

Estimación de la incertidumbre en la determinación de Dureza total según la guía GTC 51

Estimation of measurement uncertainty in the analysis of Total hardness using the GTC 51

Maribel Montoya García¹, Carlos Humberto Montoya Navarrete², Ruby Xiomara Moncada Cabiche³.
Escuela de Tecnología Química, Universidad Tecnológica de Pereira, Pereira, Colombia
maribelm@utp.edu.co
camontoy@utp.edu.co

Resumen— Los resultados que fueron obtenidos a partir de los análisis químicos deben generar información altamente confiable y garantizar la calidad en la medición, siendo necesario introducir el concepto¹ de incertidumbre de medición. Con la estimación de la incertidumbre es posible conocer el rango dentro del cual puede estar el valor verdaderamente medido en el mensurando el cual puede calcularse mediante diversos procedimientos. El propósito de este documento es presentar la metodología empleada para la estimación de la incertidumbre en el análisis de Dureza total en agua tratada, identificando las posibles fuentes de incertidumbre que puedan asociarse a la medición.

Palabras clave— Coeficiente de sensibilidad, dureza total, factor de cobertura, incertidumbre de medición, metrología, trazabilidad.

Abstract— The results of the chemical analyses have to be highly reliable and ensure quality² in the measurement, which is necessary to introduce the concept of measurement uncertainty. By estimating the uncertainty it is possible to know the range of values amongst which the truly measured value can be measured in the sample and can be calculated by various procedures. The purpose of this paper is to present the methodology used to estimate the uncertainty in the analysis of total hardness in water, by identifying possible sources of uncertainty that are associated with the measurement.

Key Word— combined standard uncertainty, coverage factor, expanded uncertainty, measurement uncertainty, metrology, sensitivity coefficient, standard uncertainty, total hardness, traceability.

I. INTRODUCCIÓN

El propósito de un análisis químico es generar resultados de alta confiabilidad y trazabilidad, lo que se traduce en

buena calidad de los mismos. Para garantizar la calidad de la medición es importante hablar³ de incertidumbre de la medición. Este es un parámetro asociado al resultado de una medición en el que se estima un rango de valores dentro del cual puede estar el valor verdadero [1], y puede interpretarse como la duda acerca de la validez del resultado de una medición.

La incertidumbre de medición puede estimarse mediante diversos procedimientos, en particular los descritos en la EURACHEM/CITAC [2]; la cual presenta un enfoque por componentes. Algunas son evaluadas a partir de la distribución estadística de los resultados de una serie de mediciones y otras a partir de distribuciones de probabilidad. Sin embargo, todas las componentes contribuyen a la dispersión de los valores que razonablemente pueden atribuirse al mensurando.

Este documento presenta de forma clara la estimación de la incertidumbre asociada a la medición de Dureza Total en muestras de agua tratada; identificando las fuentes de incertidumbre más significativas que puedan asociarse a la medición en cuestión.

II. CONTENIDO

Para estimar la incertidumbre es necesario disponer de los certificados de calibración de los equipos utilizados, de las desviaciones estándar para los resultados obtenidos, de las verificaciones del material volumétrico y de los equipos empleados, y de los datos de la validación del método de Dureza Total. El trabajo fue realizado en el Laboratorio de Análisis de Aguas y Alimentos de la Universidad Tecnológica de Pereira.

A. EXPRESIÓN MATEMÁTICA QUE RELACIONA LA MAGNITUD DE INTERÉS Y LAS VARIABLES QUE LA AFECTAN

¹ Química Industrial, Profesor auxiliar, Grupo de Investigación de Fotocatálisis y Estado Sólido GIFES.

² Químico Industrial, Director del Grupo de Estudio del Recurso Hídrico GERH

³ Químico Industrial, Director del Grupo de Estudio del Recurso Hídrico GERH

La determinación de Dureza total en agua se realizó por el método volumétrico EDTA descrito en el Standard Methods For The Examination For Water And Wastewater [3]. La concentración fue calculada a partir de la siguiente ecuación:

$$\frac{mg_{CaCO_3}}{Litro} = \frac{V_{EM} * m_{cc} * P_p * V_{SP} * 1000000}{V_m * V_p * V_{EV}} \quad (1)$$

Donde,

$V_{(EV)}$ = Volumen de EDTA para su estandarización: 8,90 mL

$V_{(EM)}$ = Volumen de EDTA con la muestra en mL: 6,27 mL

$P_{(p)}$ = Pureza del $CaCO_3$ (Fracción de masa): 1,0001

$m_{(CC)}$ = Masa del $CaCO_3$ para preparar el patrón: 0,2501 g

$V_{(p)}$ = Volumen de solución de $CaCO_3$ preparada: 250 mL

$V_{(sp)}$ = Volumen de solución de $CaCO_3$ usado para estandarizar el EDTA: 10 mL

$V_{(m)}$ = Volumen de muestra para el análisis: 100 mL

A una muestra de agua tratada se le realizó el análisis de Dureza Total, obteniéndose una concentración de 70,48466574 mg $CaCO_3$ /L. Este valor se encuentra por debajo del límite máximo establecido en la Resolución 2115 de 2007 que establece los parámetros de calidad que debe cumplir el agua para consumo humano (< 300 mg/L) [4].

B. EVALUACIÓN DE LAS FUENTES DE INCERTIDUMBRE

1. Masa del estándar primario $CaCO_3$ (m_{cc}): prepararon 250 mL de una solución estándar de 1000 mg/L $CaCO_3$. Para ello se pesa un pesa-sustancias vacío (41,8421 g) y luego se pesa con el $CaCO_3$ (42,0922 g) obteniendo una diferencia de 0,2501 g de $CaCO_3$. Ésta masa se afora en un balón volumétrico de 250 mL.

El certificado de calibración de la balanza establece que la incertidumbre expandida en gramos con un factor de cobertura $k = 2$ es de:

$$U(g) = 2,0817 \times 10^{-04} + 9,8921 \times 10^{-07} * (mi) \quad (2)$$

Donde mi = masa del objeto en gramos.

Aplicando esta ecuación a cada pesada se obtiene la incertidumbre expandida (U_e).

La incertidumbre estándar (u_i) se calcula a partir de la siguiente expresión:

$$u_i = U_e / k \quad (3)$$

En la Tabla 1 se presentan los datos obtenidos al realizar la pesada del $CaCO_3$ y el cálculo de las incertidumbres a partir de ésta masa.

Pesa sustancia	Masa (g)	Incertidumbre Expandida (U_e)	Incertidumbre Estándar (u_i)
Vacío	41,8421	0,000249560623	0,0001247803
Con $CaCO_3$	42,0922	0,000249808025	0,0001249040

Tabla 1. Incertidumbre estándar debido a la pesada del $CaCO_3$

Luego se combinan cuadráticamente las incertidumbres, obteniéndose la siguiente expresión:

$$u_{(mcc)} = \sqrt{(0,0001247803119)^2 + (0,0001249040126)^2}$$

$$u(m_{cc}) = 0,0001765535007 \text{ g.}$$

2. Pureza del $CaCO_3$ (P_p): Esta incertidumbre es tipo B ya que no se obtuvo mediante el análisis estadístico de una serie de observaciones [2]. La pureza del reactivo utilizado proporcionada por el fabricante es de $100,01 \pm 0,05\%$. La incertidumbre estándar se determina como una distribución rectangular, a partir de la siguiente expresión:

$$u_i = \text{especificación} / \sqrt{3} \quad (4)$$

$$u(P_p) = 0,0005 / \sqrt{3} = 0,000288675$$

3. Volumen de solución de $CaCO_3$ (V_p): El volumen final de solución preparado fue de 250 mL en matraz volumétrico. Para material volumétrico sin graduación existen tres fuentes de incertidumbre:

- **Tolerancia:** (Incertidumbre tipo B) Indicado por el fabricante como $250 \pm 0,15$ mL. Teniendo en cuenta que no se expresa un nivel de confianza, se asume una distribución rectangular

$$u(tol) = 0,15 / \sqrt{3} = 0,08660254 \text{ mL}$$

- **Repetibilidad:** es debida a la variación en el aforo. Para esto se utilizó el método gravimétrico de verificación del material de vidrio en donde se realizaron 10 mediciones que corresponde a n , obteniendo una desviación estándar (S). Esta incertidumbre es tipo A ya que surge del análisis estadístico de una serie de observaciones; por tanto, la incertidumbre estándar es:

$$u(rep) = S(x_i) / \sqrt{n} \quad (5)$$

$$u(rep) = 0,074721705 / \sqrt{10} = 0,023629077 \text{ mL}$$

- **Temperatura:** La calibración del material fue realizada a 20°C y la temperatura de la solución puede ser diferente. Tomando de las cartas de control del laboratorio una posible variación de la temperatura del agua de $\pm 3^\circ\text{C}$ y teniendo en cuenta que el coeficiente de expansión térmica del agua ($2 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) para un volumen (V) de 250 mL, obteniéndose la expresión:

$$u(Temperatura) = \frac{\pm V \times 3 \times 2,0 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} \quad (6)$$

$$u_{(Temp)} = 0,0866025403 \text{ mL}$$

La incertidumbre estándar combinada para el volumen final de la solución de $CaCO_3$ se calcula mediante la siguiente expresión, debido a que en este caso las variables no se encuentran correlacionadas:

$$U_C(y) = \sqrt{\sum_1^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)^2 * u(x_i)^2} \quad (7)$$

Obteniéndose el siguiente valor:

$$u_{(Vp)} = \sqrt{(0,08660254)^2 + (0,023629077)^2 + (0,0866025403)^2}$$

$$u(V_p) = 0,124733047 \text{ mL}$$

4. Volumen de CaCO₃ usado para la estandarización del EDTA (V_{sp}): La alícuota fue medida con una pipeta volumétrica de 10 mL clase A con una tolerancia 0,02; por tanto la incertidumbre se calcula de manera similar al numeral 2.3.

- **Tolerancia:**

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

- **Repetibilidad:** La desviación estándar obtenida en las 10 mediciones fue (S) = 0,01467 mL

$$u(rep) = 0,004639061327 \text{ mL}$$

- **Temperatura:**

$$u(Temp) = 0,003464101615 \text{ mL}$$

La incertidumbre combinada es:

$$u(V_{sp}) = 0,0129172064 \text{ mL}$$

5. Volumen de EDTA usado para su estandarización (V_{EV}): Se debe tener en cuenta la contribución debida a la resolución de la bureta de 25 mL clase A que se empleó con división de escala. La tolerancia es de ± 0,03 mL y tiene una resolución de 0,05 mL.

- **Tolerancia:**

$$u(tol) = 0,017320508 \text{ mL}$$

- **Repetibilidad:** la desviación estándar (S) = 0,0483869451 mL

$$u(rep) = 0,0153012955 \text{ mL}$$

- **Temperatura:**

$$u(Temp) = 0,008660254038 \text{ mL}$$

- **Resolución:**

$$u(res) = 0,05 \text{ mL} / 2\sqrt{3} = 0,0144337567 \text{ mL}$$

La incertidumbre combinada es:

$$u(V_{EV}) = 0,028591309 \text{ mL}$$

6. Punto final de la valoración (P_{FE}): Se tienen en cuenta los volúmenes consumidos en cada una de las 10 titulaciones realizadas en la normalización del EDTA, estimando la desviación estándar los cuales se muestran en la tabla 2:

Valoración	1	2	3	4	5
Volumen, mL	8,85	8,80	8,90	8,85	8,90
Valoración	6	7	8	9	10
Volumen, mL	8,80	9,00	9,00	9,00	8,85

Tabla 2. Volumen de EDTA gastado en la valoración del CaCO₃

$$S = 0,079756574 \text{ mL}$$

$$u(P_{FE}) = 0,079756574 / \sqrt{10} = 0,025221243 \text{ mL}$$

7. Volumen de muestra analizada (V_m): La alícuota fue medida con una pipeta volumétrica de 100 mL clase A cuya tolerancia es ±0,08 mL

- **Tolerancia:**

$$u(tol) = 0,046188021 \text{ mL}$$

- **Repetibilidad:** La desviación estándar (S) = 0,005575392 mL

$$u(rep) = 0,001763093872 \text{ mL}$$

- **Temperatura:**

$$u(Temp) = 0,03464101615 \text{ mL}$$

La incertidumbre combinada es:

$$u(V_m) = 0,0577619406 \text{ mL}$$

8. Volumen de EDTA usado para la titulación de la muestra (V_{EM}): Se utilizó la bureta de 25 mL descrita en el numeral 2.5, por tanto la información obtenida es igual:

$$u(V_{EM}) = 0,028591309 \text{ mL}$$

9. Punto final de la valoración de la muestra (P_{FM}): Se tienen en cuenta los volúmenes consumidos en cada una de las 10 titulaciones realizadas en la valoración de la muestra [5]. estimando la desviación estándar entre ellas, como se muestra en la tabla 3:

Valoración	1	2	3	4	5
Volumen, mL	6,30	6,25	6,30	6,25	6,30
Valoración	6	7	8	9	10
Volumen, mL	6,20	6,25	6,30	6,25	6,25

Tabla 3. Volumen de EDTA gastado en la titulación de la muestra

$$S = 0,033747427 \text{ mL}$$

$$u(P_{FM}) = 0,033747427 / \sqrt{10} = 0,010671873 \text{ mL}$$

C. EVALUACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE ESTÁNDAR COMBINADA

Para calcular la incertidumbre estándar combinada se utiliza la ecuación (7), donde $u_{(xi)}$ es la incertidumbre estándar evaluada; determinando además, el valor de $\partial f / \partial x_i$ o Coeficiente de sensibilidad (C_i) para cada magnitud de entrada. En éste punto, juega un papel importante el coeficiente de sensibilidad que establece la consistencia dimensional del mensurando (mg/L)

Para el volumen de EDTA usado para la titulación de la muestra (V_{EM}), se tiene:

$$C_{V_{EM}} = \frac{\partial \left(\frac{V_{EM} * m_{cc} * P_P * V_{SP} * 1000000}{V_m * V_P * V_{EV}} \right)}{\partial V_{EM}} \quad (8)$$

$$C_{V_{EM}} = \frac{m_{cs} * P_P * V_{SP} * 1000000}{V_m * V_P * V_{EV}} \quad (9)$$

$$C_{V_{EM}} = 11,24157348$$

Para la masa del estándar primario CaCO₃ (m_{cc}) se utiliza el mismo procedimiento, así:

$$Cm_{CC} = \frac{\partial \left(\frac{V_{EM} * m_{CC} * P_P * V_{SP} * 1000000}{V_m * V_P * V_{EV}} \right)}{\partial m_{CC}} \tag{10}$$

$$Cm_{CC} = \frac{V_{EM} * P_P * V_{SP} * 1000000}{V_m * V_P * V_{EV}} \tag{11}$$

$$Cm_{CC} = 281,8259326$$

La tabla 4 muestra los coeficientes de sensibilidad para las demás variables, los cuales fueron calculados de manera similar a las mencionadas anteriormente. Los términos P_{FA} y P_{FM} no contribuyen al valor del mensurando pero si al valor de la incertidumbre.

Magnitud	Incertidumbre estándar, $u(x_i)$	Coefficiente, C_i	Contribución $C_i * u(x_i)$
V_{EM}	0,0285913090	11,24157348	0,32141130
m_{CC}	0,0001765535	281,8259326	0,04975735
P_P	0,0002886750	70,47761798	0,02034513
V_{SP}	0,0129172064	7,048466574	0,09104650
V_m	0,0577619406	0,704846657	0,04071331
V_P	0,1247330470	0,281938663	0,03516707
V_{EV}	0,0285913090	7,919625364	0,22643246
P_{FE}	0,025221243	1	0,02522124
P_{FM}	0,0106718730	1	0,01067187

Tabla 4. Coeficientes de sensibilidad de las magnitudes de entrada

Reemplazando en la ecuación (7) los datos obtenidos en la tabla 4, se obtiene:

$$U_{c(y)} = 0,411582751 \text{ mg/L}$$

D. CÁLCULO DE LA INCERTIDUMBRE EXPANDIDA (U_c)

Finalmente se multiplica la incertidumbre estándar combinada U_c por el factor de cobertura k que se puede obtener con el nivel de confianza deseado (generalmente 95%) de la tabla t-STUDENT. El número efectivo de grados de libertad se calculan de acuerdo a la expresión:

$$\gamma_{efec} = \frac{U_c^4(y)}{\sum_1^n \frac{(C_i u(x_i))^4}{\gamma_i}} \tag{12}$$

Siendo γ_i 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.

Para el caso del volumen de EDTA usado para la titulación de la muestra V_{EM} (2.8) se tiene:

$$\gamma_{efec} = \frac{0,028591309^4}{\frac{0,017320508^4}{\infty} + \frac{0,0153012955^4}{9} + \frac{0,008660254038^4}{\infty} + \frac{0,0144337567^4}{\infty}}$$

$$\gamma_{efec} = 110$$

De igual forma se calcula el número efectivo de grados de libertad para las magnitudes del ensayo.

Para establecer a qué tipo de distribución pertenecen las incertidumbres estándar se debe aplicar el Teorema del Límite Central (TLC) [6]. Para aplicarlo, se debe recalculer la incertidumbre estándar sin tener en cuenta el mayor valor. Luego se calcula el factor f dividiendo el valor obtenido por la incertidumbre estándar más grande. Con éste factor se determina si la distribución es normal cuando f es mayor o igual a 0,3; o si la distribución es rectangular con f menor a 0,3.

Para V_{EM} según la tabla 5, la contribución mayor es la debida a la tolerancia; así la incertidumbre combinada sin éste valor es:

$$u'(V_{EM}) = \sqrt{(0,0153012955)^2 + (0,008660254038)^2 + (0,0144337567)^2}$$

$$u'(V_{EM}) = 0,022747812$$

$$f = \frac{0,022747812}{0,017320508} = 1,31$$

Según el Teorema del límite central para un valor de f mayor a 0,3 se trata de una distribución normal.

Fuente	Incertidumbre estándar	Tipo de distribución	γ_i
$u(Tol)$	0,017320508	Rectangular	∞
$u(Rep)$	0,0153012955	Normal	9
$u(Temp)$	0,008660254038	Rectangular	∞
$u(Res)$	0,0144337567	Rectangular	∞

Tabla 5. Número efectivo de grados de libertad para V_{EM}

En la tabla 6 se presenta el factor f calculado para las demás magnitudes y especificando a que tipo de distribución responde la magnitud de interés:

Magnitud	Incertidumbre estándar	Tipo de distribución	γ_i
V_{EM}	0,028591309	Normal	110
m_{CC}	0,0001765535007	Rectangular	∞
P_P	0,000288675	Rectangular	∞
V_{SP}	0,0129172064	Normal	541
V_m	0,0577619406	Normal	∞
V_P	0,1298503409	Normal	6988
V_{EV}	0,028591309	Normal	110
P_{FE}	0,025221243	Normal	9
P_{FM}	0,010671873	Normal	9

Tabla 6. Número efectivo de grados de libertad de las magnitudes de ensayo

Utilizando las contribuciones $C_i * u(x_i)$ que aparecen en la Tabla 4 y el número efectivo de grados de libertad estimado para cada magnitud los cuales se resumen en la Tabla 6, se estima el número de grados de libertad con que se determinó la incertidumbre combinada del ensayo empleando la ecuación (8):

$$\gamma_{\text{efec}} = 237$$

Las magnitudes del ensayo con grado de libertad infinito, no se tienen en cuenta ya que $\frac{(cu_{(y)})^4}{\gamma}$ es igual a cero.

Con el Teorema del Límite Central (TLC) se determinó que la distribución es normal. Para un nivel de confianza del 95% y un $\gamma_{\text{efec}} = 237$; se encuentra que según la tabla t-Student, el factor de cobertura es 1,96.

Por tanto, la incertidumbre expandida se calcula como sigue:

$$U_e = 0,806702192 \text{ mg/L}$$

Y el resultado de dureza total obtenido para la muestra de agua analizada, se expresa como sigue:

$$\text{Dureza total: } (70,48 \pm 0,81) \text{ mg CaCO}_3 / \text{L} \quad (13)$$

Es importante resaltar que el valor de la incertidumbre se expresa con el mismo número de cifras significativas que el valor reportado de dureza total.

Una vez calculada la incertidumbre para cada magnitud de entrada, se encontró que la mayor contribución en la incertidumbre es debida al volumen de EDTA consumido al titular la muestra, a pesar de haberse empleado la misma bureta en la estandarización del EDTA; lo cual se muestra en la Figura 1.

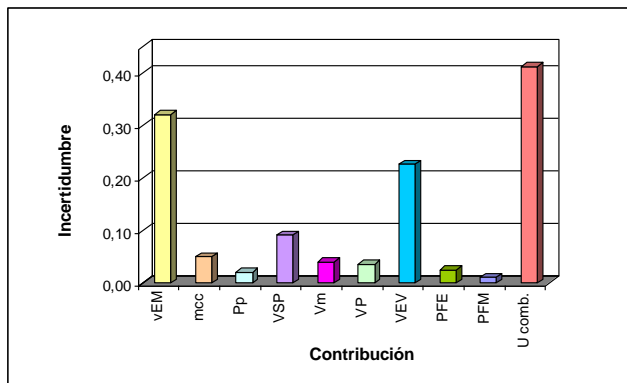


Figura 1. Contribuciones en la incertidumbre de la Dureza Total

III. CONCLUSIONES

- Conforme se avanza en la calidad de las mediciones analíticas se requiere un alto grado de confiabilidad y trazabilidad, razón por la que se hace necesario conocer no sólo como se obtuvo el resultado de una medición, sino también su incertidumbre. Así, en éste caso el resultado obtenido caracteriza la dispersión del valor medido en la técnica volumétrica para la determinación de dureza total.
- Para la determinación de Dureza Total la mayor contribución en la estimación de la incertidumbre es debida al volumen final en la preparación del carbonato

de calcio (CaCO_3), por tanto deben tomarse medidas que permitan ejercer un mayor control sobre ésta variable.

- Trabajar con material de referencia certificado, pipetas, matraces, buretas, termómetros y balanzas calibradas contribuyen a disminuir la incertidumbre en los resultados.

RECOMENDACIONES

Una vez estimada la incertidumbre en la determinación de Dureza Total en agua, es importante realizar verificaciones frecuentes del método de ensayo con el fin de ejercer un mayor control sobre las magnitudes que pueden aumentar su contribución en la incertidumbre de medición. Esto permitiría asegurar la trazabilidad del método y de los patrones utilizados en la determinación.

REFERENCIAS

- [1] ICONTEC GTC 51 Guía para la expresión de incertidumbre en las mediciones. 2003. E: Guide to the expression of uncertainty in measurement
- [2] CITAC/EURACHEM GUIDE Guide to Quality in Analytical Chemistry an Aid to accreditation. Edition 2002
- [3] EATON, Andrew D. CLESCERI, Lenore S. GREENBERG, Arnold E. Standard Methods For The Examination of Water And Wastewater. American Public Health Association. 21st Edition. Washington, 2005.
- [4] MINISTERIO DE PROTECCION SOCIAL; MINISTERIO DE AMBIENTE, VIVIENDA Y DESARROLLO TERRITORIAL. Decreto 1575 de 2007: Resolución 2115 del 22 de junio de 2007, Artículo 7. Bogotá D.C., 2007.
- [5] VELASQUEZ G., Angélica. GIRALDO S., Angela M. Validación de ocho metodologías analíticas mediante el empleo del software Kalibo versión 1.2a en el Laboratorio de Análisis de Aguas y Alimentos de la Universidad Tecnológica de Pereira. Pereira 2006.
- [6] ALZATE R., Edwin J. MONTOYA N., Carlos H. TABORDA Q., Olga L. Aplicación del numeral 5.4 métodos de ensayo y calibración y validación de métodos de la norma ISO-IEC 17025 en el Laboratorio de Aguas de la Universidad Tecnológica de Pereira. Pereira 2003.