

Estimación de la incertidumbre de la medición en análisis químico, un caso de estudio

Measurement Uncertainty Estimation in Chemical Analyse, a Study Case

Lic. Amauris Hechavarría-Hernández^I, Dra. C. María de los Ángeles Arada-Pérez^{II}

amauris@ltu.hidro.cu

^IEmpresa Nacional de Análisis y Servicios Técnicos, Las Tunas, Cuba; ^{II}Universidad de Oriente, Santiago de Cuba, Cuba

Recibido: 1 de marzo de 2016

Aprobado: 3 de septiembre de 2016

Resumen

La demanda creciente de resultados confiables y reproducibles concede a la incertidumbre de la medición una importancia decisiva e impone a los laboratorios analíticos la estimación adecuada de esta. En este trabajo se presenta la estimación de la incertidumbre de la medición en la determinación de sulfato en aguas a través del enfoque GUM y el análisis de algunos aspectos asociados a esta. Se identificaron como principales fuentes, la absorbancia influida por el efecto de la matriz y el modelo matemático de la regresión empleado. Se determinó la tendencia de variación de la incertidumbre con la concentración y la necesidad de reportarla asociada al nivel de concentración del resultado. Fue demostrada la importancia de verificar los estimados de incertidumbre y el inconveniente en este caso de emplear soluciones especialmente preparadas para obtener los mismos. Se evidenció la contribución que tiene el componente muestreo sobre la incertidumbre global del resultado.

Palabras clave: incertidumbre de la medición, GUM, determinación de sulfato, metrología en química.

Abstract

The increasing demand of reliable results give to measurement uncertainty a key importance and impose to analytical laboratories a correct estimation of this. An estimation of measurement uncertainty of the sulphate determination in water, using GUM approach and the analysis of some associated topics, is presented. The principal sources identified were, absorbance influenced by matrix effect and the mathematical regression model used. It was determined the uncertainty variation trend with concentration and emphasized the necessity of informing the uncertainty according to concentration level of result. It was demonstrated the importance of verify the uncertainty estimates and the inconvenience to use specially prepared solutions to obtain it. It became evident the contribution of sampling component into global uncertainty of result.

Keyword: measurement uncertainty, GUM, sulphate determination, metrology in chemistry.

Introducción

La incertidumbre de la medición tiene una importancia decisiva en el aseguramiento de la calidad y la metrología en Química. La demanda creciente de resultados confiables y reproducibles impone a los laboratorios analíticos una estimación adecuada de esta.

La norma NC-ISO/IEC 17025:2006 [1], la cual es la base para la acreditación de los laboratorios, prescribe explícitamente que los laboratorios de ensayos deben tener y aplicar procedimientos para la determinación de la incertidumbre de la medición.

Un resultado sin incertidumbre puede ser considerado como un resultado incompleto [2], esta es la razón por la cual han sido publicados un gran número de documentos relacionados con la estimación de la incertidumbre en análisis químico. La mayoría son guías generales [3-5] o son el producto de trabajos desarrollados bajo condiciones experimentales controladas. No obstante, los laboratorios necesitan procedimientos prácticos de estimación, insertados en las condiciones rutinarias bajo la cuales operan. A pesar de que en la guía de EURACHEM/CITAC [6] y en algunos artículos aparecen determinados ejemplos [7, 8], persiste una gran avidez de estos en la comunidad analítica.

Un enfoque muy difundido es el conocido como GUM, descrito entre otros documentos en la norma NC-TS 367:2008 [9]. También denominado como “*bottom-up*”, lo que significa que las fuentes de incertidumbre que intervienen en el proceso de medición son identificadas y posteriormente las incertidumbres combinadas. La aplicación de métodos matemáticos como el Kragten hace la tarea de cálculo relativamente simple [10].

No obstante, en el proceso de estimación es frecuente que los laboratorios analíticos se enfrenten a un conjunto de problemáticas relacionadas con el mismo, algunas de las cuales se abordan en este trabajo. En primer lugar, existe el riesgo de no llegar a una identificación exhaustiva de las principales fuentes de incertidumbre. Asociado a esto, e influenciado por la tendencia a sentirse cómodos al obtener incertidumbres pequeñas [11], está la usual ausencia de verificación de los estimados de incertidumbre obtenidos. Es una práctica común estimar la incertidumbre a un nivel de concentración dado y aplicar está a todo el dominio de cuantificación del método analítico.

Por último, los laboratorios frecuentemente no estiman la componente del muestreo en la incertidumbre final del resultado emitido, a pesar de que en muchos casos ejecutan la

toma de muestra. Sin embargo, el proceso de medición en Química incluye el muestreo como una etapa decisiva, con una influencia crítica en el resultado final.

En este trabajo se presentan los resultados de la estimación de la incertidumbre de la medición de la concentración de sulfato por el método turbidimétrico, en cinco muestras de agua en orden creciente de concentración. Además de explorar y discutir las manifestaciones de los aspectos relativos a la estimación, abordados anteriormente.

Materiales y métodos

Uno de los métodos más utilizados para la determinación de sulfato en agua es el conocido como turbidimétrico. En este caso la estimación de la incertidumbre del sistema analítico está relacionada con la determinación de sulfato en agua a partir del procedimiento de laboratorio PA06 [12] el cual tiene como referencia la NC 93-01-118 [13]. En este trabajo se emplea el término “absorbancia” para referir a la absorbancia aparente, aunque se reconoce que el fenómeno fundamental que ocurre en el sistema analítico no es la absorción molecular sino la dispersión de la radiación por los cristales de BaSO₄.

Los detalles para preparar el gráfico de calibración aparecen en el PA06 antes mencionado. Para la estimación de las incertidumbres se emplearon cinco disoluciones que abarcaran todo el rango de trabajo del método. Las mismas consisten en materiales de referencia internos, preparados a partir de la fortificación de matrices reales con cantidades conocidas de analito, con concentración nominal de 10,41; 20,35; 36,03 y 58,81 mg/L. Además, se utilizaron datos del uso en rutina de la disolución (25,00 mg/L) empleada para el aseguramiento de calidad del ensayo, la cual es preparada con agua destilada. Todas las mediciones fueron efectuadas bajo la condición de medición de precisión intermedia (PI) [14], diez réplicas por duplicado, para obtener la sumatoria de las varianzas de la absorbancia en PI. Las muestras antes de ensayarlas fueron filtradas utilizando filtros de tamaño de poro de 0,45 µm.

Todos los reactivos empleados fueron de calidad puro para análisis de la marca MERCK. La absorbancia fue medida haciendo uso de un espectrofotómetro UV-VIS marca LGS-53 a una longitud de onda de 440 nm en cubetas de vidrio de 1 cm de paso óptico.

Modelo de medición

Para la construcción de la curva de calibración se midieron las absorbancias de las soluciones patrón C₁-C₈ de sulfato, y se obtuvieron los valores de absorbancia A₁-A₈. A partir de estos datos se estableció el modelo de regresión con la ecuación 1.

$$A_{\text{SO}_4^{2-}} = b_0 + b_1 * C_{\text{SO}_4^{2-}} \quad (1)$$

donde

A_{SO₄²⁻} es la absorbancia

C_{SO₄²⁻} es la concentración en mg/L

b₀ y b₁ son los coeficientes que representan el intercepto y la pendiente respectivamente.

Se realizó un estudio corroborando la linealidad del modelo [15]. Acorde al procedimiento de medición [12], la concentración de sulfato se determina según la ecuación 2:

$$C_{\text{SO}_4^{2-}} = \frac{(A_{\text{SO}_4^{2-}} - \Delta C_{\text{dc}}) - b_0}{b_1} * f_d \quad (2)$$

Donde los nuevos términos f_d y ΔC_{dc} representan el factor de dilución y un término que hace referencia a la posible corrección sobre la absorbancia por el efecto del color de la muestra cuyo valor en este caso se asume 0 unidades de absorbancia (UA), solo se toma en cuenta su incertidumbre u (ΔC_{dc}).

Identificación de las fuentes de incertidumbre

La forma empleada es a partir de las magnitudes de entrada del modelo de medición empleando un diagrama causa efecto. De este modo se logra la identificación de las principales fuentes y otras contribuciones asociadas a estas.

Cuantificación de las fuentes de incertidumbre**Factor de dilución (f_d)**

Se asume el uso de volumétrico de 100 cm³ y pipeta de 50 cm³ en el proceso de dilución de la muestra al ser la combinación más frecuente en el trabajo de rutina en el laboratorio.

Volumen del volumétrico (V_m)

La incertidumbre del volumétrico empleado en la preparación de la dilución de alguna muestra comprende las siguientes fuentes: incertidumbre en el llenado del matraz hasta el aforo 1), la incertidumbre de la calibración 2) y la incertidumbre en el volumen causada por la diferencia de temperatura entre la calibración y el medio en el laboratorio 3).

El enrase del volumétrico se realiza gota a gota, entonces la incertidumbre en el llenado hasta el aforo sería en principio ± 1 gota, que puede quedar en forma de gotitas en el cuello del matraz o es error del analista sobrepasando o quedando por debajo del aforo. Se estimó para los volumétricos de $100 \text{ cm}^3 \pm 2$ gotas. Por lo tanto, asumiendo un volumen para una gota de $0,03 \text{ cm}^3$ y una distribución rectangular, la incertidumbre estándar sería como la ecuación 3:

$$u(V_{m,\text{enrase}}) = \frac{0,06}{\sqrt{3}} \quad (3)$$

Acorde a los datos de la calibración, esta se efectuó a 23°C , la temperatura en el laboratorio se mantuvo $26 \pm 3^\circ\text{C}$ por lo que $\Delta t = \pm 3^\circ\text{C}$, asumiendo una distribución rectangular. El coeficiente de expansión del agua es $\gamma = 2,1 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, la incertidumbre estándar causada por el efecto de la temperatura es determinada por la ecuación 4:

$$u(V_{m,\text{temp}}) = \frac{V_m * \Delta t * \gamma}{\sqrt{3}} \quad (4)$$

La incertidumbre de la calibración es aportada por el proveedor de esta. Finalmente, la incertidumbre aportada por el volumétrico es calculada según la ecuación 5:

$$u(V_m) = \sqrt{u(V_{m,\text{enrase}})^2 + u(V_{m,\text{cal}})^2 + u(V_{m,\text{temp}})^2} \quad (5)$$

Volumen de la pipeta (V_p)

A la incertidumbre del volumen de las pipetas contribuyen la repetibilidad del volumen descargado por la pipeta 1), la incertidumbre de la calibración de la pipeta 2) y la incertidumbre en el volumen, causada por la diferencia de temperatura entre la calibración y el medio en el laboratorio 3). La incertidumbre de la repetibilidad $u(V_p, \text{Rep})$ fue determinada como la desviación estándar de las mediciones gravimétricas de

Estimación de la incertidumbre de la medición en análisis químico, un caso de estudio
 10 descargas sucesivas del volumen de la pipeta. La incertidumbre de la calibración es aportada por el proveedor de la calibración. La incertidumbre relacionada con la diferencia de temperatura entre la calibración y la del laboratorio se calcula de manera similar a la de los volumétricos. La incertidumbre aportada por la pipeta se calcula según la ecuación 6:

$$u(V_p) = \sqrt{u(V_p, \text{Rep})^2 + u(V_p, \text{cal})^2 + u(V_p, \text{temp})^2} \quad (6)$$

La incertidumbre debida al proceso de dilución de la muestra se obtiene por la ecuación 7:

$$u(f_d) = \sqrt{u(V_p)^2 + u(V_m)^2} \quad (7)$$

Absorbancia de la muestra

La incertidumbre de la medición de la absorbancia $u(A)$ incluye las siguientes fuentes:

- **Instrumentales:** 1) precisión intermedia de la absorbancia, 2) incertidumbre debida a la deriva del espectrofotómetro, 3) incertidumbre debida al redondeo de la lectura.
- **Químicas:** 4) Incertidumbre debida a la uniformidad de los cristales de BaSO_4 , 5) efecto interferente por los componentes de la matriz de la muestra.

Los estimados de la incertidumbre de la precisión intermedia fueron determinados experimentalmente según se describió anteriormente y se considera que agrupan las fuentes (1, 4 y 5). La lectura de absorbancia del espectrofotómetro UV-VIS marca LGS-53 tiene tres lugares después de la coma [16], por lo tanto la incertidumbre asociada al redondeo (ecuación 8) es:

$$u(A, \text{redondeo}) = \frac{0,0005}{\sqrt{3}} \quad (8)$$

La deriva se tomó del manual del espectrofotómetro y la incertidumbre se calculó según ecuación 9:

$$u(A, \text{deriva}) = \frac{0,002}{\sqrt{3}} \quad (9)$$

La ecuación para el cálculo de la incertidumbre de la absorbancia se obtiene según la ecuación 10:

$$u(A) = \sqrt{u(A, PI)^2 + u(A, deriva)^2 + u(A, redondeo)^2} \quad (10)$$

Corrección por color de la muestra

Incertidumbre debida a la corrección aplicada a la lectura de absorbancia por el efecto del color de la muestra. Sobre la base de nuestra experiencia se asume una distribución rectangular y una incertidumbre de $u(\Delta C_{dc}) = 0,004$ UA.

Desviación estándar de b_0 y b_1

Las desviaciones estándar de b_0 y b_1 determinadas a partir de las estadísticas de la regresión son empleadas para estimar sus correspondientes incertidumbres estándar $u(b_0)$ y $u(b_1)$.

La incertidumbre debida a la precisión del proceso analítico quedaría según la ecuación 11:

$$u_c(C_{SO_4^{2-}}) = \sqrt{\left(\frac{\partial C_{SO_4^{2-}}}{\partial A} u(A)\right)^2 + \left(\frac{\partial C_{SO_4^{2-}}}{\partial b_0} u(b_0)\right)^2 + \left(\frac{\partial C_{SO_4^{2-}}}{\partial b_1} u(b_1)\right)^2 + \left(\frac{\partial C_{SO_4^{2-}}}{\partial f_d} u(f_d)\right)^2 + \left(\frac{\partial C_{SO_4^{2-}}}{\partial \Delta C_{dc}} u(\Delta C_{dc})\right)^2} \quad (11)$$

Muestreo

Para los propósitos de este trabajo solo se consideró la contribución a la incertidumbre del muestreo de la heterogeneidad del medio muestreado, provocada por la dinámica de los procesos que ocurren en el cuerpo de agua. No obstante, se reconoce que otras fuentes como la estabilidad de la muestra pudieran tener una contribución importante [17, 18].

Para estimar la incertidumbre relacionada con el muestreo se partió de un plan de muestreo diseñado para dos embalses. En el primero, se tomaron muestras en 17 puntos superficiales dispersos a través de todo el cuerpo de agua, de manera que fuesen los más representativos posible. En cada punto se tomaron dos muestras, separadas una de otra aproximadamente 10 m. Se analizaron las 34 muestras para estimar experimentalmente la incertidumbre del muestreo $u(M)$. En el segundo, se tomaron muestras en seis puntos, tres en cada uno, dos en la superficie, separadas aproximadamente 10 m y otra a una profundidad de 3 m. En total, se analizaron 18 muestras para estimar la incertidumbre. La $u(M)$ se determina a través de la sumatoria de las varianzas entre las muestras replicadas para cada punto. En la figura 1 se ilustra el esquema empleado para estimar la $u(M)$.

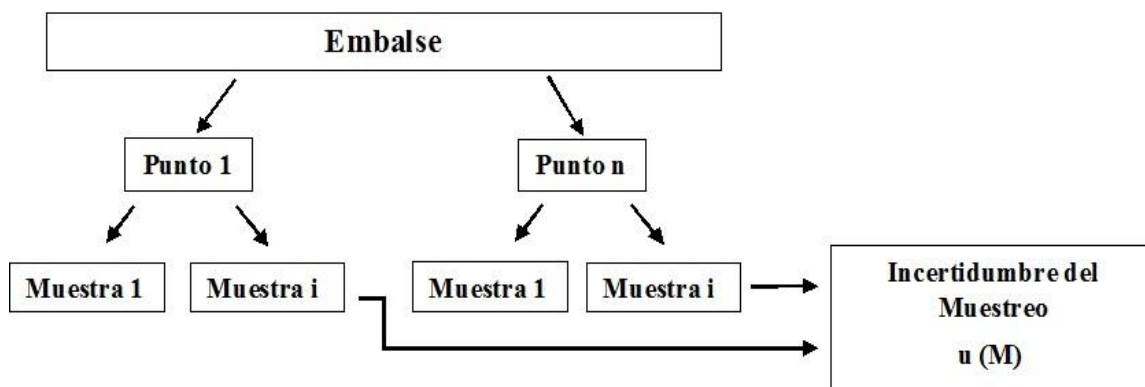


Figura 1. Ilustración del esquema para la estimación de la incertidumbre del muestreo

Cálculos

Los cálculos fueron llevados a cabo basados en el enfoque GUM [9], empleando el método de hojas dinámicas de Excel, Kragten [10]. El sesgo fue determinado según Barwick y Ellison [19]. El sesgo no fue significativo para ninguna muestra; no obstante, cuando su incertidumbre u_{δ} fue superior al 30 % de la incertidumbre del resultado, esta se incluyó en los cálculos de la incertidumbre combinada u_c (ecuación 12).

$$u_c(\text{Análisis}) = \sqrt{u(\text{precisión})^2 + u(\text{sesgo})^2} \quad (12)$$

Para las muestras correspondientes, una vez obtenida la incertidumbre del proceso analítico $u(\text{Anal.})$ se combinó con la incertidumbre del muestreo $u(M)$ para llegar a la incertidumbre final sobre el resultado, según ecuación 13:

$$u_c(\text{final } C_{\text{SO}_4^{2-}}) = \sqrt{u(\text{Anal.})^2 + u(M)^2} \quad (13)$$

Estadístico T (T)

La forma para verificar los estimados de las incertidumbres del proceso de análisis fue el uso del parámetro estadístico T (T) [20] a través de los resultados obtenidos por el laboratorio, haciendo uso del método analítico en cuestión, en dos ensayos de aptitud (EA). Este parámetro sirve para verificar si la distribución de las diferencias observadas entre los resultados obtenidos y el valor asignado es consistente con la incertidumbre asignada a estos; tiene una distribución aproximada a la distribución chi cuadrado (χ^2).

Se acepta el valor calculado de T , y se verifica el estimado de u_c , si está dentro del intervalo $\chi^2(v, 0.05) \leq T \leq \chi^2(v, 0.95)$ de la distribución χ^2 para el número de grados de libertad correspondiente v (ecuación 14).

$$T = \sum_{j=1}^k \sum_{i=1}^{n_j} \frac{(y_{ij} - \mu_j)^2}{u(y_{ij})^2} \quad (14)$$

donde

k número de grupos de resultados

n número de replicados por grupo

$u(y_{ij})$ incertidumbre estándar combinada sobre el resultado del laboratorio

y_{ij} resultado de la medición

μ_j resultado esperado (valor asignado, VA)

Resultados y discusión

Para comprender cuáles son las fuentes de incertidumbre identificadas que afectan el resultado en la figura 2, se muestra el diagrama causa efecto.

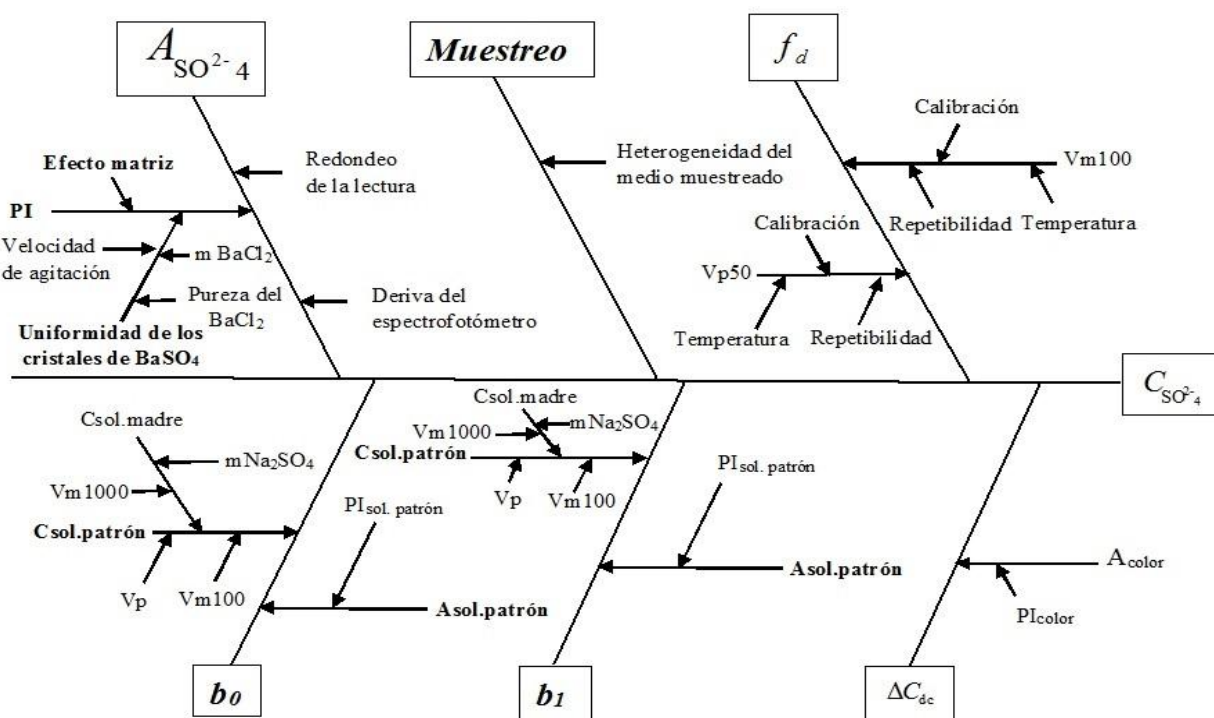


Figura 2. Diagrama causa efecto, las principales fuentes de incertidumbre que afectan el resultado marcadas en negritas

Como resultado de la aplicación del enfoque GUM, en la tabla 1 se expone el resultado de la cuantificación de las fuentes de incertidumbre identificadas según el modelo de medición, para el método turbidimétrico de determinación de sulfato en agua, las cuales fueron consideradas para estimar la u_c del resultado final. Además, se incluye la incertidumbre del sesgo, la que solo resultó inferior al 30 % para la muestra 3.

Puede señalarse como principales contribuciones, la incertidumbre asociada a absorbancia de la muestra $u(A)$, lo cual está relacionado con la precisión de la señal debida a los efectos de la uniformidad de los cristales de $BaSO_4$ formados y a la matriz, evidenciándose a través del resultado de la muestra 3. Esta es una disolución sintética de Na_2SO_4 , no ha sido preparada fortificando una muestra real, como el resto de las muestras. Es una disolución exclusiva del analito, por lo cual aquí no se presenta el efecto de la matriz.

La otra contribución es la del modelo matemático de la regresión $u(b_0)$ y $u(b_1)$, asociada a la absorbancia y la concentración de las soluciones patrón empleadas. En el caso de la muestra 5, la concentración está fuera del rango de trabajo del método y fue necesario efectuar una dilución previa, a pesar de esto se pudo observar que el efecto de la dilución $u(f_d)$ no contribuye significativamente a la incertidumbre (tabla 1):

TABLA 1. PRESUPUESTO DE INCERTIDUMBRE PARA EL MÉTODO TURBIDIMÉTRICO DE DETERMINACIÓN DE SULFATO EN AGUA

	Muestra				
Parámetros experimentales	1	2	3	4	5
$C_{observada}$ (mg/L)	9,13	20,94	24,81	38,12	59,25
Incertidumbres de magnitudes de entrada					
*$u(A)$	1,28	0,99	0,33	1,19	1,71
*$u(b_0)$	0,28	0,28	0,28	0,28	0,57
*$u(b_1)$	0,10	0,22	0,26	0,40	0,62
*$u(f_d)$	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04
*$u(\Delta C_{dc})$	0,04	0,04	0,00	0,04	0,07
Incertidumbre del sesgo					
u_δ (mg/L)	1,05	1,04	0,11	1,03	1,05
Incertidumbres absoluta y relativa					
u_c (mg/L)	1,69	1,49	0,50	1,65	1,87
u_c (%)	18,51	7,11	2,03	4,33	3,15
U_c (mg/L) $k=2$	3,38	2,98	1,01	3,30	3,74
U_c (%) $k=2$	37,02	14,22	4,07	8,66	6,31

* Incertidumbres estándar expresadas en mg/L

Además, a modo de ejemplo, en la figura 3 se muestra la contribución relativa de las fuentes de incertidumbre identificadas según el modelo de medición para las muestras 1 y 5, respectivamente.

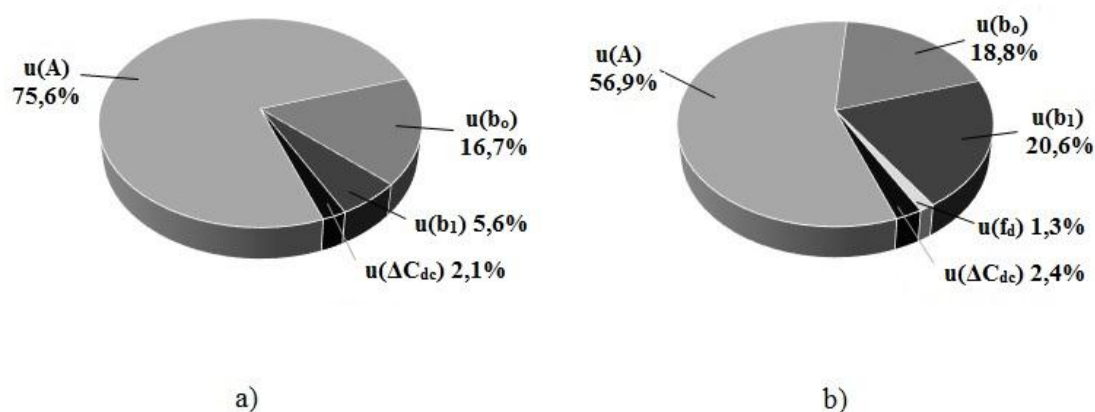


Figura 3. Contribución relativa de las fuentes de incertidumbre consideradas a partir del modelo de medición, a) muestra 1 y b) muestra 5

Incertidumbre vs Concentración

Los estimados de incertidumbres relativas expandidas $U_c(\%)$ obtenidos confirman, de manera general, una disminución de las mismas con respecto a la concentración en el rango estudiado, siguiendo la tendencia reportada en la literatura para otros sistemas analíticos [21-23].

Se evidencia a través de los estimados de las incertidumbres obtenidos la notoriedad de la relación incertidumbre concentración, sobre lo cual resulta interesante llamar la atención. Es importante reportar un estimado de incertidumbre acorde al nivel de concentración del resultado analítico. Por ejemplo, como se aprecia en la figura 4, aplicar el estimado de $U_c(\%)$ obtenido para un nivel de concentración medio del rango de trabajo del método, a resultados en el nivel bajo implicaría subestimar la $U_c(\%)$ y, por el contrario, si se aplica a resultados obtenidos en el nivel alto significaría aportar un estimado de $U_c(\%)$ sobrestimado.

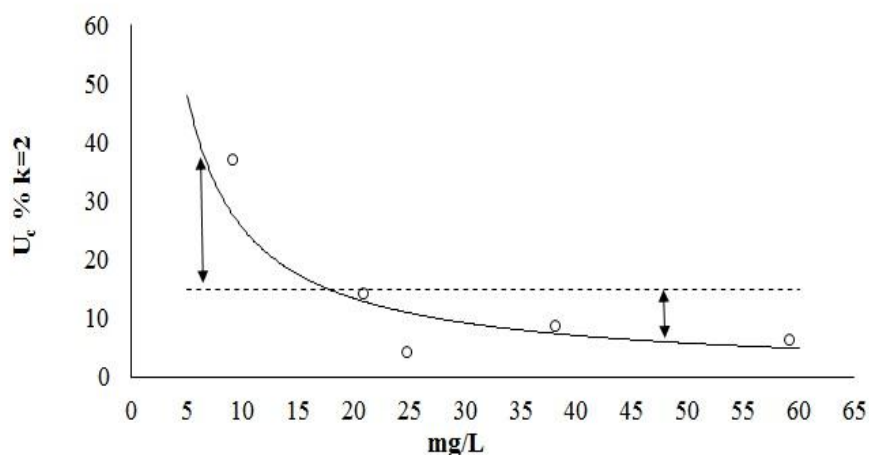


Figura 4. Tendencia de la U_c (%) $k=2$, según la concentración, línea continua. Aplicación de la misma U_c (%) para todo el dominio de cuantificación del método, línea discontinua

Pero, tomando en cuenta que en este trabajo se ha estimado la incertidumbre a varios niveles de concentración, es posible expresar la U_c (%) según rangos de concentración (figura 5.)

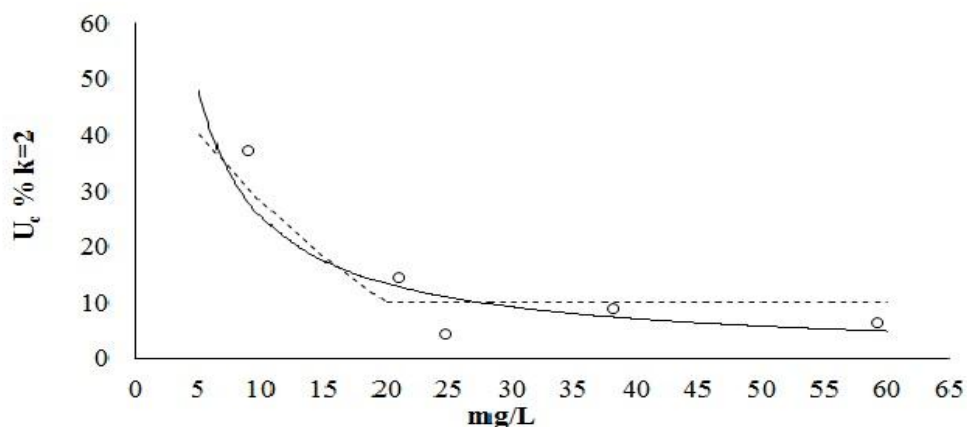


Figura 5. Expresión de la U_c (%) $k=2$, estimada para el sistema analítico por rangos de concentración, línea discontinua

Para resultados superiores a 20 mg/L, donde la U_c (%) tiende a ser constante respecto a la concentración, se puede expresar un 10 % y para valores inferiores se asume el valor máximo de incertidumbre combinada estimado, 37 %. De este modo, se logra “ajustar” la U_c (%) al nivel de concentración del resultado reduciendo, significativamente, la subestimación y sobreestimación de la U_c (%) por este concepto.

¿Son los estimados de incertidumbre correctos? (tabla 2)**TABLA 2. RESULTADO DE LA VERIFICACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE ESTIMADA Y REPORTADA POR EL LABORATORIO**

EA	VA	u_c	y_1	y_2	y_3	y_4	T	v
ENAST 2009	14,9	0,5	15,0	15,3	14,0	13,8	8,34	3
15M1A.1	24,8	0,5	26,2	25,1	27,5	25,3	36,01	3

VA – Valor asignado a la concentración de sulfato aportada por el proveedor de EA.

u_c – Incertidumbre combinada estimada por el laboratorio y asignada a los resultados.

y_1 - y_4 – Resultados de la concentración de sulfato determinada por el laboratorio.

T – Estadístico T determinado para el conjunto de resultados.

v – Grados de libertad.

Todas las concentraciones e incertidumbres están expresadas en mg/L.

Como se establece el procedimiento analítico PA 06 [12] el laboratorio reporta como estimado de u_c el obtenido a partir de la solución control interno (muestra 3; 25,00 mg/L), fue escogida así pues esta es la concentración intermedia en el dominio de cuantificación del método. ¿Es correcto este estimado de u_c ? Hasta aquí, la respuesta a esta pregunta pudiera parecer afirmativa, basado en el hecho de que han sido cuantificadas las principales fuentes de incertidumbres correspondientes a las magnitudes presentes en el modelo de medición, pero no es suficiente.

La tabla 2 permite apreciar los resultados de la verificación de la u_c a través del cálculo del estadístico T partiendo de datos de participación en dos EA [24, 25]. En ambos, se emplearon muestras de agua natural. En el primer EA el valor calculado del estadístico T es de 8,34, en el siguiente EA se obtuvo un valor T de 36,01. El rango de aceptación es de 0,352 - 7,81; como se puede observar la dispersión de los resultados supera lo que su incertidumbre predice.

El haber empleado el estimado correspondiente a la muestra 3 (25,0 mg/L) condujo a reportar una incertidumbre minimizada. Concluyendo que el procedimiento analítico es más exacto de lo que en la práctica rutinaria se observa.

Trabajar con disoluciones especialmente preparadas para obtener los estimados de u_c resulta más fácil o práctico para los laboratorios. Pero es evidente que existe un riesgo, real e imposible de ignorar en este caso, de obtener u_c minimizadas que en ocasiones

Estimación de la incertidumbre de la medición en análisis químico, un caso de estudio
son “confortables” para cliente y analista, pero que conducen a interpretaciones incorrectas de los resultados. Hubiera sido más representativo emplear, en este caso, el estimado obtenido con la muestra 2 con el cual se habrían obtenido valores de T de 1,01 y 4,35, respectivamente.

El empleo de herramientas como el estadístico T permitió poner de manifiesto la importancia de verificar los estimados de incertidumbre obtenidos evitando de esta manera la tendencia frecuente de aceptar las u_c obtenidas sin mayores cuestionamientos.

Incertidumbre relacionada con el muestreo

El resultado de las contribuciones relativas a la incertidumbre del resultado analítico de los componentes análisis y muestreo se ilustra en la figura 6 para dos muestras diferentes.

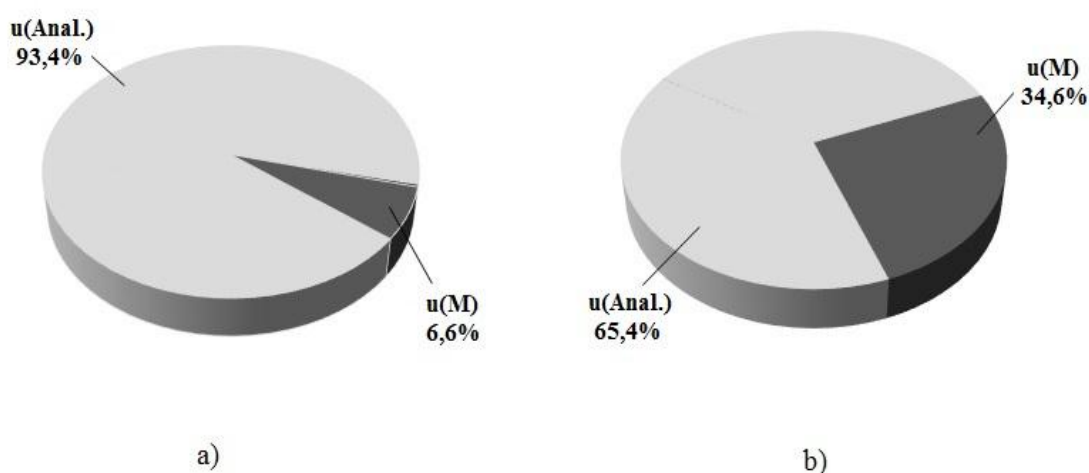


Figura 6. Contribución relativa de los componentes análisis y muestreo a la incertidumbre del resultado, a) $c = 7,40$ mg/L y b) $c = 34,00$ mg/L.

A pesar de que en ambos casos la contribución del muestreo no es la fuente mayoritaria, se evidencia que constituye un componente que no se debe ignorar en el presupuesto de la u_c . La heterogeneidad de medio muestreado, asociada a la dinámica del cuerpo de agua es la responsable de esta contribución [26].

La tabla 3 muestra, en términos cuantitativos, cuánto aumenta la incertidumbre combinada del resultado emitido por el laboratorio para las dos muestras en cuestión, con la inclusión del componente muestreo. En la muestra de $c = 7,40$ mg/L aumenta un 3,4 % y en la de $c = 34,00$ mg/L un 19,1 %. Debe resaltarse que la distribución del

sulfato en agua natural resulta más homogénea que en otras matrices, así como el hecho de haber ignorado algunas fuentes que contribuyen a la u (M). Estas son las causas por las cuales los incrementos producidos por la u (M) pueden parecer discretos. A pesar de esto su importancia se pone de manifiesto atendiendo al resultado y la decisión a tomar a partir de este.

TABLA 3. INCERTIDUMBRE COMBINADA DEL RESULTADO DE LA DETERMINACIÓN DE SULFATO EN AGUAS

c (mg/L)	7,40	34,00
<i>Incertidumbre del análisis</i>		
u_c (mg/L)	1,69	1,65
u_c (%)	18,48	4,32
<i>Incertidumbre de muestreo</i>		
u_c (mg/L)	0,45	1,20
u_c (%)	4,75	3,21
<i>Incertidumbre del resultado</i>		
u_c (mg/L)	1,75	2,04
u_c (%)	19,12	5,34

En la figura 7 se representa, gráficamente, cómo la incertidumbre (considerando o no el muestreo) puede afectar un proceso de toma de decisión.

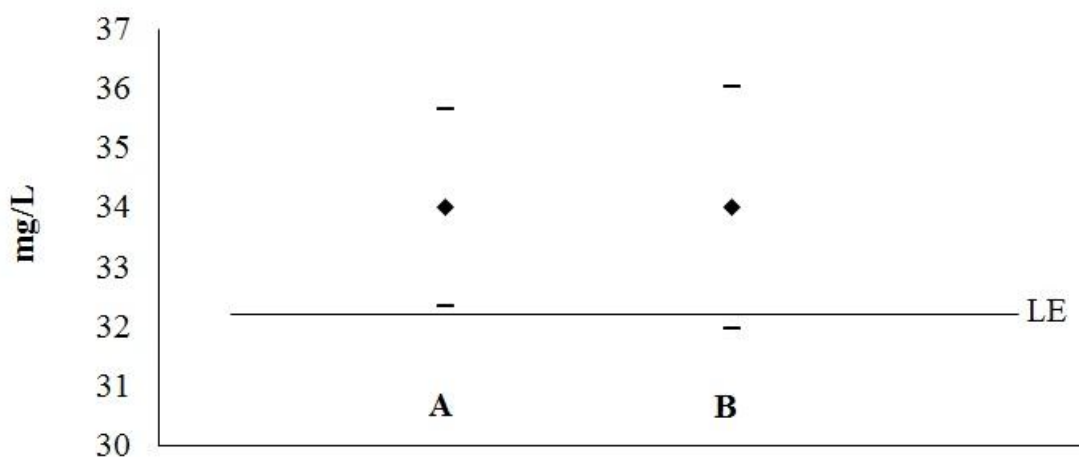


Figura 7. Representación gráfica de dos casos de toma de decisión (A y B) a partir del resultado analítico. LE límite de especificación

Una situación frecuente es la evaluación de la conformidad con respecto a un límite máximo de especificación para un uso específico del agua. En este caso, a partir del

Estimación de la incertidumbre de la medición en análisis químico, un caso de estudio
resultado analítico de la muestra tomada en el estudio de la incertidumbre del muestreo (34,00 mg/L) se quiere evaluar si cumple con la especificación del contenido máximo de sulfato en agua para su uso industrial.

Caso A, el resultado solo incluye la u (Anal.); caso B el resultado incluye la u (Anal.) y la u (M). Como se aprecia en el caso A se concluiría erróneamente que el resultado de la muestra sobrepasa el LE, por lo tanto, el agua no es adecuada para el uso previsto. Sin embargo, en el caso B, al ser la incertidumbre mayor, no se puede afirmar a partir de este resultado analítico que se ha sobrepasado el LE y, en consecuencia, concluir que el agua no es adecuada para el uso previsto.

Cuando se trata de tomar una decisión a partir de un resultado analítico es imprescindible tomar en cuenta la incertidumbre asociada a este [27-29], partiendo del principio de que la misma debe incluir todas las contribuciones significativas presentes en el proceso de medición en Química; el mismo comprende desde la toma de muestra, el análisis, hasta la toma de decisión a partir del resultado final [30]. Como se deduce de la tabla 3, ignorar la contribución del muestreo puede conducir a estimados erróneos de la incertidumbre del resultado, lo cual provoca, en no pocas ocasiones, la toma de decisiones incorrectas con sus consecuencias asociadas.

Conclusiones

Como resultado de este estudio se pudo estimar la u_c en la determinación de sulfato en aguas por el método turbidimétrico, para varios niveles de concentración. Fue posible identificar y cuantificar como principales fuentes, la absorbancia influida por la precisión de la señal asociada a los efectos de la uniformidad de los cristales de $BaSO_4$ formados y la matriz. Además, el modelo matemático de la regresión empleado.

Se pudo establecer la tendencia de variación de la incertidumbre combinada relativa con la concentración, similar a la descrita en la literatura y la importancia de reportar la u_c (%) asociada al nivel de concentración del resultado.

Fue demostrada la importancia de verificar los estimados de u_c y el inconveniente en este caso de emplear soluciones sintéticas para obtener los mismos. Se evidenció la influencia que tiene el componente muestreo sobre la incertidumbre global del resultado, destacando la importancia de tomarlo en cuenta en el presupuesto de la incertidumbre ya que forma parte inseparable del proceso de la medición en análisis químico.

Referencias bibliográficas

1. OFICINA NACIONAL DE NORMALIZACIÓN. *Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y de calibración* [ISO/IEC 17025:2005 + corrigendum técnico 1:2006 (traducción certificada), IDT], NC-ISO/IEC 17025:2006. Segunda edición. La Habana, 2006.
2. DE BIÈVRE, P. "Measurement results without statements of reliability (uncertainty) should not be taken seriously". *Accreditation and Quality Assurance*, 1997, **2**, 269, DOI: 10.1007/s007690050147
3. EUROLAB. "Guide to the Evaluation of Measurement Uncertainty for Quantitative Test Results". *Eurolab Technical Report*, **1**, 2006.
4. NORDTEST. *Handbook for calculation of Measurement Uncertainty in Environmental Laboratories*. Nord Test Technical Report 537. Edition 3, 2011. Disponible en <http://www.nordtest.info>.
5. LEITO, I.; JALUKSE, L.; HELM I. *Estimation of measurement uncertainty in chemical analysis course*. Tartu University. 2014. Disponible en <https://sisu.ut.ee/measurement>.
6. EURACHEM. *Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*. EURACHEM / CITAC Guide CG 4. Edition 3, 2012.
7. TRAKS, J.; SOOVÄLI, L.; LEITO, I. "Uncertainty in photometric analysis: a case study". *Accreditation and Quality Assurance*, 2005, **10**, 197–207.
8. SOOLVÄLI, L.; RÕÕM, E.-I.; KÜTT, A.; KALJURAND, I.; LEITO, I. "Uncertainty Sources in UV-Vis Spectrophotometric Measurement". *Accreditation and Quality Assurance*, 2006, **11**, 246–255.
9. OFICINA NACIONAL DE NORMALIZACIÓN. *Guía para la estimación y expresión de la incertidumbre de la medición en análisis químico*, NC-TS 367:2008. Segunda edición. La Habana, 2008.
10. KRAGTEN, J. *Calculating standard deviations and confidence intervals with a universally applicable spreadsheet*. *Analyst*. 1994, **119**, 2161–2165.
11. ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY. "Dark Uncertainty". *AMC Technical Briefs*, **53**, 2012.

12. EMPRESA NACIONAL DE ANÁLISIS Y SERVICIOS TÉCNICOS. *Procedimiento para la determinación de sulfato*, PA 06. Cuba, ENAST, 2012.
13. OFICINA NACIONAL DE NORMALIZACIÓN. *Determinación de sulfatos*, NC 93-01-118. La Habana, 1987.
14. JOINT COMMITTEE FOR GUIDES IN METROLOGY. *International vocabulary of metrology – Basic and general concepts and associated terms* (VIM), JCGM 200:2012. 3rd edition, 2012.
15. EMPRESA NACIONAL DE ANÁLISIS Y SERVICIOS TÉCNICOS. *Cuaderno de validación para la determinación de sulfato*, RA 0505. Cuba, ENAST, 2012.
16. BEL PHOTONICS. Operation Manual UV-Vis spectrophotometer LGS 53. Italy.
17. ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY. “Estimating sampling uncertainty – how many duplicate samples are needed?” *AMC Technical Briefs*, **58**, 2014.
18. RAMSEY, M. H.; THOMPSON, M. “Uncertainty from sampling, in the context of fitness for purpose”. *Accreditation and Quality Assurance*, 2007, **12**, 503–513.
19. BARWICK, V. J.; ELLISON, S. L. R. “Measurement uncertainty: Approaches to the evaluation of uncertainties associated with recovery”. *The Analyst*. 1999, **184**, 981–990.
20. HEYDORN, K., STJERNHOLM-MADSEN, B. “Verification of uncertainty budgets”. *Accreditation and Quality Assurance*, 2005, **10**, 403–408.
21. BETTENCOURT DA SILVA, R., J., N. “Setting Target Measurement Uncertainty in Water Analysis”. *Water*, 2013, **5**, 1279–1302.
22. THOMPSON, M.; COLES, B. J. “Use of the ‘characteristic function’ for modelling repeatability precision”. *Accreditation and Quality Assurance*, 2011, **16**, 13–19.
23. THOMPSON, M. “The Characteristic Function, a Method-Specific Alternative to the Horwitz Function”. *Journal of AOAC International*, 2012, **95**, 1803–1806.
24. EMPRESA NACIONAL DE ANÁLISIS Y SERVICIOS TÉCNICOS. R0305 – INFORME FINAL Ensayo de Aptitud en Agua, R0305. Cuba, ENAST, 2009.

25. EMPRESA NACIONAL DE ANÁLISIS Y SERVICIOS TÉCNICOS. Ensayo de aptitud en agua ronda 15M1A.1 informe final, REA 0602. Cuba, ENAST, 2015.
26. TAYLOR, P. D.; RAMSEY M.H.; POTTS, P.J. "Spatial contaminant heterogeneity: quantification with scale of measurement at contrasting sites". *Journal of Environmental Monitoring*, 2005, **7**, 1364–1370.
27. JOINT COMMITTEE FOR GUIDES IN METROLOGY. Evaluation of measurement data — The role of measurement uncertainty in conformity assessment, JCGM 106:2012, 2012.
28. PRENDILL, L. R. "Using measurement uncertainty in decision-making and conformity assessment". *Metrología*, 2014, **51**, 206–218.
29. ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY. "The importance, for regulation, of uncertainty from sampling". *AMC Technical Briefs*, **42**, 2009.
30. BETTENCOURT DA SILVA, R.; WILLIAMS, A. "Eurachem workshop on quality in analytical measurements: from specification to decision". *Accreditation and Quality Assurance*, 2015, **20**, 43–46.