

ARTÍCULO ORIGINAL

Incertidumbre de la medición de percarbonato de sodio en el producto STABILAK

A. Betancourt, Verónica Navarro

Centro Nacional de Sanidad Agropecuaria Carretera de Jamaica y Autopista Nacional, apartado 10, San José de la Lajas, código postal 32700. Mayabeque. Cuba. E mail: arsenio@censa.edu.cu

RESUMEN: Se estimó la incertidumbre de la medición del percarbonato de sodio componente del producto Stabilak, destinado a la conservación de la leche cruda sin refrigeración. Se emplearon dos procedimientos para estimar la incertidumbre combinada. El primero utilizó el procedimiento paso a paso para estimar la incertidumbre de cada etapa del proceso de medición, con estos datos se determinó la incertidumbre combinada y por último la expandida. El segundo procedimiento evaluó la incertidumbre de manera global, los datos se obtuvieron del control interno de la calidad del método analítico. La incertidumbre estimada de forma global resultó mayor $U = 1,58\%$, que la obtenida por el procedimiento paso a paso $U = 1,21\%$, este último identificó como principales fuentes de variación del resultado, la precisión del ensayo en condiciones intermedias, seguida por la variación del volumen de la bureta utilizada en el ensayo. El resultado expresado como concentración de percarbonato y la incertidumbre expandida asociada, aporta mayor información al usuario, que dispone de un intervalo de valores probables para la toma de decisiones sobre el resultado analítico.

Palabras clave: incertidumbre de la medición, percarbonato de sodio, Stabilak.

Measurement uncertainty of sodium percarbonate in STABILAK

ABSTRACT: Measurement uncertainty of sodium percarbonate, component of the product Stabilak, was estimated. This product is used to preserve raw milk without refrigeration. Two procedures were used to estimate the combined uncertainty. The first one used the step by step procedure to estimate the uncertainty of each stage of the measurement process. With these data, the combined and expanded uncertainties were determined. The second method evaluated the uncertainty globally, and the data were obtained from the validation process of the analytical method. The overall uncertainty was higher ($U = 1.58\%$) than that obtained by the step by step procedure ($U = 1.21\%$). This latter identified the assay precision under intermediate conditions followed by the buret volume variation as the major variation sources of the result. The result expressed as percarbonate concentration and the associated expanded uncertainty provides more information to the user, who can make use of a range of likely values for making decisions on the analytical result

Key words: measurement uncertainty, sodium percarbonate, Stabilak.

INTRODUCCIÓN

La incertidumbre de una medición es un parámetro que caracteriza la dispersión de los valores de una magnitud o mensurando, que se ha realizado bajo condiciones establecidas de trabajo (1). El resultado de ensayo cuando se acompaña de su incertidumbre, permite establecer un intervalo de valores probables,

que ayuda a la toma de decisión de aceptar o no un resultado analítico.

Se emplean dos procedimientos esenciales para la estimación de la incertidumbre, la que modela el método analítico componente por componente, que realiza una caracterización de las incertidumbres que influyen en el procedimiento analítico y la que realiza un

estudio global de las fuentes aleatoria y sistemática del ensayo, con el empleo de datos del control interno de la calidad, de la validación del ensayo o a través de estudios interlaboratorios (2, 3). Ambas maneras de estimación pretenden incertidumbres expandidas comparables.

El Stabilak-2 es un componente del producto Stabilak, destinado a la conservación de la leche cruda sin refrigeración. La determinación de peróxido de hidrógeno como principio activo de este componente, es esencial para evaluar la conformidad del producto y su resultado debe representar con alta probabilidad el valor real del producto, por ello obtener un intervalo de valores probables con el empleo de la incertidumbre del resultado puede ser útil para el analista, cuando necesite aceptar o rechazar un resultado, en especial cuando el valor obtenido esté cercano o en los límites de la especificación del producto. Por ello se estableció como objetivo de trabajo, la estimación de la incertidumbre de la medición, para disponer de un intervalo de valores probables, representativo del valor real del producto, que permita evaluar de manera mas objetiva, su conformidad con respecto a la especificación establecida.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se estimó la incertidumbre de la medición del ensayo para determinar el principio activo del componente Stabilak-2, que tiene como principio del método analítico, la determinación de peróxido de hidrógeno por el método de valoración con una solución comercial de permanganato de potasio (4).

Se emplearon los procedimientos descritos por la norma EURACHEM/CITAC: (5) y el enfoque de la Guía EUROLAB (3) los que evalúan las fuentes de incertidumbre componente a componente en el método analítico y las fuentes de incertidumbre sistemática y aleatoria de manera combinada, respectivamente.

El procedimiento que evaluó componente a componente consideró como magnitud de interés, la determinación del porcentaje de peróxido de hidrógeno. La expresión del cálculo para determinar este principio activo (ecuación 1), se utilizó como soporte para construir el gráfico de causa-efecto, donde se identificaron como fuentes de variación de los resultados, la balanza, la cristalería de medición empleada y la precisión del ensayo en condiciones de repetibilidad. Se determinaron las incertidumbres por cada fuente de variación, la incertidumbre combinada (u) y la expandida (U), esta última expresada como $k=2$, para un 95% de confianza.

Conc. H_2O_2 (%) = volumen consumido * 50 * 0,001701 * 100 / masa del producto (ecuación 1)

Conc. H_2O_2 (%) = Concentración de peróxido de hidrógeno, expresado en porcentaje

Volumen consumido = mL consumidos de la solución de permanganato de potasio

50 = dilución de la muestra

0,001701 = factor de conversión de mL de permanganato a gramos de H_2O_2

Masa del producto = miligramos medidos en la balanza

El procedimiento que empleó la determinación global de las fuentes de variación, se basó en el análisis de los gráficos de control interno de la calidad, que demostraron que el ensayo está bajo control estadístico. Se emplearon los valores obtenidos del gráfico de control, que corresponden a un material de referencia de trabajo (no certificado), evaluado en condiciones de precisión intermedia variando el día y el analista. En estudio previo, se evidenció que el material de referencia de trabajo resultó estable y homogéneo (6). Se determinaron la incertidumbre de la comprobación del sesgo del material de referencia de trabajo y la incertidumbre combinada de la medición del ensayo, que incluyó la influencia del material de referencia de trabajo y la variabilidad de la precisión intermedia obtenida del gráfico de control interno; finalmente se calculó la correspondiente incertidumbre expandida.

Los posibles valores atípicos de los datos primarios se analizaron por la prueba de Grubb (7). Las determinaciones de los estadígrafos simples como el promedio, desviación estándar, coeficiente de variación y gráficos de barra, se realizaron con el paquete para análisis estadístico Microsoft Office Excel: 2007.

Evaluación componente por componente

La evaluación por componente partió de la concentración de peróxido de hidrógeno como magnitud a medir, las principales fuentes de incertidumbre aparecen el diagrama causa-efecto (Figura 1).

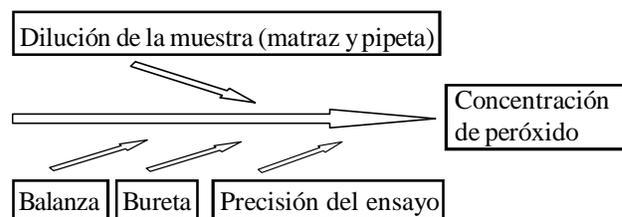


FIGURA 1. Fuentes de incertidumbre que intervienen en la medición de la concentración de peróxido de hidrógeno. / *Uncertainty sources involved in the measurement of hydrogen peroxide concentration.*

Para determinar la influencia de la balanza sobre la masa de percarbonato utilizada para la determinación de peróxido, se empleó la incertidumbre expandida recomendada por el fabricante de la balanza, $u=0,59/2=0,295$ (división por 2 para llevar de expandida a incertidumbre de la medición).

Las muestras se titularon con una bureta de 10 mL de capacidad, con una incertidumbre del fabricante, $u=0,05/\sqrt{6}=0,002041$ mL (valor de $\sqrt{6}$ considerando una distribución triangular). También se consideró el efecto de la temperatura de la solución que contiene la bureta, $u=\sqrt{(0,002041)^2+(10 \times 2,68 \times 0,000021/\sqrt{3})^2}=0,007225$, se tuvo en cuenta la temperatura de la solución en el laboratorio ($\pm 2,68^\circ\text{C}$) y el coeficiente de expansión volumétrica del agua ($2,1 \times 10^{-4}/^\circ\text{C}$) utilizada en las soluciones de trabajo.

La precisión del ensayo en condiciones de repetibilidad, se consideró como incertidumbre de tipo A, por lo que se determinó la desviación estándar experimental ($ds=0,6044$, $n=15$).

El efecto de la dilución de la muestra incluyó las incertidumbres del matraz de 250 mL clase A, $u_{\text{matraz}}=0,15/\sqrt{6}=0,06123$ mL y la pipeta de pistón de 5 mL, $u_{\text{pipeta}}=0,0005$ mL (división por 2 para llevar de expandida del fabricante a incertidumbre de la medición), en ambos casos se tuvo en cuenta la temperatura de las soluciones en el laboratorio. Las incertidumbres individuales y combinadas para las mediciones de volúmenes se determinaron por las ecuaciones 2, 3, 4 y 5.

$u_{\text{matraz}} = \text{volumen del matraz variación} \times \text{de la temperatura de la solución} \times \text{coeficiente de expansión del agua} / \sqrt{3} = 250 \times 2,68 \times 2,1 \times 10^{-4} / \sqrt{3} = 0,0812$ (ecuación 2)

$u_{\text{pipeta}} = \text{volumen de la pipeta} \times \text{variación de la temperatura de la solución} \times \text{coeficiente de expansión del agua} = 5 \times 2,68 \times 2,1 \times 10^{-4} / \sqrt{3} = 0,0016$ (ecuación 3)

$u_{\text{matraz combinada}} = \sqrt{(u_{\text{matraz}})^2 + (u_{\text{matraz}})^2} = 0,10173$ (ecuación 4)

$u_{\text{pipeta combinada}} = \sqrt{(u_{\text{pipeta}})^2 + (u_{\text{pipeta}})^2} = 0,001698$ (ecuación 5)

RESULTADOS

El análisis de los valores de las incertidumbres por componente, indicaron que la fuente de mayor efecto resultó la precisión del ensayo, seguidas de la medición volumétrica y gravimétrica (Tabla 1). La contribución de las incertidumbres mencionadas se observó más evidente mediante el método gráfico (Figura 2).

La incertidumbre de la medición del ensayo se calculó por la suma vectorial de las incertidumbres de cada fuente de variación (ecuación 6), que se expresó como un valor único en forma expandida.

$u(\text{concentración})/\text{concentración peróxido} = \sqrt{(u_{\text{balanza/masa}})^2 + (u_{\text{bureta/volumen bureta}})^2 + (u_{\text{precisión/concentración peróxido}})^2 + (u_{\text{matraz combinada/volumen matraz}})^2 + (u_{\text{pipeta combinada/volumen pipeta}})^2} = 0,02157519$ ecuación 6

$u(\text{concentración combinada}) = 0,02157519 \times \text{concentración peróxido} = 0,02157519 \times 28,04 = 0,6050$

$U(\text{concentración expandida, análisis componente por componente}) = 1,21$

Evaluación por gráficos de control interno de la calidad

La determinación de la incertidumbre del ensayo se realizó con datos suministrados por los gráficos de control interno de la calidad en condiciones intermedias de precisión, variando el analista y el día de trabajo (to). Las determinaciones se realizaron con las ecuaciones 7 y 8, donde se muestra como resultado final la incertidumbre expandida.

$\text{Incertidumbre del sesgo (usesgo)} = \sqrt{(u_{\text{referencia}})^2 + (S_x)^2} = \sqrt{0,1107^2 + 0,0184^2} = 0,3593$ (ecuación 7)

$S_x = S_{to}/\sqrt{n} = 0,7044/5,1961 = 0,1355$

$u_{\text{referencia}} = \text{incertidumbre del material de referencia de trabajo no certificado que se utilizó en los gráficos de control}$

$\text{sesgo} = \text{valor de referencia} - \text{valor obtenido en condición intermedia (to)} = 0,62$

TABLA 1. Incertidumbres estimadas de las fuentes de variación que influyen sobre el resultado analítico./ *Estimated uncertainties of the variation sources influencing on the analytical results*

Fuente de variación	Medición	Incertidumbre	Incertidumbre/medición
Balanza	1000 mg	0,2950 mg	$0,08725 \times 10^{-6}$
Bureta	10 mL	0,007225 mL	$0,5220 \times 10^{-6}$
Precisión del ensayo	27,42%	0,6044%	$0,4646 \times 10^{-3}$
Matraz aforado	250 mL	0,10173 mL	$0,1655 \times 10^{-6}$
Pipeta de pistón	5 mL	0,001698 mL	$0,114210^{-6}$ *

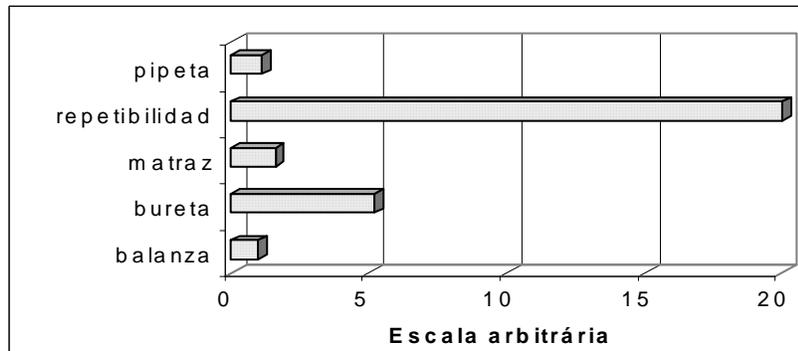


FIGURA 2. Influencia de diferentes fuentes de incertidumbre sobre el ensayo./ *Influence of different uncertainty sources on the assay.*

Sto=desviación estándar en condiciones intermedias de precisión.

prueba t para comprobar la significación del sesgo (tsesgo)=sesgo/usesgo=1,7256, valor t tabulado= 2,0555, sesgo no significativo

Incertidumbre de la medición del ensayo= (uensayo)= $\sqrt{(\text{usesgo})^2+(\text{Sto})^2}$ ⇒0,1291+0,4962= 0,7907 (ecuación 8)

(U ensayo, expandida, análisis por gráfico de control)= 1,58

DISCUSIÓN

El empleo del procedimiento paso a paso identificó los puntos críticos del ensayo con mayores valores de incertidumbre, mostrados de manera gráfica (Figura 1), esto constituyó la principal ventaja de este procedimiento, que ha sido resaltado otros autores y que compensa la complejidad de su ejecución (8, 9). La precisión del ensayo resultó el componente de incertidumbre con mayor influencia sobre la incertidumbre de la medición, la variabilidad encontrada se relaciona con diversos factores, como son la preparación de reactivos de trabajo, las condiciones del ambiente del laboratorio y el analista, siendo el último la mayor fuente generadora de variación (6). Los componentes relacionados con las mediciones volumétricas tienen un efecto menor que la precisión del método sobre la incertidumbre combinada, sin embargo se puede lograr una disminución de esta incertidumbre, seleccionando la cristalería de medición que posea menor incertidumbre reportada por el fabricante, para mayor detalle, el método bajo estudio puede lograr mejora en este sentido con el empleo de una bureta con mayor número de divisiones en la escala o el empleo de tecnología mas avanzada como es la bureta automática digital. La determinación de la masa del mesurando por el método gravimétrico resultó la fuente de menor variabilidad, en este caso el autor considera innecesario sustituir la balanza técnica utilizada por una de tipo analítica, ya que no constituye un aporte sustancial a la reducción

de la incertidumbre, sino una inversión que no aportaría un balance positivo entre el costo y el beneficio.

El coeficiente de variación obtenido del ensayo CV=2,16, resultó menor al límite de aceptación de 5,0 reportado para este tipo de ensayo por la literatura (10), lo que significa una adecuada precisión del ensayo, por ello la mejora en este sentido se puede lograr en forma de pequeños saltos, hasta un nivel definido por el método (11).

El enfoque de la incertidumbre global estimó las variaciones de origen aleatorio y sistemático, esta vía resultó práctica para el laboratorio, porque empleó resultados acumulados en los gráficos de control interno de la calidad disponibles como registros de calidad. Esta manera de tratar la incertidumbre es semejante al empleo de datos de validación y se han utilizado con éxito por diferentes autores y normas (2, 12, 13). Se destaca el uso de los valores de la precisión del ensayo en condiciones intermedias, variando el día y el analista como principales fuentes de variación sobre el trabajo diario del laboratorio, propuestas similares se han empleado en diferentes estudios, que consideran que se logra mayor acercamiento a la precisión real del laboratorio (14, 15).

El valor obtenido de la incertidumbre expandida de manera global, resultó ligeramente superior al obtenido componente por componente, se estima que la utilización de la desviación estándar en condiciones intermedias resultó la causa determinante de la diferencia. La incertidumbre obtenida paso a paso se determinó en condiciones de repetibilidad que es la indicación normada (5), pero no se acerca al valor real de la rutina del laboratorio sin embargo, se comprende que es una manera de armonizar resultados, debido a que es mas sencillo ajustar condiciones de repetibilidad que condiciones intermedias. Para un laboratorio que realiza ensayos de forma manual resulta apropiado emplear datos de precisión en condiciones intermedias como expresión de la variabilidad real de los en-

sayos, por otra parte, sería factible emplear condiciones de óptimas de trabajo (repetibilidad), cuando se emplean métodos analíticos, que tienen alta precisión como son los sistemas automatizados, donde el analista y el ambiente del laboratorio, no representan una fuente de variación determinante.

El intervalo establecido por el valor promedio de peróxido (producto) y la incertidumbre expandida asociada, quedó centrado y contenido dentro del intervalo de la especificación del producto, lo que corroboró la certeza en la selección de la especificación. El informe del resultado como intervalo de valores probables, aportó una información mas completa, que puede ser útil para decidir si un resultado cumple o no con la especificación establecida, con énfasis cuando éste se encuentre cerca de los límites de aceptación. Sin embargo, esta situación no se observó en el estudio presentado, debido a que durante el proceso productivo se ajustaron las condiciones de trabajo, para que la concentración del producto se encuentre cercana al valor central de la especificación, lo que impidió que el resultado y su incertidumbre rebasaran los valores establecidos.

CONCLUSIONES

Se estimó la concentración de peróxido y la incertidumbre asociada, los valores obtenidos corroboraron que la especificación del producto establecida es adecuada, porque los mismos quedaron centrados y comprendidos en el intervalo de la especificación del producto. Los dos procedimientos para estimar la incertidumbre de la medición obtuvieron resultados semejantes, con predominio de la precisión del ensayo como principal fuente de variación. La estimación de la incertidumbre, puede ser una herramienta eficaz para la decisión de la conformidad del producto terminado, fundamentalmente cuando los resultados se encuentran cercados a su límite de aceptación.

REFERENCIAS

1. ISO/IEC GUIDE 99:2007, International vocabulary of metrology - Basic and general concepts and associated terms (VIM).
2. Maroto A, Riu J, Boque R, Rius FX. Estimating uncertainties of analytical results using information from the validation process. *Anal Chim Acta*. 1999;391(2):173-185.
3. Eurolab, Guide to the Evaluation of Measurement Uncertainty for Quantitative Test Results, Technical Report No. 1/2006 August 2006.
4. Bucknell D. AnalarR Standards Ltd. AnalarR Standards for laboratory chemical. Poole, Dorset: Published for AnalarR standards by BDH Chemicals, 8th ed., 1984, tomado de <http://ciencia-basica-experimental.net/peroxido.htm>, revisado noviembre, 2010.
5. EURACHEM/CITAC Guide, Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, Second Edition, QUAM:2000.P1, 2000.
6. Betancourt A, Navarro V, González D, López Y, Linares A. Control interno de la calidad aplicado al Stabilak producto para prolongar la conservación de la leche sin refrigeración. *Rev Salud Anim*. 2011;33(2):121-125.
7. ISO5725-2: Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results-Part2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method 1994.
8. Alzate E. Estimación de la incertidumbre de medición en el ensayo de alcalinidad de acuerdo a la guía GTC-51. *Sci Tech*. 2008;38:375-80.
9. Espinosa M del C, Leon Y, Correa O, Álvarez Y, Rodríguez X, Gutiérrez J. et al. *Rev Cubana de Química*. 2009;XXI(1):58-67.
10. CECMED, Regulación 41: Validación de métodos analíticos. 2007.
11. Horwitz W. Evaluation of analytical methods used for regulation of foods and drug. *Anal Chem*. 1982;54(1):67A-67B.
12. González R, Jaime A, Díaz H, Arias JA, Dierksmeier G, González ME, et al. Validación de una técnica para la determinación de halotano en orina como instrumento de evaluación de la exposición ocupacional. *Rev Cubana de Salud y Trabajo*. 2010;11(2):32-38
13. Alvarez-Prieto M, Jimenez-Chacón J, Montero-Curbelo A. Do we need to consider metrological meanings of diferente measurement uncertainty estimation? *Accred Qual Assur*. 2009;14:623-634.
14. NC TS-367: Guía para la estimación y expresión de la incertidumbre de la medición en análisis químico. 2008.
15. ISO/TS 21748: (E) Guidance for the use of repeatability, reproducibility and trueness estimates in measurement uncertainty estimation. 2004.

Recibido: 2-11-2011.

Aceptado: 20-9-2012.