

**CALCULO DE LA INCERTIDUMBRE EN LA MEDICIÓN PARA LOS ENSAYOS  
DE ALCALINIDAD, CONDUCTIVIDAD Y NITRITOS POR FOTOMETRÍA  
VISIBLE DE ACUERDO A LA GTC 51**

SEBASTIAN CASTAÑO BENITEZ  
STEVEN VALENCIA URUEÑA

UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA  
FACULTAD DE TECNOLOGÍA  
PROGRAMA DE TECNOLOGÍA QUÍMICA  
PEREIRA, AGOSTO DE 2015

**CALCULO DE LA INCERTIDUMBRE EN LA MEDICIÓN PARA LOS ENSAYOS  
DE ALCALINIDAD, CONDUCTIVIDAD Y NITRITOS POR FOTOMETRÍA  
VISIBLE DE ACUERDO A LA GTC 51**

SEBASTIAN CASTAÑO BENITEZ  
STEVEN VALENCIA URUEÑA

PROYECTO DE GRADO  
REQUISITO PARCIAL PARA OPTAR AL TITULO DE TECNOLOGO QUIMICO.

DIRECTOR  
EDWIN JHOVANY ALZATE RODRIGUEZ

UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA  
FACULTAD DE TECNOLOGÍA  
PROGRAMA DE TECNOLOGIA QUIMICA  
PEREIRA, AGOSTO DE 2015

## **DEDICATORIA.**

Primeramente a Dios por permitirme la vida y llegar hasta este momento tan importante.

A mi familia, especialmente a mi madre y padre, quienes fueron mis cimientos en cada paso que eh dado, además de una fuente de apoyo constante, incesante e incondicional, más aun en mis años de carrera profesional.

A mis amigos quienes siempre me apoyaron y a mi compañero Steven quien siempre estuvo presente durante mis años en la UTP.

Gracias a todos.

### **Sebastián Castaño B.**

Este logro ha sido posible gracias a la colaboración y el apoyo de muchas personas especiales como mis padres y amigos , cuya buena disposición aportó un granito de arena en la realización y culminación de mi carrera académica, la cual no habría sido la misma sin ellos, no habría gozado de tantos triunfos, alegrías y satisfacciones. Su presencia ha constituido el mayor aporte en esta etapa de mi vida.

De todo corazón gracias a todos.

### **Steven Valencia Urueña.**

## **AGRADECIMIENTOS**

- Primero nos gustaría agradecer sinceramente a nuestro director de tesis, profesor Edwin Jhovany Álzate Rodríguez por su entrega y disposición siempre para con nosotros. Sus conocimientos, orientaciones, apoyo y forma de trabajar han sido fundamental para lograr nuestros objetivos.
- Al laboratorio de Agua y Alimentos de la Universidad Tecnológica de Pereira, por permitirnos realizar el trabajo experimental.
- Al profesor Ariel Felipe Arcila Zambrano por su apoyo.

## TABLA DE CONTENIDO

	Paginas
1. Introducción ...	6
2. Planteamiento del problema .....	8
3. Justificación.....	9
4. Objetivos.....	10
4.1 Objetivo General .....	10
4.2Objetivos Específicos.....	10
5. Marco Referencial.....	11
5.1 Marco Teórico.....	11
5.1 Incertidumbre.....	11
5.1.2 Desviación Estándar.....	12
5.1.3 Varianza.....	12
5.1.4 Coeficiente de Varianza.....	12
5.1.5 Repetibilidad.....	13
5.1.6 Error Sistemático.....	13
5.1.7 Veracidad y Exactitud.....	13
5.1.8 Cuantificación de la Certidumbre.....	14
5.1.9 Incertidumbre Estándar Combinada.....	15
5.1.10Incertidumbre Expandida.....	15
5.1.11Factor de Cobertura.....	15
5.2 Marco Geográfico.....	16
6. Metodología.....	17
7. Procedimiento General para la Estimación de la Incertidumbre.....	19
8. Análisis y Resultados para la Alcalinidad.....	27
9. Análisis y Resultados para Nitros por Fotometría.....	50
10. Análisis y Resultados para Conductividad.....	69
11. Conclusiones.....	77
12. Recomendaciones.....	78
13. Bibliografía.....	79
14. Anexos.....	81

## 1. INTRODUCCION

Los laboratorio analíticos tienen como propósito proveer al mercado resultados confiables y de alta calidad los cuales estarán dentro de las normas exigidas por la ley o el mismo laboratorio para garantizar la calidad en la medición, es decir estar dentro de los márgenes de tolerancia que establecen los estándares y sistemas de calidad.

Por esto mismo se utiliza la validación de un método analítico el cual es un paso fundamental para asegurar que los resultados entregados por dicho método son confiables. Cuando se realiza la validación de un método por parte del laboratorio, lo que se busca es poder determinar con fundamento estadístico que el método es adecuado para los fines previstos. En este sentido, es importante que para el proceso de validación se asigne a un responsable de realizar dicha tarea. De manera que, la validación se efectúe en forma metódica, ordenada, trazable y confiable, introduciendo entonces el término de incertidumbre de la medición.

La incertidumbre de la medición es una forma de expresar el hecho de que, para un mensurando y su resultado de medición dados, no hay un solo valor, sino un numero infinitos de valores dispersos alrededor de resultados, que son consistentes con todas las observaciones, datos y conocimientos que tengan del mundo físico, y que con distintos grados de credibilidad pueden ser atribuidos al mensurando. Es decir que la incertidumbre es un parámetro asociado con el resultado de una medición, que caracteriza la dispersión de los valores que pudieran ser razonablemente atribuidos al mensurando. [1] En general, el uso de la palabra incertidumbre se relaciona con el concepto de duda.

Cuando se expresa el resultado de la medición, además del valor estimado del mensurando, es necesario evaluar y expresar la incertidumbre de la medición como

valoración de la calidad del resultado de la medición. La incertidumbre de la medición es considerada como una figura de mérito, es decir, un índice de calidad de la medición que proporciona una base para la comparación de los resultados de las mediciones, dando una medida de la confiabilidad en los resultados. [1]

Para este caso se realizó el cálculo de la incertidumbre en las determinaciones de alcalinidad total, conductividad y nitritos por fotometría visible para tener mayor confiabilidad de los resultados obtenidos en el laboratorio analítico.

## **2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA**

El laboratorio de Aguas y Alimentos de la Universidad Tecnológica de Pereira, desarrolla actividades de prestación de servicios en el análisis de parámetros de técnicas analíticas de aguas, empleando métodos que cumplan las exigencias según la norma Técnica Colombiana NTC- ISO/IEC 17025 versiones 2005 de acuerdo al numeral 5.4.6. El laboratorio como parte de sus servicios de análisis realiza los ensayos de alcalinidad total, conductividad y nitritos por fotometría visible y no cuenta con los procedimientos para el cálculo de la incertidumbre los cuales son requisitos para su re acreditación.



### 3. JUSTIFICACIÓN

El Laboratorio de Análisis de Aguas y Alimentos de la Universidad Tecnológica de Pereira, tiene como propósito generar resultados de alta confiabilidad y calidad en todos sus ensayos para ofrecer el mejor servicio a los clientes.

Aunque en la actualidad, en el laboratorio se emplean metodologías estandarizadas internacionalmente, se hace necesario reportar un resultado de una medición y establecer una relación cuantitativa de la calidad del ensayo, esta cuantificación es importante para poder estimar el grado de validez de los datos que se obtienen y expresar los límites del intervalo dentro de los cuales se está seguro de obtener el valor verdadero. Con esta información se desarrollara un mecanismo para controlar las variables que puede presentar la medición de incertidumbre para los diferentes casos. La norma Técnica Colombiana NTC- ISO/IEC 17025 versión 2005 de acuerdo al numeral 5.4.6 establece que “los laboratorios de ensayo y calibración deben tener y aplicar un procedimiento para estimar la incertidumbre de la medición”.

De acuerdo a esto se hace necesario implementar parámetros que puedan seguir mejorando la calidad del laboratorio de Aguas y Alimentos de la Universidad Tecnológica de Pereira, debido a la inconformidad de la última auditoria de seguimiento por parte de la superintendencia de industria y comercio que tiene como función acreditar y supervisar los organismos de certificación, los laboratorios de pruebas y ensayos y de calibración que hagan parte del sistema nacional de normalización, certificación y metrología [9] .Por lo tanto se es necesario incluir nuevos procedimientos para estimar la incertidumbre de las mediciones para los ensayos de alcalinidad, conductividad y nitritos para así ampliar el alcance del laboratorio y añadir nuevos métodos en la acreditación.

## **4. OBJETIVOS**

### **4.1. OBJETIVO GENERAL:**

- Calcular la incertidumbre para los ensayos de Alcalinidad Total, conductividad y análisis de nitritos por espectrofotometría para el Laboratorio de Análisis de Agua y Alimentos de la Universidad Tecnológica de Pereira.

### **4.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS:**

- Recolectar los datos de incertidumbre tipo A y su repetibilidad para los ensayos de alcalinidad total, conductividad y nitritos por fotometría visible.
- Identificar las fuentes de incertidumbre en cada uno de los ensayos, alcalinidad, conductividad y nitritos en diferentes tipos de agua (potable, cruda y residual).
- Reconocer las técnicas utilizadas para los ensayos de Alcalinidad Total por potenciometría, conductividad por conductimetría y análisis de nitritos por fotometría visible.
- Obtener una hoja de cálculo en Excel que permita calcular la incertidumbre para los parámetros alcalinidad total, conductividad y análisis de nitritos por fotometría visible para el uso del Laboratorio de Análisis de Aguas y alimentos de la Universidad Tecnológica de Pereira.
- Presentar un informe del cálculo de incertidumbre para los ensayos de alcalinidad total, conductividad y análisis de nitritos para ampliar el alcance del laboratorio de Aguas y Alimentos de la Universidad Tecnológica de Pereira.

## 5. MARCO REFERENCIAL

### 5.1 MARCO TEORICO

#### 5.1.1 Definición de la Incertidumbre.

El termino incertidumbre utilizado en el lenguaje común [3] significa falta de conocimiento seguro y claro de algo , mientras que en el campo de la metrología incertidumbre de media significa duda acerca de la validez del resultado de una medición así como duda sobre la exactitud del resultado.

La incertidumbre, según la definición del vocabulario internacional de términos básicos y generales en metrología [4], es un parámetro asociado al resultado de una medición que caracteriza la dispersión de los valores que razonablemente pueden atribuirse a una magnitud particular. Esta dispersión no tiene por qué ser una distribución observada de valores. El parámetro estadístico que caracteriza esta dispersión puede ser la desviación típica, un múltiplo de ella o la amplitud de un intervalo de confianza.

La guía para la expresión de la incertidumbre en las mediciones [5] publicada por la ISO y otras organizaciones internacionales de normalización ha establecido unas reglas generales para la evaluación de la incertidumbre y la combinación de los distintos elementos que conforman la incertidumbre que afecta un resultado.

Cuando se expresa como desviación típica la incertidumbre se denomina incertidumbre típica y se simboliza como  $\mu$  [5] cuando la incertidumbre típica se divide por el resultado de la medición se denominan incertidumbre típica relativa, que se simboliza como  $\mu_{rel}$  y se expresa como un coeficiente de variación.

La incertidumbre total de un resultado de una medición ,denominada incertidumbre típica combinada  $u_c$  , es una desviación típica estimada igual a la raíz cuadrada positiva de la variación total obtenida sumando todos los componentes de variancias y covariancias ,independientemente de la forma en que se hayan evaluado , usando la ley de propagación de la incertidumbre [5].

### **5.1.2 Desviación Estándar.**

La desviación estándar o desviación típica es la es una medida de centralización o dispersión para variables de razón (ratio o cociente), y de intervalo de gran utilidad para la estadística descriptiva. Se define como la raíz cuadrada de la varianza. Junto con este valor, la desviación típica es una medida (cuadrática) que informa de la media de distancias que tienen los datos respecto de su media aritmética. La desviación estándar puede ser interpretada como una medida de incertidumbre. [8] La agrupación de datos repetidos analizados desde la desviación estándar nos indicará la precisión de la incertidumbre.

### **5.1.3 Varianza.**

La varianza son valores estadísticos que se estiman a partir de una o varias muestras obtenidas de una misma población, esta se estima como una medida de dispersión.

### **5.1.4 Coeficiente de Variancia.**

El coeficiente de variación es una medida de dispersión útil para comparar dispersiones a escalas distintas pues es una medida invariante ante cambios de escala. Sirve para comparar variables que están a distintas escalas pero que están correlacionadas estadísticamente y sustantivamente con un factor en común. [8].

### **5.1.5 Repetibilidad.**

La repetitividad es la concordancia entre los resultados de mediciones sucesivas del mismo mesurando efectuadas en las mismas condiciones de medida denominadas condiciones de repetibilidad [2,6,7]. condiciones de repetibilidad son aquellas que se producen cuando en las distintas mediciones se utilizan el mismo procedimiento de medida , el mismo observador, el mismo instrumento de medida utilizado en las mismas condiciones, el mismo lugar y una repetición de las mediciones a lo largo de un corto periodo de tiempo , es decir las condiciones de repetibilidad vienen a ser aquellas que se producen dentro de una serie de mediciones. Se considera una serie metrológica al conjunto de mediciones realizadas con un mismo sistema de medida entre dos momentos previamente delimitados. La repetibilidad se expresa cuantitativamente mediante la desviación típica metrológica o el coeficiente de variación metrológico que en este caso se denominan desviación típica de repetibilidad y coeficiente de variación de repetibilidad [6,7].

### **5.1.6 Error Sistemático.**

Es la diferencia entre la media,  $\bar{x}$ , que se obtendría de un gran número de mediciones del mismo mesurando realizadas en condiciones de repetibilidad y su valor verdadero  $\mu$  [2]

$$Es = \bar{x} - \mu$$

### **5.1.7 Veracidad y Exactitud**

La concordancia entre la media de un amplio número de mediciones de una magnitud y su valor verdadero se denomina veracidad de medida [6,8]. La veracidad

es una propiedad metrológica cualitativa que no tiene valor numérico; se cuantifica mediante el error sistemático, que varía inversamente a este.

La exactitud de un resultado es la concordancia entre el resultado de una medición y un valor verdadero del mesurando. Por tanto la exactitud depende de una combinación de los errores sistemáticos y aleatorios.

### **5.1.8 Cuantificación de la Incertidumbre**

La guía para la expresión de la incertidumbre en las mediciones [5,2] establece dos formas de evaluación de la incertidumbre típica de los resultados de medida de acuerdo con la manera en que es estimado su valor numérico:

**5.1.8.1 Evaluación Tipo A:** La evaluación Tipo A de la incertidumbre típica se utiliza cuando se han realizado  $n$  observaciones independientes de una de las magnitudes de entrada  $X_i$  bajo las mismas condiciones de medida. Si este proceso de medida tiene suficiente resolución, se podrá observar una dispersión o fluctuación de los valores obtenidos.

**5.1.8.2 Evaluación Tipo B:** En una evaluación tipo B de la incertidumbre de una magnitud de entrada se usa información externa u obtenida por experiencia. Las fuentes de información pueden ser:

- Certificados de calibración.
- Manuales del instrumento de medición, especificaciones del instrumento.
- Normas o literatura.
- Valores de mediciones anteriores.
- Conocimiento sobre las características o el comportamiento del sistema de medición.

### **5.1.9 Incertidumbre Estándar Combinada.**

Es la incertidumbre estándar del resultado de una medición cuando el resultado se obtiene de los valores de otras magnitudes, y es igual a la raíz cuadrada positiva de una suma de términos, los cuales son las varianzas o covarianzas de estas otras magnitudes ponderadas de acuerdo a cómo el resultado de la medición varía con cambios en estas magnitudes. [5]

### **5.1.10 Incertidumbre Expandida**

Cantidad que define un intervalo alrededor del resultado de una medición, y que se espera abarque una fracción grande de la distribución de valores que se podrían atribuir razonablemente al mensurando. A la incertidumbre expandida se le define como incertidumbre total. [5]

### **5.1.11 Factor de Cobertura**

Factor numérico utilizado como un multiplicador de la incertidumbre estándar combinada para obtener la incertidumbre expandida. [5]

## 5.2 Marco Geográfico

### Mapa Esquemático y Explicativo Campus Universidad Tecnológica de Pereira

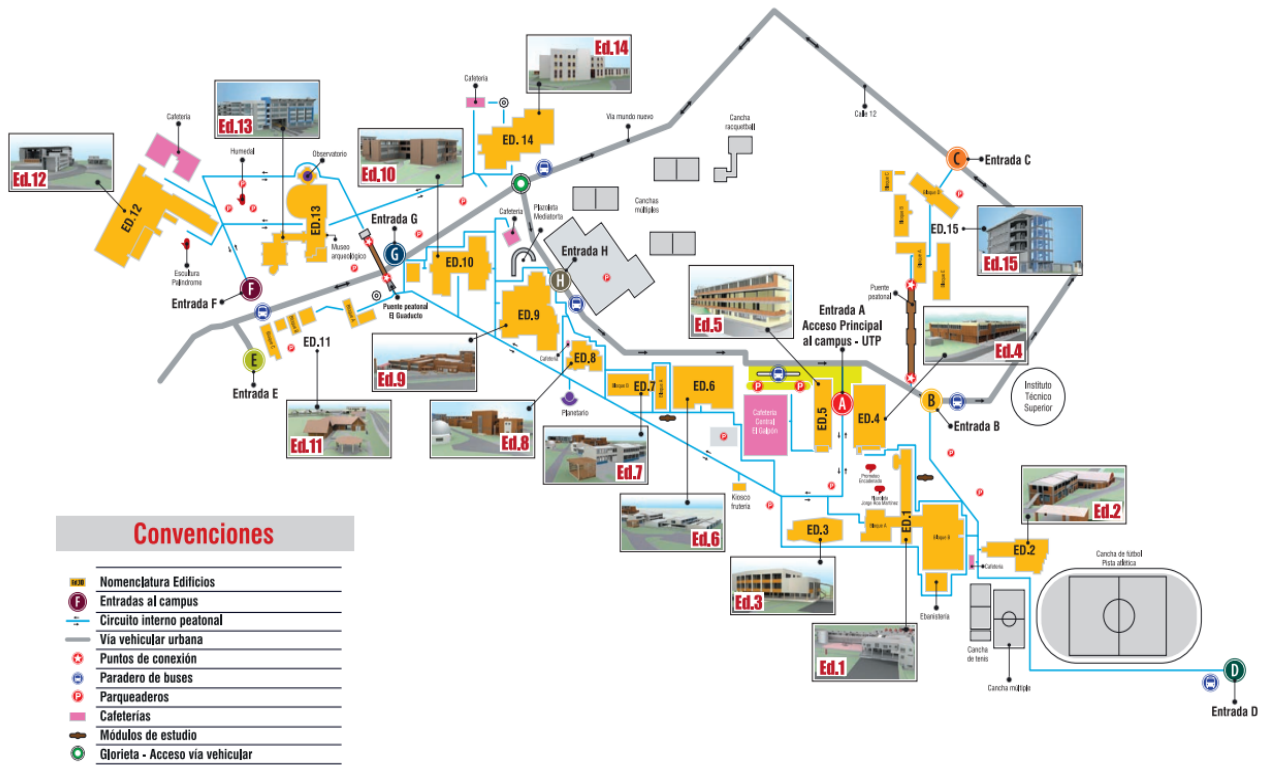


Figura 1. Mapa Esquemático y Explicativo Campus Universidad Tecnológica de Pereira. [www.utp.edu.co/campus/campus.html](http://www.utp.edu.co/campus/campus.html).

El proyecto se realizó en El laboratorio de análisis de aguas y alimentos de la universidad tecnológica de Pereira, esta se encuentra ubicada en el edificio número 8 (edificio de aguas de la universidad tecnológica de Pereira) donde se desempeña como un laboratorio de extensión en que se realizan análisis fisicoquímicos y microbiológicos para diferentes matrices. [9,10]



## 6. METODOLOGÍA

Se Identificaron los procedimientos mediante los cuales se determinaran los cálculos de incertidumbre para los diferentes ensayos.

Para el primer ensayo se tomaron durante 10 días muestras de diferentes aguas (cruda, potable y residual) a las cuales se les adicionaran una solución coloreadora para poder medir sus respectivas absorbancias mediante fotometría visible.

Obtenidas las absorbancias y con el análisis de nitritos por el método fotométrico se obtuvo un promedio de resultados por repetibilidad y la incertidumbre para este ensayo. [15]

Para el segundo ensayo, se realizó el análisis de alcalinidad total a partir del método volumétrico, estos ensayos se realizaron durante un periodo de 10 días. Se evaluaron los ensayos en bicarbonato de sodio a diferentes concentraciones, se utilizó el principio de neutralización con un ácido fuerte, para finalmente titular el contenido de carbonato, bicarbonatos y/o hidróxidos presente en las muestras, llevándola la solución aproximadamente a un pH de 4,5. [15]

En el tercer y último ensayo, el análisis de conductividad por el método potenciométrico se evaluaron los ensayos para agua destilada y KCl a diferentes concentraciones, mediante un potenciómetro para determinar la capacidad de las agua para trasportar una corriente eléctrica y encontrar el contenido total de constituyentes iónicos. [15]

Se recopiló la información de incertidumbre para los diferentes ensayos de conductividad, nitritos y alcalinidad total; aplicándolas en una fórmula para calcular el valor de incertidumbre para cada análisis.

Se elaboró un informe de cálculo de la incertidumbre para cada tipo de ensayo.

Por último se realizó una hoja de cálculo en Excel para calcular la incertidumbre de alguno de los métodos descritos anteriormente, cada que se requiera dentro del Laboratorio de Análisis de Aguas y Alimentos de La Universidad Tecnológica de Pereira.

## **7. PROCEDIMIENTO PARA ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE DE MEDICIÓN**

La estimación de la incertidumbre es en principio un proceso simple. Los pasos involucrados en el proceso de estimación y evaluación de la incertidumbre en una medición química se pueden resumir de la siguiente manera:

- (1) Establecimiento del mensurando.
- (2) Identificación de las fuentes de incertidumbre.
- (3) Cuantificación de los componentes de incertidumbre.
- (4) Cálculo de la incertidumbre combinada e incertidumbre expandida.

### **7.1 Establecimiento del Mensurando**

El mensurando en química analítica usualmente se expresa en términos de la concentración de analito que se desea cuantificar. Por lo tanto, es importante tener claridad de lo que se está midiendo, en otras palabras, se debe estudiar con detalle cada magnitud o cantidad de entrada que define al mensurando, incluyendo correcciones por efectos sistemáticos previamente conocidos. Para poder tener certeza en la estimación de la incertidumbre, es conveniente realizar antes de la definición del mensurando, se debe realizar la función de relación con la finalidad de entender a cabalidad el procedimiento de análisis e identificar las posibles fuentes de incertidumbre asociadas al mensurando. Este procedimiento puede venir acompañado de un diagrama de causa-efecto, el cual entregará al analista una visión global del proceso.

## 7.2 Identificación de las Fuentes de Incertidumbre

Una vez determinado el mesurando, el principio, el método y el procedimiento de medición, se identifican las posibles fuentes de incertidumbre que pueden provenir de diferentes factores tales como:

- Resultados de la calibración del instrumento
- La incertidumbre del patrón o del material de referencia
- La repetibilidad o reproducibilidad de las lecturas
- Características del propio instrumento
- Variaciones de las condiciones ambientales
- Variación en las magnitudes de influencias

## 7.3 Pasos para la Determinación de la Incertidumbre

Expresar matemáticamente la relación entre la magnitud  $Y$  y magnitudes de entrada  $X_i$   $Y=f(X_1, X_2, \dots, X_n)$ .

- Determinar el valor  $(x_i)$  de cada una de las magnitudes de entrada  $(x_i)$  mencionadas anteriormente.
- Hallar la incertidumbre estándar  $u(x_i)$  con que fue determinado cada valor  $x_i$ .
- Identificar fuentes de incertidumbre.

Para este caso hay dos tipos de incertidumbre estándar:

### 7.3.1 Evaluación de la Incertidumbre tipo A:

La incertidumbre de una magnitud de entrada  $x_i$  obtenida a partir de observaciones repetidas bajo condiciones de repetibilidad, se estima con base en la dispersión de los resultados individuales. Por otro lado este tipo de evaluación se denomina incertidumbre estándar  $(u_i)$ , a la desviación estándar experimental del valor medio de una serie de mediciones  $S(x_i)$ , como se muestra en la ecuación (1).

$$U_i = \frac{s * (x_i)}{\sqrt{n}} \quad (1)$$

Donde n = número de mediciones efectuadas

$$UA(X_i) = \frac{s * (X_i)}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{1}{n-1} * \frac{\sum_{j=1}^n \hat{x}_{ij} - X_{ij}}{\sqrt{n}}}$$

Donde:

$X_{ij}$  = es el valor de la magnitud  $X_i$  en la medición  $j$

$\hat{X}_{ij}$  = es el valor medio de los valores obtenidos para la magnitud  $X_i$

$J = 1$  hasta  $n$

### 7.3.2 Evaluación de la Incertidumbre Tipo B:

Las fuentes de incertidumbre tipo B son cuantificadas usando información externa obtenida por experiencia. Estas fuentes de información pueden ser:

- Certificados de calibración
- Manuales del instrumento de medición, especificaciones del instrumento
- Normas o literatura
- Valores de mediciones anteriores
- Conocimiento sobre las características o el comportamiento del sistema de medición.

Para este tipo de evaluación hay que tener en cuenta los siguientes casos para la evaluación de la incertidumbre.

**Caso 1:** La incertidumbre asciende a la resolución de un instrumento de medida. Ecuación (2)

$$U(\text{resolución}) = \frac{\text{resolución}}{2 * \sqrt{3}} \quad (2)$$

**Caso 2:** La especificación de incertidumbre de un elemento de medición se indica respecto de un nivel de confianza. Ecuación (3) y (4)

$$NC = m\% \text{ yef } (\text{grados de libertad}) = n \therefore k = P \quad (3)$$

$$UN = \frac{UK}{K} \text{ Factor } t \text{ student} \quad (4)$$

**Caso 3:** La especificaciones de incertidumbre no es explicita si no que se da un límite máximo para el error del instrumento. Ecuación (5).

$$u(\text{especificación}) = \frac{\alpha}{\sqrt{3}} \quad (5)$$

Calcular el valor de medición “Y” de la magnitud “Y”, utilizando las estimaciones xi.

### 7.3.3 Determinación del Tipo de Distribución de Probabilidad.

La cuantificación de una fuente de incertidumbre influye la asignación de un valor y la determinación de la distribución a la cual se refiere este valor. Las distribuciones que aparecen más frecuentes son:

## **Distribución Normal**

Cuando los resultados de una medición repetida son afectados por una o más magnitudes de influencia que varían aleatoriamente, generalmente siguen en buena aproximación de una distribución normal. También la incertidumbre indicada en certificados de calibración se refiere generalmente a una distribución normal.

## **Distribución Rectangular:**

En una distribución rectangular cada valor en un intervalo dado tiene la misma probabilidad, ósea la función de densidad de probabilidad es constante en este intervalo .ejemplos típicos son la resolución de un instrumento digital o la información técnica sobre tolerancias de un instrumento.

## **Distribución Triangular**

Si además del conocimiento de los límites superior e inferior hay evidencia de que la probabilidad es más alta para valores en el centro del intervalo y se reduce hacia los límites.

### **7.3.4 Determinación de la Incertidumbre Estándar Combinada:**

El resultado de la combinación de todas las fuentes es la incertidumbre combinada  $U_c$  la cual contiene toda la información esencial sobre la incertidumbre del mesurando  $Y$ .

La contribución ( $y$ ) de cada fuente a la incertidumbre combinada depende de la incertidumbre estándar  $u$  ( $x_i$ ) de la propia fuente y del impacto de la fuente sobre el mesurando.

Se determina la contribución ( $y$ ) por el producto de  $u$  ( $x_i$ ) y su coeficiente de sensibilidad  $C_i$  (o factor de sensibilidad). Ecuación (6):

$$\text{Contribución}(y) = C_i * u(x_i) \quad (6)$$

### 7.3.5 Coeficiente de Sensibilidad

El coeficiente de sensibilidad, establece la consistencia dimensional de cada incertidumbre estándar para obtener las unidades del mensurando (Y). Si la influencia de la magnitud de entrada  $x_i$  en el mensurando Y no está representada por una relación funcional, se determina el coeficiente de sensibilidad  $C_i$  por una derivada parcial del mensurando con respecto a cada una de las magnitudes de entrada ( $x_i$ ). Ecuación (7):

$$C_i = \frac{\Delta Y}{\Delta x_i} \quad (7)$$

Esto es manteniendo constante las demás magnitudes de entrada, se determina el cambio de Y producido por un cambio en  $x_i$  por una medición o a partir de la información disponible.

### 7.3.6 Determinación del Número Efectivo de Grados de Libertad $\gamma_{ef}$

Se determina mediante la fórmula de welch-satterth waite. Ecuación (8)

$$\gamma_{ef} = \frac{U^4 C(y)}{\sum_{i=1}^n \frac{U_i(y)}{\gamma_i}} \quad (8)$$

Donde:

$\gamma_i$  es el número efectivo de grados de libertad de cada contribución  $u_i$ , cuyo valor se determina dependiendo del tipo de distribución que se empleó para determinar la incertidumbre estándar:

$\gamma_i = n - 1$ , distribuciones normales (con una restricción)



$\gamma_i = \infty$ , distribuciones rectangulares

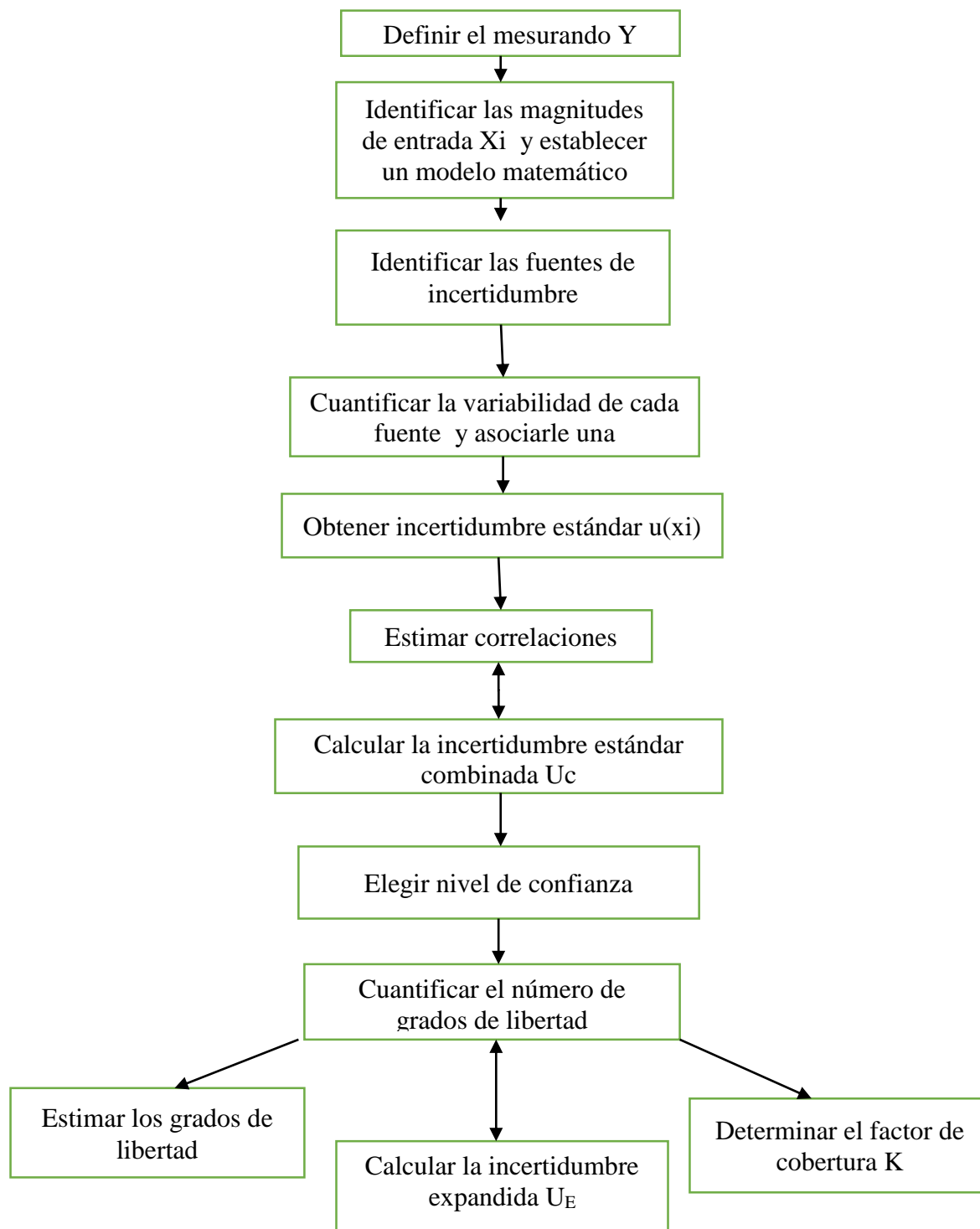
### **7.3.7 Incertidumbre Expandida ( $U_E$ ):**

Por último se procede a determinar la incertidumbre expandida la cual se calcula multiplicando la incertidumbre estándar combinada  $U_c$  (y) por el factor de cobertura (k) correspondiente al número efectivo de grados de libertad y del nivel de confianza deseado.

En el momento de reportar el resultado (incertidumbre expandida), se aplicaran las siguientes normas de redondeo:

1. Una convención de uso frecuente recomienda que la incertidumbre se exprese hasta con dos cifras significativas con redondeo hacia arriba
2. Una vez redondeado la incertidumbre, el resultado de medición debe tener las mismas posiciones decimales que su incertidumbre

### 7.3.8. Diagrama para la Estimación de Incertidumbre de Medición



## 8. INCERTIDUMBRE DE LA MEDICIÓN PARA EL ENSAYO DE ALCALINIDAD.

### 8.1 Mensurando.

Se determina la alcalinidad de una muestra, esta es la capacidad que tiene dicha sustancia de neutralizar un ácido, esta se expresa comúnmente como  $\text{CaCO}_3$ . Se preparan concentraciones de carbonato de sodio a concentraciones diferentes (200ppm, 50ppm y 10ppm), seguidas de ser tituladas con ácido sulfúrico, hasta un ph de 4,5; (significativo del punto final de la titulación).

### 8.2 Estimación de la Incertidumbre de la Medición:

Se parte por identificar la magnitud de salida del método a analizar, teniendo en cuenta la función de relación; la expresión matemática que relaciona las magnitudes de entrada con la alcalinidad es la siguiente. Ecuación (9):

$$\frac{mgCaCO_3}{L} = \frac{V_{AG} * M_{CS} * P * V_{ST} * PE_{CC}}{Vm * PE_{CS} * V_P * V_{AT}} * 1000000 \quad (9)$$

Donde:

$V_{AG}$ : volumen de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gastado con la muestra, mL

$M_{CS}$ : masa del  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  usada para preparar el patrón, g

P: pureza del reactivo de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (fracción de masa)

$V_P$ : volumen de solución de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  preparada, mL

$V_{ST}$ : volumen de solución de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  para valorar el ácido, mL

$V_{AT}$ : volumen de solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  usado para su titulación, mL

$PE_{CC}$ : peso equivalente del  $\text{CaCO}_3$ , g/eq

$PE_{CS}$ : peso equivalente del  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , g/eq

$V_M$ : volumen de muestra para el análisis, mL

100000: factor de conversión de g a mg y mL a L

### **8.3 Identificación de las Fuentes de Incertidumbre:**

- Repetibilidad en la medición de la muestra
- Repetibilidad en la valoración del ácido.
- Volumen de muestra analizada (analista) (bureta utilizada)
- Peso equivalente del  $\text{CaCO}_3$
- Peso equivalente del  $\text{Na}_2\text{CO}_3$
- Volumen consumido de valorante para su estandarización (bureta utilizada)
- Volumen de solución de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  usado en la estandarización
- Masa de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  para la preparación del patrón
- Volumen de valorante en la titulación de la muestra
- Pureza del  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  utilizado en la preparación del patrón

### 8.4 Diagrama Causa y Efecto:

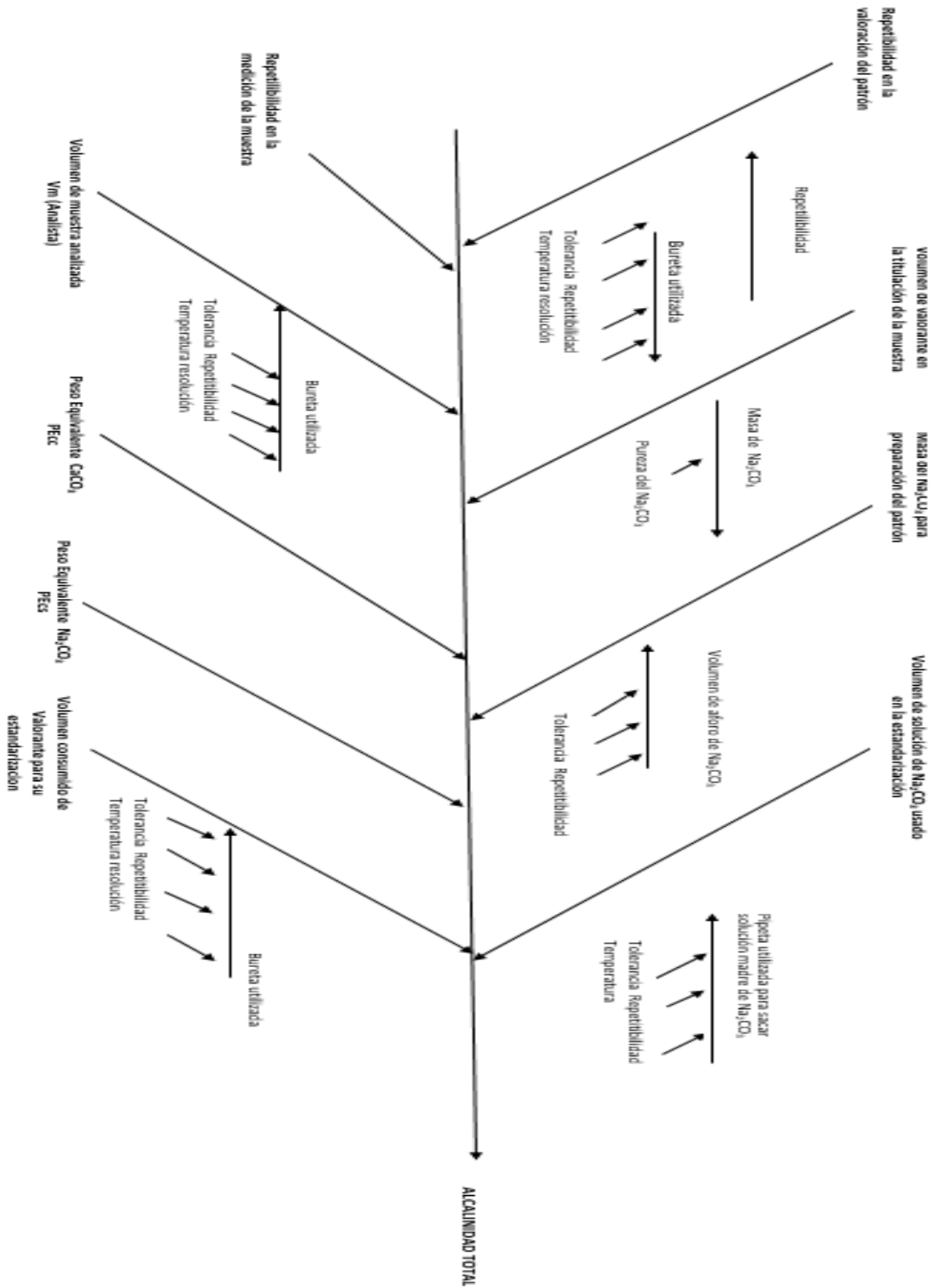


Figura 2. Diagrama Causa-Efecto. Ensayo de Alcalinidad Total.

## 8.5 Determinación Valores Magnitudes de Entrada.

Luego se realiza la determinación del valor para cada una de las magnitudes de entrada las cuales se encuentran a partir de la función de relación las cuales hacen referencia al procedimiento de ensayo.

### 8.5.1 Masa de Carbonato de Sodio para la Preparación de la Solución Patrón.

Primero se procede a la preparación de la solución patrón de carbonato de sodio  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , en donde para cuya preparación se siguió el siguiente procedimiento:

- Se pesa un pesa sustancias vacío (43,0971g )
- Se deposita el reactivo de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  en el pesa sustancias y se vuelve a pesar (43,5232 )g
- Peso del carbonato depositado (0,4261)g
- La masa de carbonato se transfiere a un matraz volumétrico de 2000 mL, se disuelve y se afora con agua destilada.
- La pureza del reactivo encontrada en la etiqueta del recipiente, proporcionada por el fabricante, es de 99,9%  $\pm$  0,5%.
- De acuerdo a los anterior los valores encontrados son:

$M_{cs}$ : 0,4261 g

P: 99,9%  $\pm$  0,5%

$V_P$ : 1000 ml

### 8.5.2 Preparación y Estandarización del Ácido Valorante.

Se tomó ácido sulfúrico previamente preparado, dado que este ácido no es un patrón primario, es necesario ser valorado frente a un reactivo que sí lo sea (como el  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), en la estandarización se midió volumétricamente porciones de 10 ml de carbonato de sodio a 0,05 N en un beaker , se agregaron 90 ml de agua destilada ,

se introdujo el electrodo del ph-metro además una barra de agitación magnética y se adiciona una solución de ácido sulfúrico al 0,02 N hasta detener la adición cuando el ácido tenga una ph de 4,5.

**Tabla 1.** Volumen de ácido gastado en su valoración

Valoración	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
Volumen,ml	12,23	12,25	12,24	12,23	12,20
Valoración	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>
Volumen,ml	12,22	12,19	12,15	12,15	12,15

De lo anterior se obtuvo que el volumen para la estandarización del ácido es 10 ml y el volumen promedio de ácido gastado es de 12,20 mL.

### 8.5.3 Calculo del Peso Equivalente para el Carbonato de Sodio.

El siguiente paso es calcular el peso equivalente del  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  el cual se determina mediante la masa molar de cada elemento del compuesto. La masa molar se calcula a partir de las masas atómicas del mismo.

**Tabla 2.** Calculo de la masa molar de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

Elemento	Átomos	Masa atómica (g/mol)	Total
Na	2	22,98977	45,97954
C	1	12,0107	12,0107
O	3	15,9994	47,9982

El número de equivalentes del  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  es de 2 eq /mol.

Por lo tanto:

$$PE_{\text{NC}} = (100,0869 \text{ g/mol}) / (2\text{eq/mol}) = 50,04345 \text{ g /eq}$$

#### 8.5.4 Titulación de la Muestra.

Se tomaron porciones de 100 ml para titular cada una de las muestras (200ppm, 50 ppm y 10 ppm) con ácido sulfúrico hasta llevarlo a un pH de 4,5 estas titulaciones se realizaron por triplicado durante 10 días desde el 4 de marzo hasta el 17 de marzo del 2015 ,estos ensayos fueron realizados por Sebastián castaño y steven valencia.

**Tabla 3.** Datos Titulación para la determinación de la alcalinidad de la Muestra de 10 mg/L

Valoración	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>
Volumen (mL)	1,20	1,17	1,22	1,20	1,17	1,18
Valoración	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>12</b>
Volumen (mL)	1,25	1,20	1,27	1,25	1,20	1,22
Valoración	<b>13</b>	<b>14</b>	<b>15</b>	<b>16</b>	<b>17</b>	<b>18</b>
Volumen (mL)	1,20	1,24	1,26	1,28	1,25	1,26
Valoración	<b>19</b>	<b>20</b>	<b>21</b>	<b>22</b>	<b>23</b>	<b>24</b>
Volumen (mL)	1,20	1,16	1,18	1,20	1,18	1,29
Valoración	<b>25</b>	<b>26</b>	<b>27</b>	<b>28</b>	<b>29</b>	<b>30</b>
Volumen (ml)	1,18	1,20	1,16	1,20	1,23	1,21



**Tabla 4.** Datos Titulación para la determinación de la alcalinidad de la Muestra 50 mg/L.

Valoración	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>
Volumen (mL)	5,15	5,22	5,06	5,17	5,21	5,15
Valoración	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>12</b>
Volumen (mL)	5,41	5,31	5,18	5,32	5,30	5,29
Valoración	<b>13</b>	<b>14</b>	<b>15</b>	<b>16</b>	<b>17</b>	<b>18</b>
Volumen (mL)	5,31	5,30	5,28	5,33	5,28	5,28
Valoración	<b>19</b>	<b>20</b>	<b>21</b>	<b>22</b>	<b>23</b>	<b>24</b>
Volumen (mL)	5,30	5,32	5,34	5,30	5,28	5,30
Valoración	<b>25</b>	<b>26</b>	<b>27</b>	<b>28</b>	<b>29</b>	<b>30</b>
Volumen (ml)	5,32	5,25	5,30	5,28	5,20	5,21

**Tabla 5.**Datos Titulación para la determinación de la alcalinidad de la Muestra 200 mg/L

Valoración	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>
Volumen (mL)	20,67	20,82	20,72	20,88	19,85	20,27
Valoración	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>12</b>
Volumen (mL)	20,88	20,86	20,76	20,73	20,68	20,67
20,78Valoración	<b>13</b>	<b>14</b>	<b>15</b>	<b>16</b>	<b>17</b>	<b>18</b>
Volumen (mL)	20,80	20,78	20,65	20,86	20,64	20,68
Valoración	<b>19</b>	<b>20</b>	<b>21</b>	<b>22</b>	<b>23</b>	<b>24</b>
Volumen (mL)	20,81	20,67	20,74	20,69	20,52	20,58
Valoración	<b>25</b>	<b>26</b>	<b>27</b>	<b>28</b>	<b>29</b>	<b>30</b>
Volumen (ml)	20,80	20,71	20,48	20,68	20,52	20,54

### 8.5.6 Cálculo de la Alcalinidad para la Muestra.

Se requiere determinar el peso equivalente del CaCO<sub>3</sub>.

**Tabla 6.** Calculo masa molar CaCO<sub>3</sub>

Elemento	Átomos	Masa atómica (g/mol)	Total
Ca	1	40,078	40,078
C	1	12,0107	12,0107
O	3	15,9994	47,9982

Cálculo de la masa molar del CaCO<sub>3</sub> PE<sub>CC</sub> = (100,0869 g/mol) / (2 eq/mol) = 50,04345 g/eq.

Para el cálculo de la alcalinidad de la muestra se supone un valor de 13.9 mL de ácido gastado. Con todos los valores de las magnitudes de entrada, se calcula el valor del mensurando, reemplazando en la formula (9).

$$\frac{mg \text{ CaCO}_3}{L} = \frac{13,9 \text{ mL} * 0,4261g * 0,999 * 10ml * 50,04345 \text{ eq/L}}{100mL * 52,99422 \text{ eq/L} * 1000 \text{ mL} * 12,20mL} * 1000000$$

$$\frac{mg \text{ CaCO}_3}{L} = 45,79844473$$

## 8.6 OBTENCIÓN DE LA INCERTIDUMBRE ESTÁNDAR $u(x_i)$ CON QUE FUE DETERMINADO CADA VALOR ( $x_i$ ).

### 8.6.1 Masa de $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Según el certificado de calibración de la balanza analítica del laboratorio de Agua y Alimentos de la Universidad Tecnológica de Pereira establece que la incertidumbre expandida ( $U_E$ ) para el instrumento es de  $0,00020817 + 0,00000098921 * \text{la masa que se pese en gramos}$ , con un factor de cobertura de 2.

Entonces se procede a determinar la incertidumbre estándar  $u(x_i)$ : Para calcularla es necesario utilizar la siguiente ecuación (10):

$$u(x_i) = \frac{U_E}{k} \quad (10)$$

Entonces:

$$u_{M_{CS}} = \frac{0,00020817 + 0,00000098921 * 43,5232}{2} = 0,000125612 \text{ g}$$

### 8.6.2 Pureza del $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (P).

El carbonato de sodio tiene  $\pm 0,05 \%$  el cual corresponde a una tolerancia lo cual es la única información que se tiene, por ello se asume una distribución rectangular, y la incertidumbre estándar se determina mediante la ecuación (5), ya que corresponde a una especificación de fabricante

$$u(P) = \frac{0,0005}{\sqrt{3}} = 0,0002886751346$$

**8.6.3 Volumen de Solución de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> preparada (V<sub>P</sub>):** Cuando se trata de la medición de volúmenes en instrumentos que no tienen escala de graduación, se asume que esta tiene tres fuentes de incertidumbre.

- **Tolerancia :** es la especificación del fabricante , para un matraz volumétricos de 1000 ml es de 0,4 ml

$$u(Tol) = \frac{0,4mL}{\sqrt{3}} = 0,230940108 mL$$

- **Repetibilidad:** se debe a la variabilidad en el aforo; para evaluar este parámetro se usó el método gravimétrico [12] en donde se realizaron 3 repeticiones (aforos) y se obtuvo una desviación estándar (s) de 0.1398 ml, esta incertidumbre es tipo A, y la incertidumbre estándar es calculada mediante la ecuación (1).

$$uRep = \frac{0,1398 ml}{\sqrt{3}} = 0,080713568 mL$$

- **Temperatura:** El material está calibrado para usarse a 20 °C y la temperatura de la solución medida no siempre coincide con dicho valor. Para calcular ésta incertidumbre se usa el coeficiente de expansión térmica del agua (0,0002°C) y se obtiene de las cartas de control del laboratorio una variación máxima de la temperatura del agua de ± 3 °C (distribución rectangular.

$$uTem = \frac{(1000mL) * (0,0002 °C^{-1}) * (3°C)}{\sqrt{3}} = 0,346410162 mL$$

Para obtener la incertidumbre estándar en la medición del volumen de solución de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> se debe obtener la incertidumbre estándar combinada (U<sub>c</sub>), para magnitudes no correlacionadas (como éstas) se usa la ecuación (11):

$$Uc(y) = \sqrt{\sum_1^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)^2 * u(x_i)^2} \quad (11)$$

La incertidumbre combinada es:

$$u(Vp) = \sqrt{0,230940108^2 + 0,080713568^2 + 0,346410162^2} = 0,424084914 \text{ mL}$$

#### 8.6.4 Volumen de solución de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> para valorar el ácido (V<sub>ST</sub>).

Para la realización de esta se utilizó una pipeta volumétrica de 10 ml la cual la determinación de las fuentes de incertidumbre y el cálculo son similares a las del matraz volumétrico.

- **Tolerancia:** para la pipeta volumétrica (clase A) de 10 ml es de 0,02 ml.

$$u(Tol) = \frac{0,02 \text{ mL}}{\sqrt{3}} = 0,01154700538 \text{ mL}$$

- **Repetibilidad :** se realizaron 3 mediciones, con S =0.0165 ml

$$u(Rep) = \frac{0,0165 \text{ mL}}{\sqrt{3}} = 0,00952628$$

- **Temperatura:**

$$u(Tem) = \frac{(10mL) * (0,0002^{\circ}C^{-1}) * (3^{\circ}C)}{\sqrt{3}} = 0,003464101615$$

Se procede a determinar la incertidumbre estándar combinada (Uc):

$$u(V_{ST}) = \sqrt{0,01154700538^2 + 0,00952628^2 + 0,003464101615^2} = 0,015365004 \text{ mL}$$

### **8.6.5 Volumen de Solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> usado para su Titulación (V<sub>AT</sub>).**

El volumen de solución de ácido para la titulación fue tomado con una bureta digital, la cual tenía su certificado de calibración, en el cual encontramos la incertidumbre expandida con un factor de cobertura k=2. La incertidumbre combinada es posible hallarla mediante la siguiente ecuación (11). El certificado de calibración de la bureta digital, reporta una incertidumbre expandida de 0,004; con lo cual la incertidumbre combinada será:

$$u(V_{AV}) = \frac{0,004 \text{ mL}}{2} = 0,002 \text{ mL}$$

### **8.6.6 Peso Equivalente del Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (PE<sub>cs</sub>).**

Las masas atómicas usadas poseen una incertidumbre las cuales son posibles de encontrar en las tablas de la IUPAC [13]. Como no se da información al respecto del tipo de distribución usada, se asume que se trata de una distribución rectangular,

para calcular la incertidumbre estándar, esta se reporta dividiendo por  $\sqrt{3}$  la suma de las contribuciones de incertidumbre de cada elemento por el número de átomos.

**Tabla 7.** Incertidumbre estándar  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Elemento	Átomos	Masa Atómica	Incertidumbre IUPAC
Na	2	22,98976928	0,0000002
C	1	12,0107	0,0008
O	3	15,9994	0,0003

Mediante la ecuación (12) se procede a calcular la incertidumbre estándar.

$$u(xi) = \frac{2 * uNa + uC + 3 * uO}{\sqrt{3}} \quad (12)$$

Entonces se reemplazan los valores:

$$u(PE_{CS}) = \frac{2 * 0,0000002 + 0,0008 + 3 * 0,0003}{\sqrt{3}} = 0,000981726 \text{ g/eq}$$

### 8.6.7 Volumen de Muestra Analizado ( $V_m$ ).

Esta se midió con una pipeta volumétrica de 100 mL, por lo tanto se determina las contribuciones por tolerancia, repetibilidad y temperatura, similar al numeral (8.6.4)

- **Tolerancia:** para la pipeta volumétrica (clase A) de 100 mL es de 0,08 mL:

$$u(Tol) = \frac{0,08 \text{ mL}}{\sqrt{3}} = 0,0461880215 \text{ mL}$$



- **Repetibilidad:** de una serie de 3 repeticiones se obtuvo una desviación estándar de 0,06545 mL.

$$u(Rep) = \frac{0,1765mL}{\sqrt{3}} = 0,10190232 mL$$

- **Temperatura:**

$$u(Tem) = \frac{(100mL) * (0,0002^{\circ}C^{-1}) * (3^{\circ}C)}{\sqrt{3}} = 0,03464101615mL$$

Se procede a determinar la incertidumbre estándar combinada ( $U_c$ ):

$$U_c(V_m) = \sqrt{0,0461880215^2 + 0,10190232^2 + 0,03464101615^2} = 0,117121374 mL$$

#### 8.6.8 Volumen de $H_2SO_4$ Gastado con la Muestra ( $V_{AM}$ ).

Esta es una medición con una bureta con las mismas características que la usada para valorar el ácido, por lo cual la incertidumbre estándar es la misma a la del numeral (8.6.5)

$$u(V_{AG}) = 0,002 mL$$

**8.6.9 Peso Equivalente del  $CaCO_3$ :** Para encontrar la contribución de la incertidumbre por el peso equivalente del carbonato de calcio, se procede igualmente al numeral (8.6.6)

**Tabla 8.** Incertidumbre CaCO<sub>3</sub>.

Elemento	Atamos	Masa Atómica	Incertidumbre IUPAC
Ca	1	40,078	0,004
C	1	12,0107	0,0008
O	3	15,9994	0,0003

Reemplazamos los valores en la ecuación (12):

$$u(PE_{CC}) = \frac{0,004 + 0,0008 + 3 * 0,0003}{\sqrt{3}} = 0,003290897 \text{ g/eq}$$

#### **8.6.10 Repetibilidad en la Valoración del Ácido (R<sub>TA</sub>):**

La contribución a la incertidumbre del ensayo por la repetibilidad en la valoración del ácido, está representada por el número de repeticiones y mediciones que se realizaron para estandarizar el ácido. De acuerdo a esto la repetibilidad será evaluada como una incertidumbre tipo A, para la cual el cálculo de su incertidumbre estándar  $u(x_i)$ .

Con un número de 10 repeticiones y una desviación estándar de la medida de 0,03726929 mL, se procede a reemplazar los valores en la ecuación (1):

$$u(R_{TA}) = \frac{0,03726929 \text{ mL}}{\sqrt{10}} = 0,011785584 \text{ mL}$$

#### **8.6.11 Repetibilidad en la Medición de la Muestra (R<sub>TM</sub>).**

La contribución a la incertidumbre del ensayo por la repetibilidad en la medición de la muestra, está representada por el número de repeticiones y mediciones que se necesitaron para reportar el volumen de ácido gastado en la muestra. Como se muestra en el numeral (8.5.4) se prepararon distintas concentraciones de muestra,

cada rango posee un incertidumbre estándar  $u(x_i)$ . Para el cálculo de la alcalinidad en el numeral (8.5.6) se estableció un volumen de ácido gastado de 13,9 mL; este volumen se encuentra en un rango medio para el cual los datos que se utilizaran para reportar la incertidumbre estándar corresponden a la concentración de 50 ppm (tabla 4); el cálculo se procede igualmente que el numeral (8.6.10)

Se realizaron 30 repeticiones y con una desviación estándar de 0,725279955 mL

$$u(R_{Tm}) = \frac{0,725279955 \text{ mL}}{\sqrt{30}} = 0,132417397 \text{ mL}$$

### 8.7 Evaluación de la Incertidumbre Estándar Combinada, $U_c(y)$ .

Para la determinación de la incertidumbre estándar combinada del método de ensayo se recurre a la ecuación (11), entonces es necesario determinar el valor de derivada parcial, según la ecuación (7) para cada magnitud de entrada, dicha derivada parcial es el coeficiente de sensibilidad ( $C_i$ ) y establece para este caso las unidades del mensurando (mg / L). Para el volumen de ácido de la muestra VAM, el coeficiente ( $C_i$ ) es:

$$CV_{AG} = \frac{\partial \left( \frac{V_{AG} * M_{CS} * P * V_{ST} * PE_{CC}}{Vm * PE_{CS} * V_P * V_{AT}} * 1000000 \right)}{\partial V_{AG}}$$

$$CV_{AG} = \frac{M_{CS} * P * V_{ST} * PE_{CC}}{Vm * PE_{CS} * V_P * V_{AT}} * 1000000$$

$$CV_{AG} = \frac{0,4261g * 0,999 * 10ml * 50,04345^{eq/L}}{100mL * 52,99422^{eq/L} * 1000 mL * 12,20mL} * 1000000$$

$$CV_{AG} = 3,294852139$$

Ahora se consignan los demás valores en la tabla 9:

**Tabla 9.** Calculo de los coeficientes de sensibilidad y su respectiva contribución de las magnitudes de entrada.

Magnitud	Incertidumbre Estándar, $u(x_i)$	Coficiente, $C_i$	Contribución, $C_i * u(x_i)$
$V_{AG}$	0,002	3,294852139	0,006589704
$M_{CS}$	0,000125612	107,482857	0,013501114
$P$	0,0002886751346	45,84428964	0,013234106
$V_{ST}$	0,015365004	4,579844535	0,070369327
$PE_{CC}$	0,003290897	0,915173621	0,0030117
$V_m$	0,117121374	0,457984454	0,053639769
$PE_{CS}$	0,000981726	0,864215871	0,000848423
$V_P$	0,424084914	0,045798445	0,01942243
$V_{AT}$	0,002	3,75397093	0,007507940
$R_{TA}$	0,011785584	1	0,011785584
$R_{Tm}$	0,132417397	1	0,132417397

El coeficiente de sensibilidad ( $C_i$ ) para las contribuciones por la incertidumbre en la repetibilidad de la muestra ( $R_{Tm}$ ) y la repetibilidad en la valoración del ácido ( $R_{TA}$ ), no se encuentran en la función de relación, por esta razón su valor directamente será 1.

Ahora se procede a calcular la incertidumbre combinada ( $U_c$ ) para el ensayo, con la ecuación (11).

$U_c$

$$= \sqrt{0,006589704^2 + 0,013501114^2 + 0,013234106^2 + 0,070369327^2 + 0,0030117^2 + 0,053639769^2 + 0,000848423^2 + 0,01942243^2 + 0,007507940^2 + 0,011785584^2 + 0,132417397^2}$$

$$U_c = 0,162316265 \text{ mg/L}$$

### 8.8 Cálculo de la Incertidumbre Expandida ( $U_E$ ).

El cálculo de la incertidumbre expandida es posible mediante la multiplicación de la incertidumbre estándar combinada ( $U_c$ ) y el factor de cobertura ( $k$ ), que se obtiene de la tabla de STUDENT ( $t$ ) a partir del nivel de confianza deseado (normalmente del 95 %) y el número efectivo de grados de libertad. El número efectivo de grados de libertad ( $\gamma_{ef}$ ) se calcula con la ecuación de Welch-Satterthwaite (8).

**8.8.1** El cálculo de los grados de libertad para la incertidumbre estándar del volumen de muestra ( $V_m$ ) su número efectivo es:

**Tabla 10.** Número efectivo grados de libertad para el Volumen de Muestra ( $V_m$ ).

Fuente	Incertidumbre estándar	Tipo de distribución	Grados de libertad $\gamma_i$
$u(\text{Rep})$	0,10190232	Normal, $n=3$	2
$u(\text{Tol})$	0,0461880215	Rectangular	$\infty$
$u(\text{Temp})$	0,03464101615	Rectangular	$\infty$

Reemplazando en la ecuación (8):

$$\gamma_{efec} = \frac{0,117121374^4}{\frac{0,10190232^4}{2} + \frac{0,0461880215^4}{\infty} + \frac{0,03464101615^4}{\infty}} = 3,4901 = 3$$

Como no se conoce el tipo de distribución a la que corresponde la incertidumbre del volumen de muestra ( $V_m$ ); se debe establecer a qué tipo de distribución pertenece. Las incertidumbres estándar que la componen, fueron obtenidas a partir la combinación de datos de distribuciones normales (tipo A) y rectangulares (tipo B), para ello se recurre a aplicar el Teorema del Límite Central (TLC), [14]. Esencialmente el TLC determina si existe alguna de las incertidumbres estándar que predomina sobre las demás combinadas, para su aplicación se calcula la incertidumbre estándar combinada prescindiendo del mayor valor y se divide el valor obtenido por la incertidumbre estándar más grande para determinar el factor  $f$ , el criterio para definir la distribución es:

Distribución normal:  $f \geq 0,3$

Distribución rectangular:  $f < 0,3$

De esta manera se procede a calcular el tipo de distribución a la que corresponde el volumen de muestra ( $V_m$ ), tomando la contribución mayor, la cual es debida al efecto de la repetibilidad (tabla 10), la incertidumbre combinada sin éste valor es:

$$u(V_m) = \sqrt{0,0461880215^2 + 0,03464101615^2} = 0,057735027$$

Y el factor:

$$f = \frac{0,057735027}{0,10190232} = 0,566572253$$

Con un factor por encima de 0,3, se determina que se trata de una distribución normal.

De igual manera, se determinan los tipos de distribución y el número efectivo de grados de libertad para las demás magnitudes:

**Tabla11.** Número efectivo de grados de libertad.

Magnitud	Incertidumbre estándar	Tipo de distribución	Grados de libertad
V <sub>AG</sub>	0,002	Rectangular	∞
M <sub>CS</sub>	0,000125612	Normal	∞
P	0,0002886751346	Rectangular	∞
V <sub>ST</sub>	0,015365004	Normal	13
PE <sub>CC</sub>	0,003290897	Rectangular	∞
V <sub>m</sub>	0,117121374	Normal	3
PE <sub>CS</sub>	0,000981726	Rectangular	∞
V <sub>P</sub>	0,424084914	Normal	1524
V <sub>AT</sub>	0,002	Rectangular	∞
R <sub>TA</sub>	0,011785584	Normal	9
R <sub>Tm</sub>	0,132417397	Normal	29

El número de grados de libertad encontrados para el ensayo fue de 1578. La incertidumbre expandida requiere de determinar el factor de cobertura (k). Aplicando el TLC se establece que la distribución es normal. El factor de cobertura correspondiente a un nivel de confianza del 95% y un número efectivo de grados de libertad infinito (1578) es de 1,96 (t-Student).

La incertidumbre expandida se calcula mediante la multiplicación de la incertidumbre combinada del ensayo por el factor de cobertura (k). Mediante la ecuación (13):

$$U_E = U_c * k \quad (13)$$

Reemplazando:

$$U_E = 0,162316265 * 1,96 = 0,31813988$$

Para reportar la incertidumbre se expresa con dos cifras significativas (y redondeo hacia arriba), y el valor de la alcalinidad se expresa con las mismas cifras decimales que su incertidumbre, con lo cual el valor del mensurando debe reportarse como:

**ALCALINIDAD: (45,7984 ± 0,32) mg/L**

### 8.9 Contribución Porcentual:

La contribución porcentual de cada fuente es posible calcularla mediante la división de la contribución de la fuente reportada en la tabla número 9; por la incertidumbre combinada del ensayo elevando al cuadrado cada valor. Así la contribución porcentual para el volumen de solución patrón ( $V_P$ ) será:

$$\text{Contribución } V_P = \frac{0,01942243^2}{0,162316265^2} * 100 = 1,431802275$$

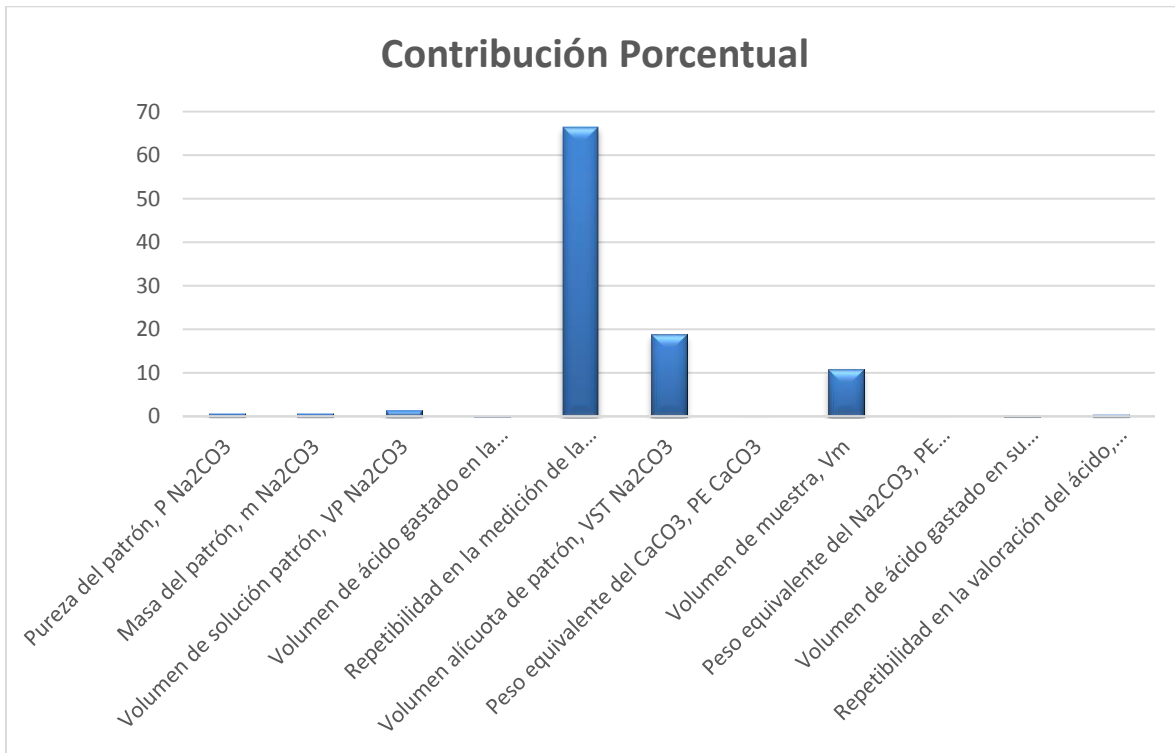
Los demás valores son consignados en la siguiente tabla:

**Tabla 12. Contribución porcentual de para cada fuente:**

<b>Fuente</b>	<b>Contribución Porcentual</b>
$V_{AG}$	0,164819189
$M_{CS}$	0,691855086
$P$	0,664760428
$V_{ST}$	18,79501643
$PE_{CC}$	0,034427965
$V_m$	10,92068076
$PE_{CS}$	0,00273213
$V_P$	1,431802275



$V_{AT}$	0,21395267
$R_{TA}$	0,527203343
$R_{Tm}$	66,5527498



**Figura 3.** Contribución porcentual para el ensayo de alcalinidad.

## 9. ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE DE MEDICIÓN PARA NITRITOS.

### 9.1 Mensurando.

Se logra medir la absorbancia de los nitritos al adicionarle el reactivo de color debido a la formación del complejo azo que se lee espectrofotométricamente a 543 nm. La intensidad de color (rosa) es directamente proporcional a la concentración de nitritos contenido en la muestra.

### 9.2 Modelo Matemático.

La ecuación típica que aparece al usar la técnica de ultravioleta -visible es la de la línea recta como se muestra en la siguiente ecuación (14).

$$\alpha = b_1\gamma + b_0 \quad (14)$$

De la ecuación despejamos la componente que corresponde a la concentración, como se muestra en la siguiente ecuación (15):

$$\gamma = \frac{(\alpha - b_0)}{b_1} \quad (15)$$

Donde:

$\gamma$  = La concentración en (mg/L) de NO<sub>2</sub>, resultado de la curva de calibración.

$\alpha$  = Es la respuesta observada del instrumento, en este caso la unidad es la absorbancia.

$b_0$  =La ordenada al origen

$b_1$  =La pendiente calculada

### 9.3 Identificación de las Fuentes de la Incertidumbre.

A continuación se muestran las fuentes de incertidumbre en el análisis de nitritos por fotometría visible.

- Preparación de las soluciones
- Preparación de los patrones de la curva de calibración
- Curva de calibración
- Alícuota de la muestra
- Lectura de la absorbancia en el instrumento
- Repetitividad

### 9.4 Diagrama de Causa y Efecto.

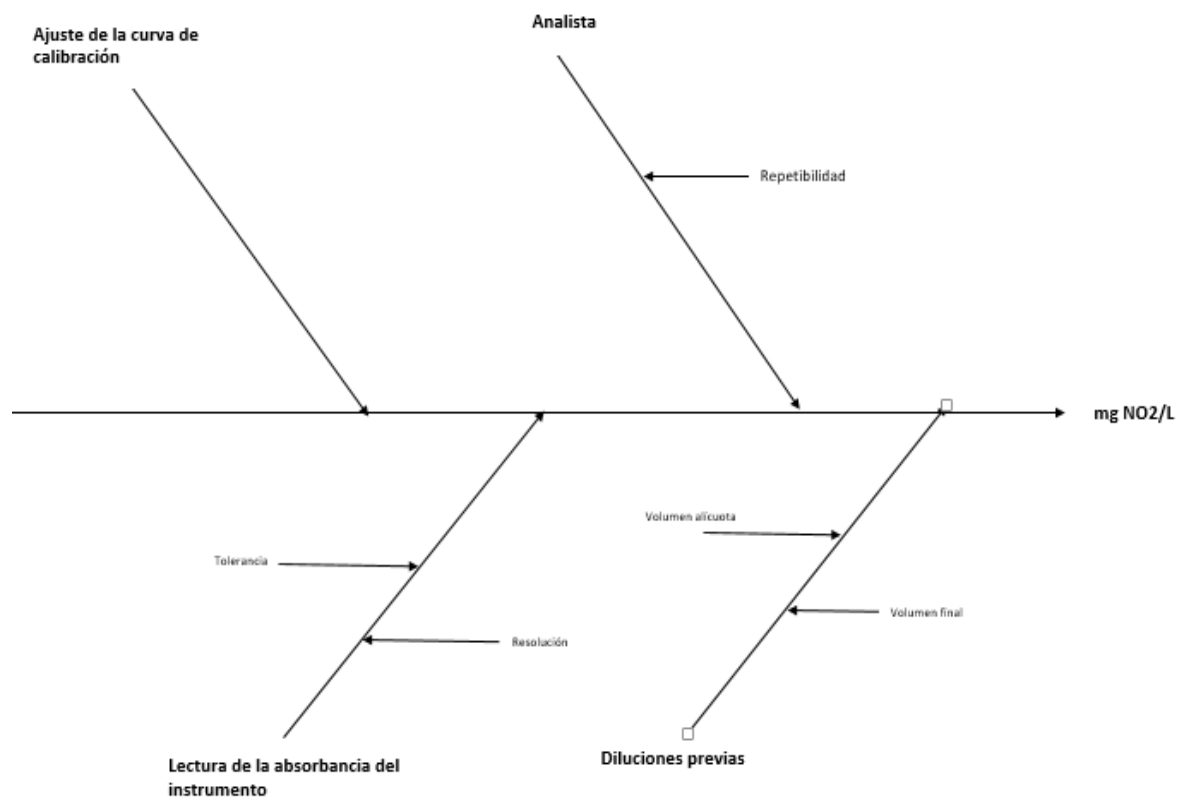


Figura 4. Diagrama Causa-Efecto. Ensayo Nitritos.

## 9.5 Determinación de la Incertidumbre por el Ajuste de Mínimos Cuadrados (Curva de Calibración).

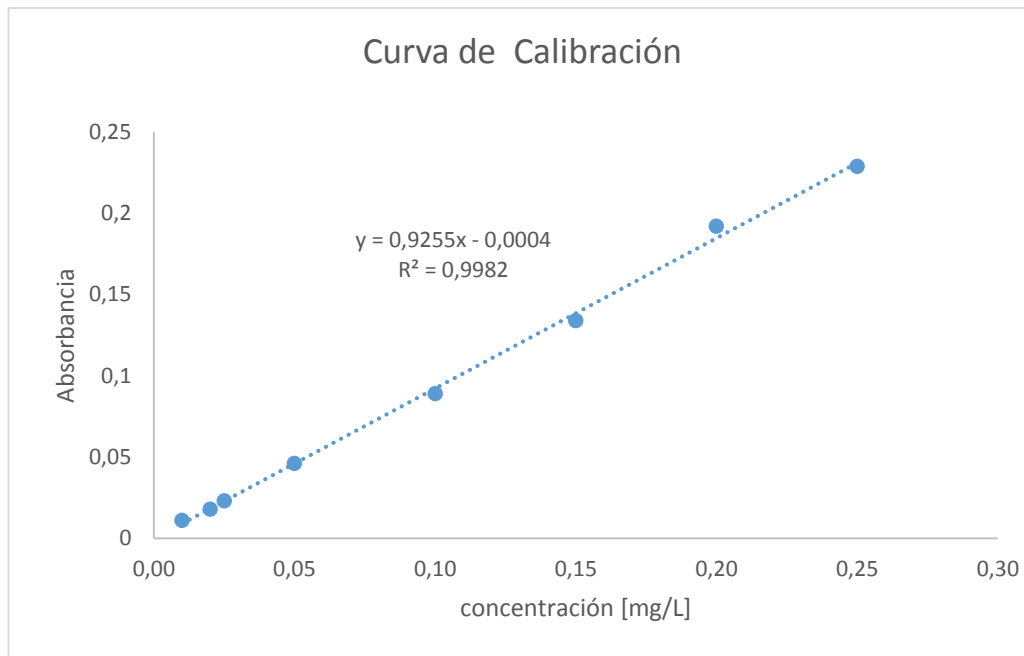
Se basa en el algoritmo matemático de mínimos cuadrados. Como se muestra en el numeral (9.2)

La incertidumbre debida a la curva de calibración se obtiene a partir de los datos de la curva de calibración de una línea recta.

El diseño típico experimental para la estimación de la incertidumbre es realizar una curva de calibración con “i” concentraciones y “j” repeticiones con lo que se hace un arreglo  $x_i, y_j$  ( $y_i, \alpha_j$ ).

**Tabla 13.**Datos para construir la Curva de Calibración.

<b>Concentración [mg/L]</b>	<b>Absorbancia 1</b>	<b>absorbancia 2</b>	<b>absorbancia 3</b>
0,01	0,011	0,011	0,011
0,02	0,018	0,018	0,018
0,025	0,023	0,023	0,023
0,05	0,046	0,046	0,046
0,1	0,089	0,089	0,089
0,15	0,134	0,134	0,134
0,2	0,192	0,192	0,192
0,25	0,229	0,229	0,229



**Figura 5.** Curva de calibración del ensayo de nitritos por fotometría visible. STANDARD METHODODS. For the examination of water & wastewater

Con la información obtenida anteriormente, se procede a elaborar la ecuación de la línea recta de la curva de calibración.

La ecuación de la curva de calibración obtenida es:

$$y = 0,9255x - 0,0004$$

$$R^2 = 0,9982$$

A partir de este, se estima la incertidumbre, de una concentración en mg/L de Nitritos, con base al cálculo de la regresión lineal de la curva de calibración a partir de la siguiente ecuación (16).

$$U_{cm} = \frac{s}{b_i} * \sqrt{\frac{1}{P} + \frac{1}{N} + \frac{(CM - \bar{C})^2}{S_{xx}}}$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n [A_j - (B_0 + B_1 C_j)]^2}{n - 2}}$$

$$Sxx = \sum_{j=1}^n (C_j - \bar{C})^2$$

Donde:

Ucm: Incertidumbre del NO<sub>2</sub> obtenida por el instrumento calibrado.

S: Desviación estándar del cálculo de regresión lineal.

N: Número de puntos en la curva de calibración multiplicado por el número de mediciones.

CM: La concentración de NO<sub>2</sub> .

$\bar{C}$  : Promedio de las concentraciones calculadas

Sxx: Sumas de cuadrados de los residuales de las concentraciones obtenidas

A<sub>j</sub> = absorbancia j del estándar de la concentración de cada estándar

C<sub>j</sub> = concentraciones de cada estándar

B<sub>i</sub> = pendiente de la curva de calibración ajustada.

B<sub>0</sub> = Intercepto de la curva de calibración ajustada

P = Numero de mediciones para halla CM

n = número de patrones para la curva

Después se procede a obtener información necesaria para así determinar la incertidumbre de la medición, por ello se realiza el siguiente cuadro a partir de los datos obtenidos de la curva de calibración:

**Tabla 14.** Datos para la determinación de la incertidumbre de la curva de calibración.

<b>Concentración [mg/L]</b>	<b>A1</b>	<b>A2</b>	<b>A3</b>	<b>A prom</b>	<b>C - Cprom</b>	<b>(C- cprom)^2</b>
0,01	0,011	0,011	0,011	0,011	-0,090625	0,008212891
0,02	0,018	0,018	0,018	0,018	-0,080625	0,006500391
0,025	0,023	0,023	0,023	0,023	-0,075625	0,005719141
0,05	0,046	0,046	0,046	0,046	-0,050625	0,002562891
0,1	0,089	0,089	0,089	0,089	-0,000625	3,90625E-07
0,15	0,134	0,134	0,134	0,134	0,049375	0,002437891
0,2	0,192	0,192	0,192	0,192	0,099375	0,009875391
0,25	0,229	0,229	0,229	0,229	0,149375	0,022312891

<b>Aj - (B0 + B1 Cj)</b>	<b>[Aj - (B0 + B1 Cj)]^2</b>
0,002126905	4,52372E-06
-0,000128478	1,65065E-08
0,000243831	5,94536E-08
0,000105374	1,11038E-08
-0,003171539	1,00587E-05
-0,004448452	1,97887E-05
0,007274635	5,29203E-05
-0,002002278	4,00912E-06

Luego a partir de la ecuación (16) y con la desviación estándar y la sumatoria de los cuadrados de las concentraciones obtenidas, se reemplaza y arroja los siguientes valores:

$$S = 0,002038132$$

$$S_{xx} = 0,057621875$$

Por otro lado hay que calcular los siguientes parámetros:

$$N = 8 \cdot 3 = 24$$

$$P = 3$$

$$Bi = 0,925538$$

$$CM = 0,022$$

$$\widehat{C} = 0,100625$$

A partir de estos valores ya obtenidos reemplazamos los valores en la ecuación (16)

$$U_{cm} = \frac{s}{bi} * \sqrt{\frac{1}{P} + \frac{1}{N} + \frac{(CM - \overline{C})^2}{S_{xx}}}$$

Obteniendo como resultado el valor de la incertidumbre para el NO<sub>2</sub> obtenida por el instrumento calibrado.

$$U_{cm} = 0,001529288 \text{ mg/L}$$

## 9.6 Determinación de la Incertidumbre por la Absorbancia.

Para este caso se debe hallar la incertidumbre para las contribuciones por resolución y tolerancia de la muestra por ello se realiza lo siguiente:



- **Contribución por la Resolución:** Para ello se reemplaza en la ecuación (2):

$$u(\text{Resolución}) = \frac{0,001 \text{ abs}}{2 * \sqrt{3}} = 0,000288675 \text{ abs}$$

- **Contribución por la Tolerancia:** En esta parte se procede a reemplazar los valores de la ecuación (5)

$$u(\text{Tol}) = \frac{0,005}{\sqrt{3}} = 0,002886751 \text{ abs}$$

Ya teniendo estos valores se procede a calcular la incertidumbre combinada de las contribuciones de la incertidumbre por la absorbancia, se procede a reemplazar en la ecuación (11). Entonces:

$$U_{\text{estandar}} = \sqrt{0,002886751^2 + 0,000288675^2} = 0,0029 \text{ abs}$$

### 9.7 Determinación de la Incertidumbre para la Repetibilidad.

Para este caso se determinara para dos muestras que fueron utilizadas en el método espectrofotométrico , por consiguiente se requiere calcular la desviación estándar de los datos obtenidos en el transcurso de los 10 días ,para este ejercicio se utilizara el agua cruda aproximadamente 0,022 mg/L y 0,2 mg/L .

**Tabla 15.** Datos de la concentración para el agua cruda durante los 10 días

(días)	Concentración 0.022 [mg/L]	Concentración 0.2 [ mg/L]
1	0,022	0,207
2	0,024	0,209
3	0,020	0,205
4	0,023	0,202
5	0,022	0,204
6	0,022	0,191
7	0,023	0,209
8	0,024	0,203
9	0,024	0,203
10	0,024	0,205

Para hallar la desviación estándar se reemplaza los valores de cada una de las concentraciones de cada muestra de la tabla anterior en la ecuación de la desviación estándar según la ecuación (17).

$$S = \sqrt{\frac{\sum_i (X_i - \bar{X})^2}{n}} \quad (17)$$

Donde:

S = Desviación estándar

X<sub>i</sub> = concentración de la muestra

X = Concentración promedio

N = número de muestras

Después de haber reemplazado estos valores se obtuvo una desviación estándar para el agua cruda al 0,022 mg /L con un valor de 0,001249.

Para el caso del agua cruda al 0,2 mg/L se obtuvo un valor de 0,004853864.

Ya obtenidos estos valores cada uno de manera individual, se procede a calcular la incertidumbre relativa a partir de la siguiente ecuación (2) para cada una de ellas.

$$U (\text{Rep.}) = \frac{U_{\text{conc}}}{\sqrt{10}}.$$

Obteniendo como resultado para el agua cruda al 0,022 mg/L un valor de 0,000394968 mg /L y para el agua cruda al 0,2 mg/L un valor de 0,001534927.

## **9.8 Determinación del Coeficiente de Sensibilidad de cada una de las Contribuciones a la Incertidumbre.**

Para este paso se halla las derivadas previas para así describir como varia la estimación de salida  $\gamma$  , en función de las variaciones en los valores de las estimaciones de entrada.

### **9.8.1 Coeficiente de Sensibilidad para Lectura de Absorbancia del Instrumento (tolerancia y resolución):**

$$\frac{\delta\gamma}{\delta\alpha} = \frac{\delta\left(\frac{\alpha - b_0}{b_1}\right)}{\delta\alpha}$$

$$\frac{\delta\gamma}{\delta\alpha} = \frac{1}{b_1}$$

$$\frac{\delta y}{\delta \alpha} = \frac{1}{0,92553826} = 1,080452363$$

### 9.8.2 Coeficiente de Sensibilidad para el Ajuste por Curva de Calibración:

Para este caso dado que la función de relación no contiene las contribuciones por el ajuste de la curva de calibración, el valor del coeficiente de sensibilidad será 1.

### 9.8.3 Coeficiente de Sensibilidad por la Repetibilidad de la Medición.

Para este caso dado que la función de relación no contiene las contribuciones por repetibilidad el valor del coeficiente de sensibilidad será 1.

Ya obtenido todos los valores del coeficiente de sensibilidad para cada una de las magnitudes, se procede a calcular la contribución de todas las magnitudes de entrada multiplicando la desviación estándar de cada magnitud con su respectivo coeficiente de sensibilidad para así más adelante calcular la incertidumbre combinada.

## 9.9 Determinación de las contribuciones de las magnitudes de salida.

- Contribución por ajuste de mínimos cuadrados:

$$contribución = 0,001529288 \frac{mg}{L} * 1 = 0,001529288 \text{ mg/L}$$

- Contribución por Resolución del Instrumento en Absorbancia:

$$contribución = 0,000288675 \text{ abs} * 1,080452361 = 0,0003119 \text{ mg/L}$$

- Contribución Tolerancia del Instrumento en Absorbancia:

$$\text{contribución} = 0,002886751 \text{ abs} * 1,080452361 = 0,003118997 \text{ mg/L}$$

- Contribución por la Repetibilidad de la Medición para el agua cruda de 0,022 mg/L :

$$\text{contribución} = 0,000394968 \text{ abs} * 1 = 0,000394968 \text{ mg/L}$$

- Contribución por la repetibilidad de la medición para el agua cruda al 0,2 mg/L

$$\text{contribución} = 0,001534927 \text{ abs} * 1 = 0,001534927 \text{ mg/L}$$

### 9.10 Determinación de la contribución porcentual.

Para este paso se procede a dividir cada una de las contribuciones anteriores sobre su respectiva incertidumbre relativa de cada una.

- Contribución porcentual para el ajuste del instrumento (agua cruda 0.022 mg/L)

$$\text{contribución porcentual (\%)} = \frac{0,001529288^2 \frac{\text{mg}}{\text{L}}}{0,003510007^2 \text{ mg NO}_2 \text{ /L.}} * 100\%$$

$$\text{contribucion porcentual(\%)} = 18,98290113\%$$

- Contribución por Resolución del Instrumento en Absorbancia (agua cruda al 0,022 mg/L )

$$\text{contribución porcentual (\%)} = \frac{0,0003119^2 \frac{\text{mg}}{\text{L}}}{0,003510007^2 \text{ mg NO}_2 \text{ /L.}} * 100\%$$

$$\text{contribucion porcentual(\%)} = 0,7896126\%$$

- Contribución porcentual de la Tolerancia del Instrumento en Absorbancia (agua cruda al 0,022 mg/L)

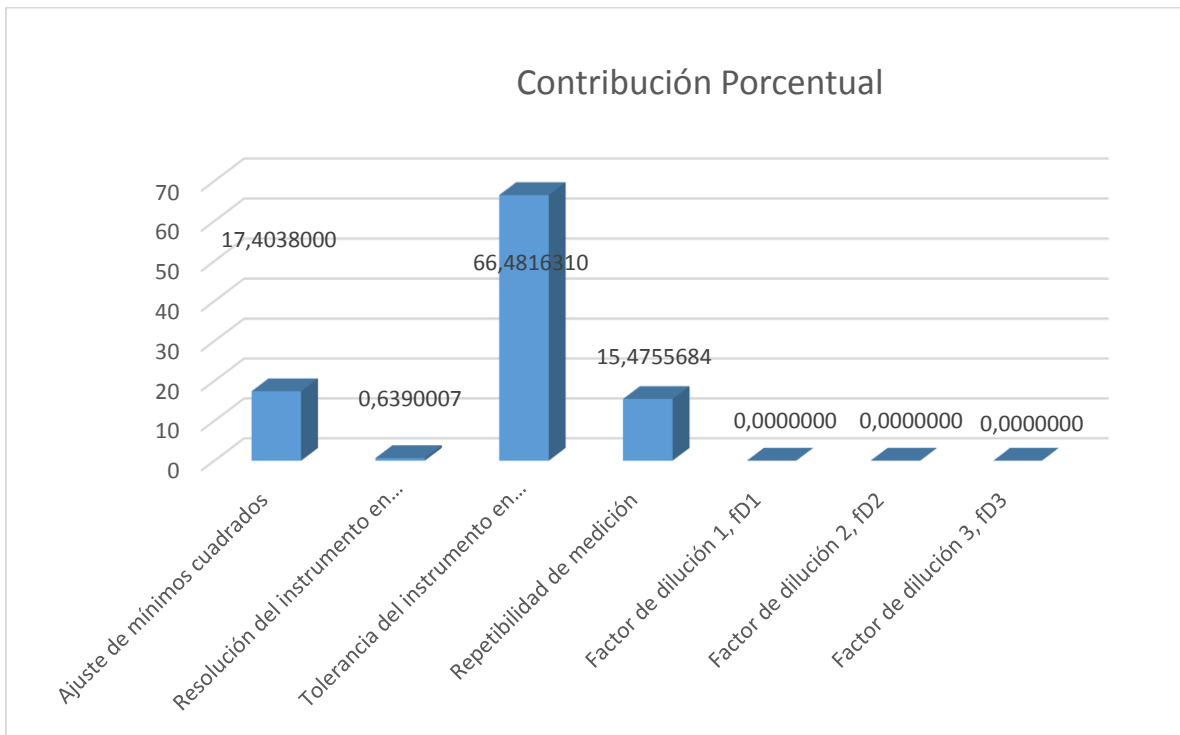
$$\text{contribuci3n porcentual (\%)} = \frac{0,003181377^2 \frac{\text{mg}}{\text{L}}}{0,003510007^2 \text{ mg NO}_2 / \text{L.}} * 100\%$$

$$\text{contribucion porcentual(\%)} = 78,961267 \%$$

- Contribuci3n porcentual de la repetibilidad (agua cruda al 0,022 mg/L)

$$\text{contribuci3n porcentual (\%)} = \frac{0,000394968^2 \text{ mg/L}^2 \frac{\text{mg}}{\text{L}}}{0,003510007^2 \text{ mg NO}_2 / \text{L.}} * 100$$

$$\text{contribucion porcentual(\%)} = 1,266218 \%$$



**Figura 5.** Contribuci3n porcentual ensayo nitritos por fotometr3a visible. Agua Cruda 0,022 mg/L

Asi mismo se calcula para las contribuciones porcentuales en el ejemplo del agua cruda al 0,2 mg/L.

- Contribución porcentual para el ajuste del instrumento (agua cruda 0.2 mg/L)

$$\textit{contribucion porcentual}(\%) = 22,62651356\%$$

- Contribución por Resolución del Instrumento en Absorbancia (agua cruda al 0,2 mg/L )

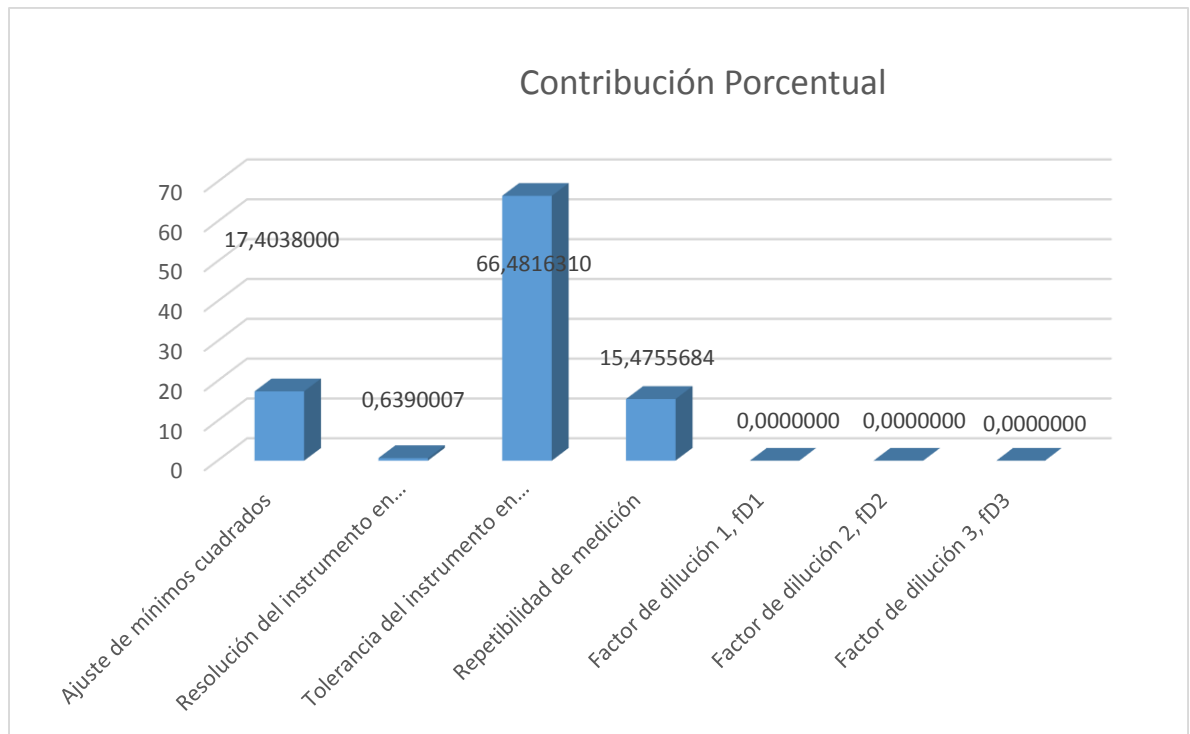
$$\textit{contribucion porcentual}(\%) = 0,729400276\%$$

- Contribución porcentual de la Tolerancia del Instrumento en Absorbancia (agua cruda al 0,2 mg/L)

$$\textit{contribucion porcentual}(\%) = 75,88680475\%$$

- Contribución porcentual de la repetibilidad del agua cruda al 0,2 mg/L.

$$\textit{contribucion porcentual}(\%) = 0,757281413\%$$



**Figura 6.** Contribución porcentual ensayo nitritos por fotometría visible. Agua Cruda 0,2 mg/L

### 9.10 Determinación de la incertidumbre combinada en el análisis de nitritos

Para este paso se procede a aplicar la ecuación (11):

Determinación de la incertidumbre combinada para el ejemplo del agua cruda al 0,022 mg/L.

$$U_c = \sqrt{0,001529288^2 + 0,0003119^2 + 0,003118997^2 + 0,000394968^2}$$

Incertidumbre combinada = 0,003510007 mg NO<sub>2</sub> /L.

Determinación de la incertidumbre combinada para el ejemplo del agua cruda al 0,2mg/L.



$$U_c = \sqrt{0,001627745^2 + 0,0003119^2 + 0,003181377^2 + 0,001534927^2}$$

Incertidumbre combinada = 0,003901794 mg NO<sub>2</sub> /L.

### 9.11 Determinación de los Grados de Libertad.

Para establecer a qué tipo de distribución pertenecen las incertidumbres estándar que fueron obtenidas a partir la combinación de datos de distribuciones normales (tipo A) y rectangulares (tipo B), se debe aplicar el Teorema del Límite Central (TLC), [13]. Esencialmente el TLC determina si existe alguna de las incertidumbres estándar que predomina sobre las demás combinadas; similarmente como se desarrolló en el numeral 8.8.1.

**Tabla 16.** Determinación de contribución absorbancia.

Fuente	Incertidumbre estándar	Tipo de distribución	$\gamma_i$
U (TOL)	0,002944486	Rectangular	Infinito
U(resolución)	0,000288675	Rectangular	Infinito

$$y_{efec} = \frac{0,017243694^4}{\frac{0,002944486^4}{\infty} + \frac{0,000288675^4}{\infty}} = \infty$$

$$U_c = \sqrt{0,000288675^2} = 0,000288675$$

Y el factor =

$$f = \frac{0,000288675}{0,00294486} = 0,0980318$$

Dado que el factor arroja un número por debajo de 0,3 se establece que se trata de una distribución rectangular. De igual manera, se determinan los tipos de distribución y el número efectivo de grados de libertad para las demás magnitudes.

**Tabla 17.** Grados de libertad para el ensayo del agua cruda aproximadamente al 0,022 mg/L

Magnitudes	Incertidumbre estándar	Tipo de distribución	$\gamma_i$
Lectura de absorbancia	0,017243694	Rectangular	Infinito
Ajuste del instrumento	0,001529288	Rectangular	infinito
Repetibilidad	0,000394968	Normal = 10	9

$$y_{efec} = \frac{0,017315880^4}{\frac{0,017243694^4}{\infty} + \frac{0,0001529288^4}{\infty} + \frac{0,000394968^4}{9}}$$

$$y_{efec} = 33248583,51$$

El número de grados de libertad con que se determinó la incertidumbre combinada del ensayo para nitritos es infinito y se establece que la distribución es normal según el teorema del límite central (TLC). El factor de cobertura es correspondiente a un nivel de confianza del 95 % y un número efectivo de grados de libertad infinito es de 1,96 (t-student) por tanto la incertidumbre expandida es:

$$U_c = 0,003510007 \text{ mg No}_2 \text{ /L} * 2 = 0,007020013$$

Para reportar la incertidumbre se expresa con dos cifras significativas (y redondeo hacia arriba), y el valor de los nitritos se expresa con las mismas cifras decimales que su incertidumbre, con lo cual el valor del mensurando debe reportarse como:

**NITRITOS: (0,02 ± 0,008) mg NO<sub>2</sub> /L**

Debido que la incertidumbre expandida hallada anteriormente es demasiado grande con respecto a la concentraciones patrón es necesario hallar la incertidumbre para una concentración más alta ya que con una concentración baja, la incertidumbre y la concentración van a estar al límite inicial de la curva de calibración y la incertidumbre va ser mayor , en cambio si se toma una concentración que este en un punto medio de la curva de calibración este reportara una incertidumbre mucho más baja con respecto a la concentración del patrón como se muestra en la siguiente parte.

**Tabla 18.** Grados de libertad para el ensayo del agua cruda aproximadamente al 0,2 mg/L

Magnitudes	Incertidumbre estándar	Tipo de distribución	$\gamma_i$
Lectura de absorbancia	0,017243694	Rectangular	Infinito
Ajuste del instrumento	0,001627745	Rectangular	infinito
Repetibilidad	0,001534927	Normal = 10	9

$$y_{efec} = \frac{0,017388230^4}{\frac{0,017243694^4}{\infty} + \frac{0,0001529288^4}{\infty} + \frac{0,001534927^4}{9}}$$

$$y_{efec} = \infty$$

El número de grados de libertad con que se determinó la incertidumbre combinada del ensayo para nitritos es infinito y se establece que la distribución es normal según el teorema del límite central (TLC). El factor de cobertura es correspondiente a un nivel de confianza del 95 % y un número efectivo de grados de libertad infinito es de 1,96 (t-student) por tanto la incertidumbre expandida es:

$$U_c = 0,003851101.\text{mg No}_2 /\text{L} * 2 = 0.00702202$$

Para reportar la incertidumbre se expresa con dos cifras significativas (y redondeo hacia arriba), y el valor de los nitritos se expresa con las mismas cifras decimales que su incertidumbre, con lo cual el valor del mensurando debe reportarse como:

**NITRITOS: (0,200 ± 0,008) mg NO<sub>2</sub> /L**

## 10. INCERTIDUMBRE DE LA MEDICIÓN PARA EL ENSAYO DE CONDUCTIVIDAD

### 10.1 Mensurando.

Se determina la conductividad molar de las soluciones de KCl y agua destilada, esta conductividad molar se basa en la facilidad con la cual la corriente eléctrica fluye a través de una solución expresada en (mS o  $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ). Se mide distintas concentraciones de KCl (alta, media y baja); entre más alta sea la concentración mayor será la conductividad, esto por el mayor número de iones presentes en la solución. La medida de la conductancia de las soluciones, esta referenciada por la resistencia que proporcione.

### 10.2 Estimación de la incertidumbre

Inicialmente se determina la magnitud de salida del método a analizar, teniendo en cuenta la función de relación. Para este caso dicha función de relación está dada por:

$$\text{Conductividad} = \text{Conductividad medida}$$

Esto hace relación a que se trata de un método directo en el cual se toma la muestra a analizar y directamente se mide su conductividad en el equipo.

### 10.3 Identificación de las fuentes de incertidumbre:

- Ajuste del equipo
- Analista
- Incertidumbre del equipo

## 10.4 Diagrama Causa-efecto

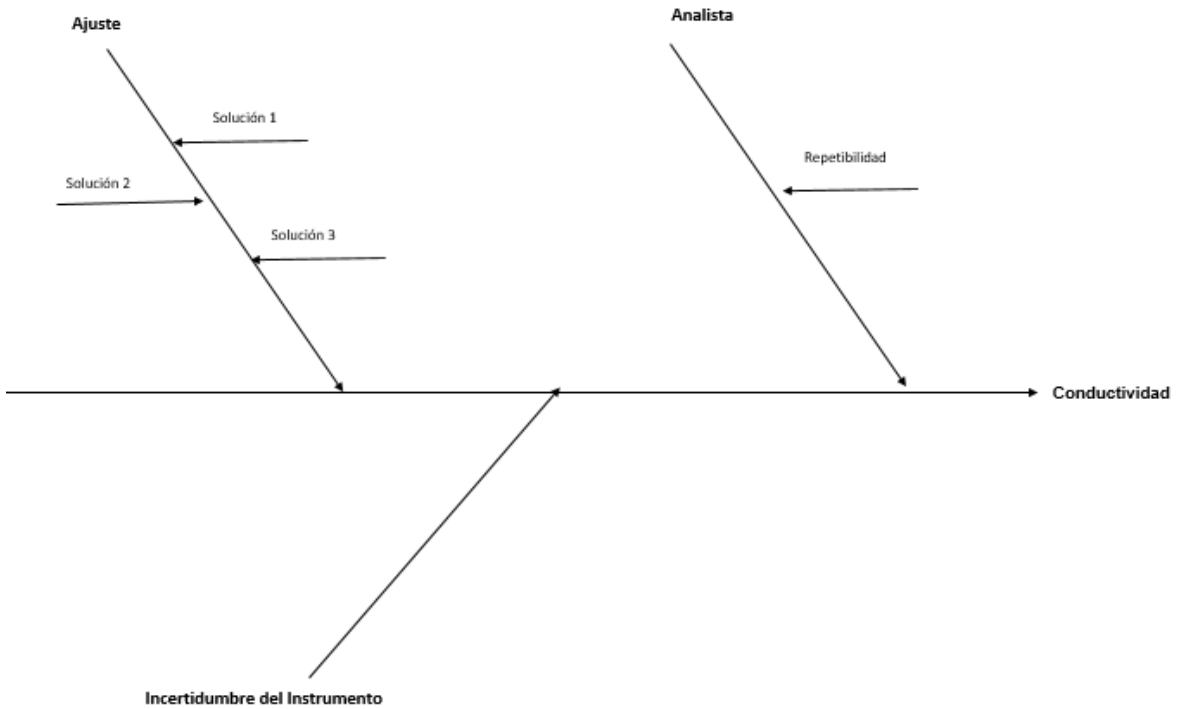


Figura 7. Diagrama Causa-efecto. Ensayo de conductividad

## 10.5 Contribución en la incertidumbre por el analista.

La contribución por el analista está dada por la repetibilidad; de acuerdo a esto cada medida tomada por la el analista contribuye en un grado a la incertidumbre del ensayo. La repetibilidad es un incertidumbre de tipo A; al ser un resultado estadístico de una serie de observaciones. La fórmula matemática para la estimación de la incertidumbre estándar  $u(x_i)$ , corresponde a la ecuación(1)

En la medición de la conductividad de una solución de KCl 0,001M, se realizaron 21 repeticiones, las cuales arrojaron los siguientes datos, consignados en la tabla:

**Tabla 19.** Mediciones conductividad solución KCl 0,001M

Repetición	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>
Valor( $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	185,8	185,4	180,3	175	170,4	179,8	172
Repetición	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>12</b>	<b>13</b>	<b>14</b>
Valor( $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	177,7	179,4	171,9	177,3	178,6	173,1	170,7
Repetición	<b>15</b>	<b>16</b>	<b>17</b>	<b>18</b>	<b>19</b>	<b>20</b>	<b>21</b>
Valor( $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	169,5	175,2	170,8	175,7	183,8	189,5	187,3

Con una desviación estándar de  $5,8968 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ; se procede a determinar la incertidumbre estándar:

$$u(\text{Rep}) = \frac{5,89678032 \text{ uS} * \text{cm}^{-1}}{\sqrt{21}} = 1,286782961 \text{ uS} * \text{cm}^{-1}$$

### 10.6 Contribución Incertidumbre por el Ajuste del Equipo.

La incertidumbre por el ajuste del equipo, está representada por la especificación reportada por el fabricante de este. Dado que las contribuciones por especificaciones corresponden a un tipo de incertidumbre B, (método por el cual se evalúa la incertidumbre por otro medio que no sea el análisis estadístico de observaciones); de acuerdo a la ecuación (5). La especificación del equipo para un patrón de  $100 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , reporta lo siguiente:

Tolerancia=  $0,005 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

Con la tolerancia, se procede a encontrar la incertidumbre estándar para el ajuste del equipo:

$$u(\text{Tol}) = \frac{0,005 \mu\text{S} * \text{cm}^{-1}}{\sqrt{3}} = 0,00288675 \mu\text{S} * \text{cm}^{-1}$$

### 10.7 Contribución de Incertidumbre por el Equipo.

La contribución del equipo se encuentra en el certificado de calibración del mismo (LMP-0697), este reporta la incertidumbre expandida ( $U_E$ ), para un rango de medida de conductancia determinado, con su respectivo factor de cobertura ( $k$ ).

**Tabla 20.** Certificado de calibración equipo (LMP-0697).

Conductividad [ $\mu\text{S}/\text{cm}$ ]	Incertidumbre [ $\mu\text{S}/\text{cm}$ ]	factor de cobertura
0,76	0,57	2
4,45	0,57	2
9,01	0,57	2
99,5	1,1	2
1412	3,3	2

Con el valor de la incertidumbre expandida ( $U_E$ ) y el factor de cobertura ( $k$ ), podemos hallar la incertidumbre combinada ( $U_c$ ), como la ecuación (10).

$$U_c = \frac{U_E}{k}$$

Si al medir una muestra, nos arroja un valor de conductancia de  $99 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ; este valor en la tabla 20, corresponderá al rango de 9,01 a  $99,5 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ , siguiente la incertidumbre a tomar sería la de mal alto valor, es decir,  $1.1 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Por último la incertidumbre combinada será:

$$U_c = \frac{1,1}{2} = 0,55 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$$



## 10.8 Estimación de la Incertidumbre Combinada para el Ensayo.

En la determinación de la incertidumbre combinada es necesario encontrar el coeficiente de sensibilidad ( $C_i$ ) este tiene la función de convertir las unidades para la magnitud de salida; dado que la función de relación no contiene las contribuciones por incertidumbre de las magnitudes de entrada, el valor del coeficiente sensibilidad para cada una de ellas será de 1.

Entonces se procede a encontrar la contribución, la cual es la multiplicación de la incertidumbre estándar  $u(x_i)$  por el coeficiente de sensibilidad ( $C_i$ ):

**Tabla 21.** Coeficiente de sensibilidad magnitudes de entrada.

Magnitud	Incertidumbre estándar $u(x_i)$	Coeficiente de sensibilidad ( $C_i$ )	Contribución $C_i * u(x_i)$
C. Analista (Rep)	1,286782961	1	1,28679
C. Ajuste equipo	0,00288675	1	0,00288675
C. Equipo	0,55	1	0,55

Con los valores encontrados en la tabla19 se procede a determinar la incertidumbre combinada ( $U_c$ ):

$$U_c = \sqrt{1,286782961^2 + 0,00288675^2 + 0,55^2} = 1,399399415$$

## 10.9 Incertidumbre Expandida ( $U_E$ ).

Inicialmente se procede a calcular los grados de libertad para el ensayo. Para la incertidumbre por el ajuste del equipo y la incertidumbre por el equipo, los grados de libertad corresponderán a un valor infinito, dado que estas contribuciones tienen

un tipo de distribución rectangular al haberse obtenido a partir de especificaciones y certificados de calibración respectivamente.

La contribución por el analista (repetibilidad) al tratarse de un tipo de distribución normal, sus grados de libertad se calcularán según el número de repeticiones de medidas realizadas ( $n= 21$ ); menos 1, de la siguiente manera:

$$\gamma(Rep) = n - 1 = 20$$

**Tabla 22.** Número grados de libertad para el ensayo.

Magnitud	Incertidumbre Estándar	Tipo de Distribución	Grados de libertad
C. Ajuste equipo	0,00288675	Rectangular	$\infty$
C. Equipo	0,55	Rectangular	$\infty$
C. Analista(Rep)	1,286782961	Normal	20

El número de grados de libertad encontrados para el ensayo fue de 12,58. Aplicando el TLC se establece que la distribución es rectangular. El factor de cobertura es de 2,18 (t-Student). Este valor es aproximado a 2

Con esto la incertidumbre expandida del ensayo será:

$$U_E = 1,399399415 * 2 = 2,798798830 \mu S * cm^{-1}$$

La incertidumbre para el ensayo de conductividad será:

**CONDUCTIVIDAD:  $(99 \pm 2,79) \mu S * cm^{-1}$**

### 10.10 Contribución Porcentual:

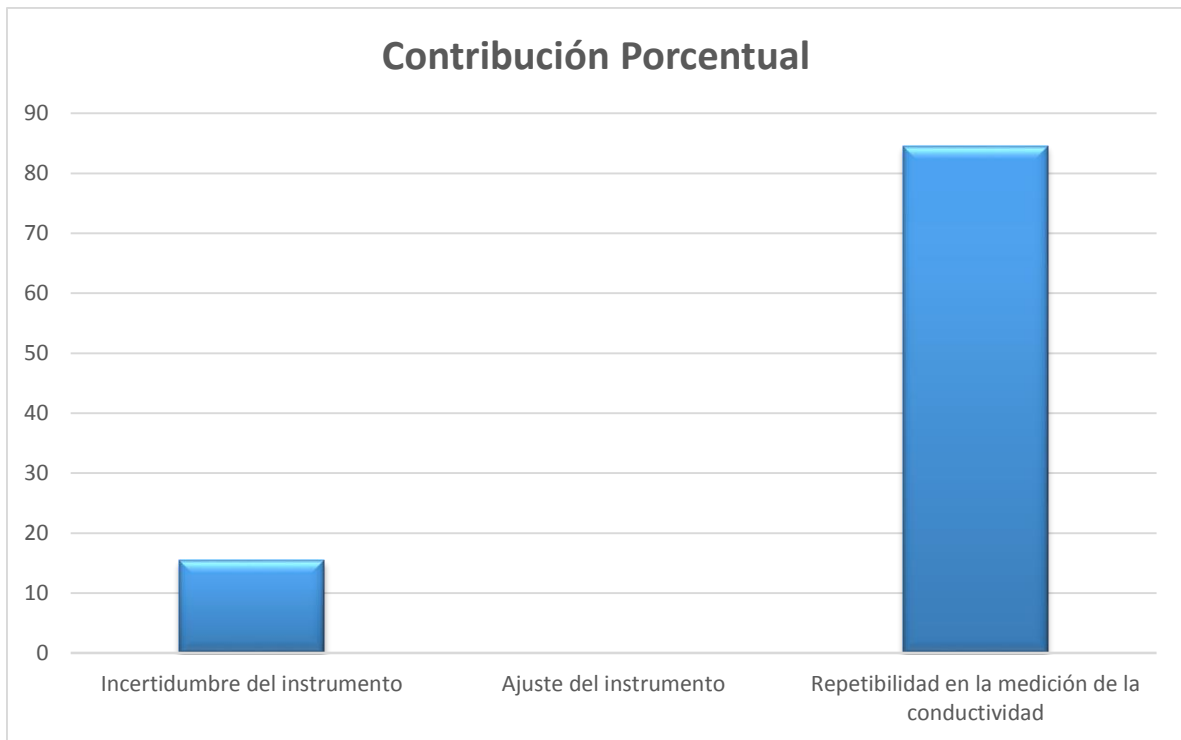
La contribución porcentual de cada fuente para el ensayo de conductividad se calculará similar al numeral 8.9. Con los datos de la tabla número 21, se procede a encontrar la contribución porcentual para la repetibilidad en la medición de la conductividad o contribución por el analista:

$$\text{Contribución Analista (Rep) (\%)} = \frac{1,28679^2 \mu\text{S} * \text{cm}^{-1}}{1,399399415^2 \mu\text{S} * \text{cm}^{-1}} * 100 = 84,5526507$$

Los demás valores son consignados en la siguiente tabla:

**Tabla 23.** Contribución porcentual para cada fuente del ensayo de conductividad

<b>Fuente</b>	<b>Contribución Porcentual</b>
C. Ajuste equipo	0,000425535
C. Equipo	15,44692377
C. Analista(Rep)	84,5526507



**Figura 8.** Contribución porcentual ensayo conductividad.

## 11. CONCLUSIONES

- La estimación de la incertidumbre en las mediciones analíticas es un parámetro necesario para dar mayor seguridad de los resultados obtenidos en el laboratorio.
- El trabajar con material de referencia certificado, pipetas, matraces, termómetros y balanzas calibradas contribuyen a una menor incertidumbre en los resultados.
- Fue posible determinar la Incertidumbre a través del cálculo de la U expandida. Puesto existen múltiples métodos de cálculo de la incertidumbre.
- Según el informe de alcalinidad la mayor fuente de incertidumbre es atribuida por el volumen de la solución patrón.
- La mayor fuente de incertidumbre en la determinación de nitritos por fotometría es dada por la tolerancia del instrumento en absorbancia.
- Para la determinación de la incertidumbre para el método de conductividad el mayor aporte a la incertidumbre es dado por la repetibilidad de la medición de la muestra.
- Es importante realizar nuevos cálculos de incertidumbre cuando se realice una nueva verificación del método, para ver el comportamiento de las fuentes que generan la incertidumbre en las mediciones.
- La hoja de cálculo permitirá realizar la estimación de la incertidumbre de las determinaciones de alcalinidad, nitritos por fotometría y conductividad, mediante el ingreso de los datos de acuerdo a las fuentes de incertidumbre identificadas.

## 12. RECOMENDACIONES

- Se recomienda seguir actualizando en el laboratorio estudios de validación de métodos, calibración de material volumétrico y equipos.
- Mantener actualizada la información sobre las versiones de esta validación de métodos, para introducir los correspondientes cambios, para cada día ir mejorando más la confianza de los resultados obtenidos.
- Se debe disponer de información estadística de los datos que se obtienen en forma rutinaria, para cuando se requiera estimar el cálculo de la incertidumbre no sea un proceso tan complejo, así como el personal debe tener el conocimiento necesario acerca de todos los métodos analíticos.
- Extender la metodología empleada en este trabajo y aplicarlas en otras determinaciones analíticas.

### 13. BIBLIOGRAFÍA

- [1] COVENIN 2552:1999 (OIML V2:1993).Vocabulario internacional de terminos básicos y generales en metrología .1999.
- [2] NMX-CH-140-IMNC-2002 Guía para la Expresión de la Incertidumbre de las Mediciones equivalente a Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAP, IUPAC, OIML (1995).
- [3] Real academia española. Diccionario de la lengua española editorial. Espasa Calpe, S, A. Madrid 2001
- [4] International Vocabulary of Fundamental and General Terms in Metrology, BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAP, IUPAC, OIML (1993).
- [5] International organization for standardization, international electrotechnical commission, international organization of legal metrology, international bureau of weights and measures. Guide to the expression of uncertainty in measurement.geneva: ISO,1993.
- [6] ISO.Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and result.part 1.general principles and definitions. ISO/DIS 57251.Geneva: ISO,1991.
- [7] ISO.Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and result.part 2. A basic methods for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method.ISO/DIS 5725-2.Geneva: ISO,1991.
- [8] ISO.Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and result.part 4.Basic methods for estimating the trueness of test methods.ISO/DIS 5725-4.Geneva: ISO,1991.
- [9] [www.laboratoriosacreditados.utp.edu.co/aguas-y-alimentos.html](http://www.laboratoriosacreditados.utp.edu.co/aguas-y-alimentos.html) .
- [10] [www.utp.edu.co/campus/](http://www.utp.edu.co/campus/).
- [11] ICONTEC. GTC 51. Guia para la expression de incertidumbre en las mediciones 2003.

- [12] CHAPARRO O., Gustavo; CHAVARRO, Luis A. Medición de Volumen. Superintendencia de Industria y Comercio. Bogota 1998
- [13] IUPAC Commission on Atomic Weights and Isotopic Abundances. Atomic Weights Of The Elements 2007. [http://: www.chem.qmw.ac.uk](http://www.chem.qmw.ac.uk)
- [14] LLAMOSA, Luis Enrique; MEZA, Luis Gregorio; RODRIGUEZ, Diana L. Aspectos Metrológicos Fundamentales Para La Acreditación De Un Laboratorio de Patronamiento Eléctrico. Pereira, 2005.
- [15] STANDARD METHODODS. For the examination of water & wastewater.21 st Edition.



## **14. Anexos**

## **Anexo A**

HOJA DE CALCULO PARA LA ESTIMACION DE LA INCERTIDUMBRE DE LAS DETERMINACIONES DE ALCALINIDAD TOTAL , NITRITOS POR FOTOMETRIA VISIBLE Y CONDUCTIVIDAD PARA EL LABORATORIO DE ANALISIS DE AGUAS Y ALIMENTOS DE LA UNIVERSIDAD TECNOLOGICA DE PEREIRA.  
(MEDIO MAGNETICO).