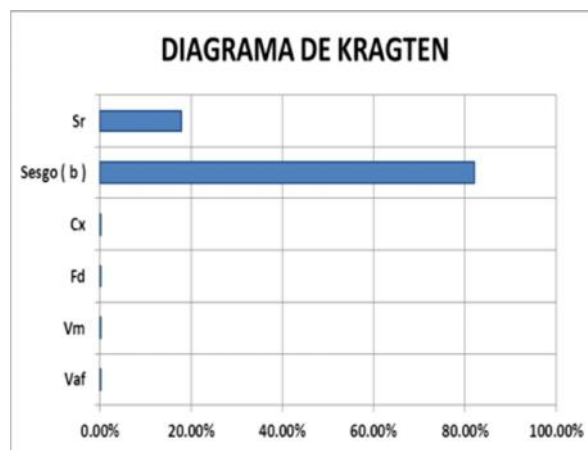
**Tabla 4.** Resultado de la estimación de la incertidumbre combinada ( $u_c$ ).

|            |              |
|------------|--------------|
| $u_c$      | <b>0.068</b> |
| $U_{95\%}$ | 0.260        |
| C          | 5.234        |

Siendo esta la incertidumbre combinada en mg/L para la concentración C.

**Tabla 5.** Cálculo de las contribuciones de los factores.

| Factores  | Valores | Incert. | Coef. Sens. | Aporte   | Contribuc. |
|-----------|---------|---------|-------------|----------|------------|
| $V_{af}$  | 100     | 0.037   | 0.052       | 0.000004 | 0.006%     |
| $V_m$     | 100     | 0.037   | -0.052      | 0.000004 | 0.006%     |
| Fd        | 1       | 0.000   | 5.234       | 0.000006 | 0.008%     |
| $C_x$     | 5.234   | 0.000   | 1.000       | 0.000000 | 0.000%     |
| Sesgo (b) |         | 0.236   | 1.000       | 0.055522 | 82.149%    |
| $S_r$     |         | 0.110   | 1.000       | 0.012052 | 17.831%    |



**Fig. 3** Diagrama de Kragten para las contribuciones de las incertidumbres estándares.

### Paso 5 Estimación de la incertidumbre expandida

La incertidumbre expandida viene dada por:

$$U = Ku_c \quad (29)$$

Donde U es la incertidumbre expandida; K es el factor de cobertura a estimar;  $u_c$  es la incertidumbre combinada [1].

Estimación del factor de cobertura.- Una manera de estimar el factor de cobertura es asumir que tiene una distribución t-student [5].

$$K = t(v_{eff}, \text{alfa}) \quad (30)$$

Donde t es la distribución t-student; alfa es el nivel de significancia;  $v_{eff}$  son los grados de libertad efectivos, los cuales se estiman con la fórmula de Welch-Satterthwaite:

$$v_{eff} = \frac{u_c^4}{\sum_{i=1}^n \frac{c_i^4 u^4(x_i)}{v_i}} \quad (31)$$

Donde  $u_c$  es la incertidumbre combinada;

$C_i$  es el coeficiente de sensibilidad para el i-ésimo factor;  $u(x_i)$  es el i-ésimo factor;  $v_i$  es el i-ésimo grado de libertad del factor asociado.

Los grados de libertad para las incertidumbres de tipo A, se calculan de la siguiente manera:

$$v_i = n - 1 \quad (32)$$

Donde n es la cantidad de ensayos o datos realizados para estimar la incertidumbre de dicho factor.

Los grados de libertad para las incertidumbres tipo B, se calculan dependiendo de la fiabilidad que pueda suponerse al valor de dicha componente [1, 5 y 7].

$$v_i = \frac{1}{2} \left[ \frac{\Delta u(x_i)}{u(x_i)} \right]^{-2} \quad (33)$$

Donde el término en corchetes es la incertidumbre relativa de  $u(x_i)$ .

Otra manera de expresar la ecuación (33) es:

$$v_i = \frac{1}{2} [r]^{-2} \quad (34)$$

Donde alfa es el nivel de significancia a trabajar, generalmente se asume = 0.05.

Por lo tanto, para los factores:

**Tabla 6.** Valores de grados de libertad para los factores.

| Factores        | Valores | Incert. | Coef. Sens. | Aporte   | (C         | Nº repectic. | Alfa (a) | V <sub>i</sub> |
|-----------------|---------|---------|-------------|----------|------------|--------------|----------|----------------|
| V <sub>af</sub> | 100     | 0.037   | 0.052       | 0.000004 | 0.00000000 |              | 0.05     | 200            |
| V <sub>m</sub>  | 100     | 0.037   | -0.052      | 0.000004 | 0.00000000 |              | 0.05     | 200            |
| F <sub>d</sub>  | 1       | 0.000   | 5.234       | 0.000006 | 0.00000000 |              | 0.05     | 200            |
| C <sub>x</sub>  | 5.234   | 0.000   | 1.000       | 0.000000 | 0.00000000 |              | 0.05     | 200            |
| Sesgo (b)       | 0       | 0.236   | 1.000       | 0.055522 | 0.00010630 | 30           |          | 29             |
| S <sub>r</sub>  | 0       | 0.110   | 1.000       | 0.012052 | 0.00000501 | 30           |          | 29             |

Resolviendo la ecuación (31) a partir de la tabla 6, se obtiene:

**Tabla 7. Factor de cobertura K.**

| $V_{\text{eff}}$        | <b>41.039</b> |
|-------------------------|---------------|
| $V_{\text{eff reales}}$ | 41            |
| ALFA                    | 0.05          |
| K                       | 2.02          |

Estimación de la incertidumbre expandida.- Multiplicando el valor de  $u_c$  de la Tabla 4 y el factor de cobertura K de la Tabla 7 en la ecuación (46), obtenemos:

$$U = 0.260 \times 2.02 = 0.525 \text{ mg/L} \quad (29)$$

Informe de la incertidumbre expandida.- Método:  $C \pm U$  (unidades).

Donde C es la concentración de rutina del analito en estudio; U es la incertidumbre expandida.

Para el caso de la determinación de Bario por espectrometría de absorción atómica para agua residual sería:

Bario total:  $5.234 \pm 0.525 \text{ mg/L}$

La incertidumbre informada es estimada usando un factor de cobertura de 2.02 al 95% de confianza.

### CONCLUSION

Cada resultado de ensayo tiene su propio valor de incertidumbre asociado.

La estimación de incertidumbre sirve como intervalo de confianza para verificar el cumplimiento del analito de interés con cualquier requisito técnico.

### REFERENCIAS

1. **BIPM/IEC/IFCC/ISO/IUPAC/IUPAP/OIM L**, "Guide to the expression of uncertainty in measurement", GUM (1993).
2. **ISO-TS 21748:2004, IDT**, "Guidance for the use of repeatability, reproducibility and trueness estimates in measurement uncertainty estimation".
3. **DIRECTRIZ CRT-acr-09-D**, "Directriz para la estimación y expresión de la incertidumbre de la medición", Versión 00, 2008.
4. **EURACHEM/CITAC Guide** –"Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement"– Third Edition 2012.
5. **Adams, T. M.**, "Guide for estimation of measurement uncertainty in testing", A2LA, 2002.
6. **Puglisi, C., Kornblit, F.**, "Incertidumbre de medición en química analítica. Recta de calibración". Buenos aires, Argentina.
7. **Perruchet, C., Priel, M.**, "Estimación de la incertidumbre, medidas y ensayos". AENOR, España 2000.

Correspondencia: jcameroj@uni.edu.pe

Recepción de originales: enero 2013

Aceptación de originales: abril 2013