

ESTIMACION DE LA INCERTIDUMBRE DE MEDICION EN EL ENSAYO DE ALCALINIDAD DE ACUERDO A LA GUIA GTC 51

Estimation of uncertainty in measurement of alkalinity using the GTC 51 guide

RESUMEN

Este documento proporciona una guía para la estimación de la incertidumbre en el análisis de la alcalinidad en el agua, basada en la metodología de la ISO "Guía para la expresión de la Incertidumbre de Medición" (GTC 51).

PALABRAS CLAVES: alcalinidad, estimación, guía, incertidumbre, medición, mesurando, metrología.

ABSTRACT

This document gives guidance for the estimation of uncertainty in the analysis of alkalinity in water, based on the approach taken in the ISO "Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement" (GTC 51).

KEYWORDS: *alkalinity, estimation, guide, measurand, measurement, metrology, uncertainty.*

1. INTRODUCCIÓN

La incertidumbre de medición, es "el parámetro asociado al resultado de una medición que caracteriza la dispersión de los valores que podrían ser razonablemente atribuidos al mensurando" [3]. En términos más sencillos representa la "duda" de la validez del resultado de la medición.

La incertidumbre es un parámetro que refleja la calidad del sistema metrológico completo, incluyendo los métodos, equipos, patrones, analistas y condiciones ambientales [7]. La "Guía para la evaluación y expresión de la incertidumbre de medición" [1], establece un procedimiento completo para estimar la incertidumbre en métodos de ensayo y calibración; sin embargo, se plantea una estrategia muy general y cada laboratorio debe adaptarla a sus propias condiciones y objetos de ensayo.

Específicamente en el campo de las mediciones y ensayos químicos, se han desarrollado guías por los organismos EURACHEM y CITAC [2] y NIST [9], donde se plantean metodologías específicas para la estimación de la incertidumbre de este tipo de mediciones. En el manejo de los datos esta guía presenta algunas modificaciones que podrían no resultar muy explícitas a la luz de la guía ISO (como el uso de la incertidumbre estándar relativa).

El propósito de este documento es ilustrar la aplicación de los conceptos específicos planteados por EURACHEM/CITAC empleando la metodología de la ISO para el procesamiento de los datos en la estimación de la incertidumbre. Tal objetivo se pretende alcanzar considerando el ejemplo práctico del ensayo de la

EDWIN JHOVANY ALZATE RODRIGUEZ

Químico Industrial.

Profesor Auxiliar

Grupo de Estudio del Recurso Hídrico

Escuela de Química

Universidad Tecnológica de Pereira.

jhovalz@utp.edu.co

alcalinidad aplicado a muestras líquidas, principalmente de aguas.

2. PASOS PARA EL CÁLCULO DE LA INCERTIDUMBRE DE MEDICION

Con el fin de obtener la información necesaria para estimar la incertidumbre se requiere disponer del certificado de calibración de los diferentes equipos del laboratorio y determinar los valores de las desviaciones estándar a partir de las verificaciones rutinarias del material volumétrico, métodos y los equipos usados.

Nota 1: la información que se presenta de los datos experimentales fue obtenida en el laboratorio de análisis de aguas y alimentos de la escuela de química de la Universidad Tecnológica de Pereira, al igual que la información acerca de certificados de calibración [11].

2.1 Establecer una relación de interacción entre cada magnitud de entrada y el mensurando

Este primer paso implica el conocimiento del método de ensayo, determinando qué parámetros de entrada son necesarios para obtener el resultado de la medición. En otros términos consiste en expresar matemáticamente la relación entre la magnitud Y y las magnitudes de entrada x_i :

$$Y = f(x_1, x_2, \dots, x_i)$$

El procedimiento de ensayo para la alcalinidad es tomado de los métodos estándar de análisis de aguas [4]. La expresión matemática que relaciona las magnitudes de entrada con la alcalinidad se muestra en la ecuación (1).

$$\frac{mg_{CaCO_3}}{L} = \frac{V_{AM} * m_{CS} * P_P * V_{SP} * PE_{CC}}{V_m * PE_{CS} * V_P * V_{AV}} * 1000000 \quad (1)$$

donde:

V_{AM} : volumen de H_2SO_4 gastado con la muestra, mL
 m_{CS} : masa del Na_2CO_3 usada para preparar el patrón, g
 P_P : pureza del reactivo de Na_2CO_3 (fracción de masa)
 V_P : volumen de solución de Na_2CO_3 preparada, mL
 V_{SP} : volumen de solución de Na_2CO_3 para valorar el ácido, mL
 V_{AV} : volumen de solución de H_2SO_4 usado para su titulación, mL
 PE_{CC} : peso equivalente del $CaCO_3$, g/eq
 PE_{CS} : peso equivalente del Na_2CO_3 , g/eq
 V_m : volumen de muestra para el análisis, mL
1000000: factor de conversión de g a mg y mL a L.

En la sección 2.2 se describe el significado de cada uno de éstos parámetros.

2.2 Determinar el valor de cada una de las magnitudes de entrada

Los valores de las magnitudes se presentan reseñando el paso del procedimiento de ensayo en el que se obtienen.

2.2.1 Preparación de la solución patrón de carbonato de sodio, Na_2CO_3 : se pesa un recipiente pesa sustancias vacío (52,3625 g), luego se deposita el reactivo de Na_2CO_3 y se pesa otra vez (52,3625 g); la masa del carbonato es de 2,524 g. Esta masa se trasfiere a un matraz volumétrico de 1000 mL, se disuelve y se completa el volumen con agua desionizada. La pureza del reactivo proporcionada por la etiqueta del fabricante es de 99,9 % \pm 0,5 %. Los valores aquí señalados son:

m_{CS} : 2,524 g
 P_P : 0,999
 V_P : 1000 mL

2.2.2 Preparación y valoración de la solución de ácido valorante: la preparación de la solución de H_2SO_4 no determinan su concentración exacta, pues este ácido no es un patrón primario, por lo cual necesita ser valorado frente a un reactivo que sí lo sea (como el Na_2CO_3). En la valoración se miden porciones de solución de carbonato de sodio de 10 mL y se titula con la solución ácida hasta obtener un pH de 4,0 unidades. En la tabla 1, se muestran los volúmenes obtenidos en una serie de 10 titulaciones.

Valoración	1	2	3	4	5
Volumen, mL	23,7	23,6	23,5	23,7	23,3
Valoración	6	7	8	9	10
Volumen, mL	23,8	23,5	23,6	23,6	23,6

Tabla 1. Volumen de ácido gastado en su valoración

Nota 2: para fines prácticos no se realiza un número tan grande de valoraciones, esto se hace para evaluar la repetibilidad, dicha información puede obtenerse de los estudios de validación de métodos

De lo anterior se tiene:

V_{SP} : 10 mL
 V_{AV} : 23,59 mL (volumen promedio de las valoraciones)

El peso equivalente del Na_2CO_3 , se obtiene determinando su masa molar y luego dividiendo por el número de equivalentes por mol. La masa molar se calcula a partir de las masas atómicas [10]:

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

Masa Molar (g/mol): **105,98844**

Tabla 2. Cálculo de la masa molar del Na_2CO_3

El número de equivalentes por es 2 eq/mol. Por lo tanto:

$$PE_{CS} = (105,98844 \text{ g/mol}) / (2 \text{ eq/mol}) = 52,99422 \text{ g/eq}$$

2.2.3 Titulación de la muestra: se mide una porción de muestra de 100 mL y se adiciona mediante una bureta el ácido hasta que el pH es de 4,0. Los datos se consignan en la tabla 3.

Valoración	1	2	3	4	5
Volumen, mL	13,2	13,1	13,2	13,4	13,5
Valoración	6	7	8	9	10
Volumen, mL	13,3	13,2	13,4	13,5	13,4

Tabla 3. Volumen de ácido gastado con la muestra

Los valores de las magnitudes son:

V_{AM} : 13,32 mL (volumen promedio)
 V_m : 100 mL

2.2.4 Cálculo de la alcalinidad de la muestra: se requiere determinar el peso equivalente del $CaCO_3$:

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

Masa Molar (g/mol): **100,0869**

Tabla 4. Cálculo de la masa molar del $CaCO_3$

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

Con todos los valores de las magnitudes de entrada, se calcula el valor del mensurando, reemplazando en (1):

$$\frac{\text{mg CaCO}_3}{L} = \frac{13,32 \text{ mL} * 2,524 \text{ g} * 0,999 * 10 \text{ mL} * 50,04345 \text{ g / eq} * 10^6}{100 \text{ mL} * 52,99422 \text{ g / eq} * 1000 \text{ mL}_P * 23,59 \text{ mL}}$$

$$\frac{\text{mg CaCO}_3}{L} = 134,4466114 \text{ mg / L}$$

Nota 3: en el estudio de la incertidumbre no se aplican las reglas de las cifras significativas, por lo tanto se toman tantas cifras decimales como el medio de cálculo lo permita y sólo al final se realizan redondeos.

2.3 Evaluar la incertidumbre estándar $u(x_i)$ con que fue determinado cada valor x_i

2.3.1 Masa de Na_2CO_3 (m_{CS}): el certificado de calibración de la balanza establece que para una masa obtenida dentro del rango la incertidumbre de medición es de ± 12 mg con un nivel de confianza del 95 %. Este tipo de información permite obtener la incertidumbre estándar tipo B, ya que se refiere a datos de un certificado de calibración y no a datos experimentales. Se halla la incertidumbre estándar dividiendo por el factor de STUDENT (t) correspondiente [5]:

$$u(x_i) = U(x_i)/t \quad (2)$$

Con un nivel de confianza del 95 % (y un número infinito de grados de libertad), el factor t es de 1,96:

$$u(m_{CS}) = 0,012 \text{ g} / 1,96 = 0,00612244898 \text{ g}$$

Como se pesa dos veces, este valor se multiplica por 2:

$$u(m_{CS}) = 2 \times 0,00612244898 \text{ g} = 0,01224489796 \text{ g}$$

2.3.2 Pureza del Na_2CO_3 (P_P): el valor de $\pm 0,5$ %, corresponde a una tolerancia sin más información, se asume una distribución rectangular, y la incertidumbre estándar se determina como:

$$u(x_i) = \text{especificaciones} / \sqrt{3} \quad (3)$$

$$u(P_P) = 0,005 / \sqrt{3} = 0,002886751346$$

2.3.3 Volumen de solución de Na_2CO_3 (V_P): en la medición de volumen en instrumentos con un sólo trazo (sin escala de graduación) se consideran tres fuentes de incertidumbre:

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

$$u(Tol) = 0,4 \text{ mL} / \sqrt{3} = 0,2309401077 \text{ mL}$$

- **Repetibilidad:** se debe a la variabilidad en el aforo; para evaluar este parámetro se usó el método gravimétrico [6] en donde se realizaron 10 repeticiones (aforos) y se obtuvo una desviación estándar (S) de 0,2345 mL. Esta

incertidumbre es tipo A, y la incertidumbre estándar es:

$$u_A(x_i) = \frac{S(x_i)}{\sqrt{n}} \quad (4)$$

$$u(\text{Rep}) = \frac{0,2345 \text{ mL}}{\sqrt{10}} = 0,0741554 \text{ mL}$$

- **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 y se obtiene de las cartas de control del laboratorio una variación máxima de la temperatura del agua de ± 3 °C (distribución rectangular):

$$u(\text{Temp}) = \frac{(1000 \text{ mL})(0,0002 \text{ }^\circ\text{C}^{-1})(3 \text{ }^\circ\text{C})}{\sqrt{3}} = 0,3464101615 \text{ mL}$$

Para obtener la incertidumbre estándar en la medición del volumen de solución de Na_2CO_3 se debe obtener la incertidumbre estándar combinada (U_C), para magnitudes no correlacionadas (como éstas) se usa la ecuación 5:

$$U_C(y) = \sqrt{\sum_1^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)^2 * u(x_i)^2} \quad (5)$$

La incertidumbre combinada es:

$$u(V_P) = \sqrt{0,2309401077^2 + 0,0741554^2 + 0,3464101615^2}$$

$$u(V_P) = 0,422885749 \text{ mL}$$

2.3.4 Volumen de solución de Na_2CO_3 para valorar el ácido (V_{SP}): se mide con una pipeta volumétrica y las fuentes de incertidumbre y el cálculo son similares al matraz:

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

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

- **Repetibilidad:** se realizaron 10 mediciones, con $S = 0,01235$ mL.

$$u(\text{Rep}) = \frac{0,01235 \text{ mL}}{\sqrt{10}} = 0,00390541291 \text{ mL}$$

- **Temperatura:**

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

$$u(V_{SP}) = 0,01267223671 \text{ mL}$$

2.3.5 Volumen de solución de H_2SO_4 usado para su titulación (V_{AV}): se utiliza una bureta, que posee escala de graduación, por lo cual se debe incluir la contribución por la resolución:

- **Tolerancia:** para la bureta de 25 mL (clase A) es de 0,05 mL:

$$u(Tol) = 0,05 \text{ mL} / \sqrt{3} = 0,02886751346 \text{ mL}$$

- **Repetibilidad:** 10 mediciones de 25 mL (escala completa) con $S = 0,0554176 \text{ mL}$.

$$u(Rep) = \frac{0,0554176 \text{ mL}}{\sqrt{10}} = 0,01752458385 \text{ mL}$$

- **Temperatura:**

$$u(Temp) = \frac{(25 \text{ mL})(0,0002^\circ\text{C}^{-1})(3^\circ\text{C})}{\sqrt{3}} = 0,008660254038 \text{ mL}$$

- **Resolución:** para la bureta es de 0,1 mL; la incertidumbre estándar es:

$$u(Resol) = 0,1 \text{ mL} / 2\sqrt{3} = 0,0288675 \text{ mL}$$

$$u(V_{AV}) = 0,045263417 \text{ mL}$$

2.3.6 Determinación del punto final de la valoración del ácido (P_{FA}): el valor de incertidumbre estándar determinado en el punto anterior (2.3.5) corresponde a la medición del volumen con la bureta, sin tener en cuenta la variación en la determinación del punto final. Para estimar esta contribución se evalúa la desviación estándar de los volúmenes de la tabla 1 y se usa la ecuación 4:

$$u_A(P_{FA}) = \frac{0,13703 \text{ mL}}{\sqrt{10}} = 0,0433327 \text{ mL}$$

2.3.7 Peso equivalente del Na_2CO_3 (PE_{CS}): las masas atómicas usadas poseen una incertidumbre reportada por la IUPAC [10]. Como no se da información al respecto del tipo de distribución usada, se asume una rectangular para calcular la incertidumbre estándar, es decir, se divide por $\sqrt{3}$.

Elemento	Átomos	Incertidumbre Reportada	Incertidumbre Estándar	Incertidumbre Total
Na	2	0,000002	0,0000011547	0,0000023094
C	1	0,0008	0,0004618802	0,0004618802
O	3	0,0003	0,0001732051	0,0005196152

Incertidumbre estándar (g/mol): **0,000983805**

Tabla 5. Incertidumbre en la masa molar del Na_2CO_3

La incertidumbre estándar en el peso equivalente se obtiene dividiendo por 2 (al igual que el peso equivalente a partir de la masa molar):

$$u(PE_{CS}) = (0,000983805 \text{ g/mol}) / (2 \text{ eq/mol})$$

$$u(PE_{CS}) = 0,000491925 \text{ g/eq}$$

2.3.8 Volumen de muestra analizado (V_m): se mide con una pipeta volumétrica de 100 mL.

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

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

- **Repetibilidad:** de una serie de 10 repeticiones se obtuvo una desviación estándar de 0,06545 mL.

$$u(Rep) = \frac{S(xi)}{\sqrt{n}} = \frac{0,06545 \text{ mL}}{\sqrt{10}} = 0,0206971073 \text{ mL}$$

- **Temperatura:**

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

$$u(V_m) = 0,06133272846 \text{ mL}$$

2.3.9 Volumen de H_2SO_4 gastado con la muestra (V_{AM}): es una medición con una bureta con las mismas características que la usada para valorar el ácido (2.3.5), por lo cual la incertidumbre estándar es la misma:

$$u(V_{AM}) = 0,045263417 \text{ mL}$$

2.3.10 Determinación del punto final de la valoración de la muestra (P_{FM}): la repetibilidad en la valoración de la muestra por el punto final se determina a partir de la desviación estándar de los volúmenes de la tabla 3:

$$u_A(P_{FM}) = \frac{S(xi)}{\sqrt{n}} = \frac{0,1398 \text{ mL}}{\sqrt{10}} = 0,04420864 \text{ mL}$$

2.3.11 Peso equivalente del CaCO_3 (PE_{CC}):

Elemento	Átomos	Incertidumbre Reportada	Incertidumbre Estándar	Incertidumbre Total
Ca	1	0,0023	0,001327906	0,001327906
C	1	0,0008	0,0004618802	0,0004618802
O	3	0,0003	0,0001732051	0,0005196152

Incertidumbre estándar (g/mol): **0,002309401**

Tabla 6. Incertidumbre en la masa molar del CaCO_3

$$u(PE_{CC}) = (0,002309401 \text{ g/mol}) / (2 \text{ eq/mol})$$

$$u(PE_{CC}) = 0,0011547 \text{ g/eq}$$

2.4 Evaluación de la incertidumbre estándar combinada, $U_c(y)$

Si las variables que se han considerado estuviesen relacionadas, en un paso adicional (anterior a éste) se debe determinar su correlación, comúnmente a través de la covarianza [1]. Para determinar la incertidumbre

estándar combinada del método de ensayo se hace uso de la ecuación 5; es necesario entonces determinar el valor de $\partial f / \partial x_i$ para cada magnitud de entrada, dicha derivada parcial es conocida como coeficiente de sensibilidad (C_i) y establece la consistencia dimensional de cada incertidumbre estándar para obtener las unidades del mensurando (mg / L). Para el volumen de ácido de la muestra V_{AM} , el coeficiente (C_i) es:

$$CV_{AM} = \frac{\partial \left(\frac{V_{AM} * m_{CS} * P_P * V_{SP} * PE_{CC} * 10^6}{V_m * PE_{CS} * V_P * V_{AV}} \right)}{\partial V_{AM}}$$

$$CV_{AM} = \frac{m_{CS} * P_P * V_{SP} * PE_{CC} * 10^6}{V_m * PE_{CS} * V_P * V_{AV}}$$

$$CV_{AM} = \frac{2,524 \text{ g} * 0,999 * 10 \text{ mL} * 50,04345 \text{ g / eq} * 10^6}{100 \text{ mL} * 52,99422 \text{ g / eq} * 1000 \text{ mL}_P * 23,59 \text{ mL}}$$

$$CV_{AM} = 10,09358944$$

De igual manera se determinan los demás valores en la tabla 7.

Magnitud	Incertidumbre estándar, u(xi)	Coficiente, Ci	Contribución, Ci * u(xi)
m_{CS}	0,01224489796	53,26727868	0,652252392
P_P	0,002886751346	134,5811926	0,388502439
V_P	0,422885749	0,134446611	0,056855556
V_{SP}	0,01267223671	13,44466114	0,170373928
V_{AV}	0,045263417	5,699305273	0,199376141
P_{FA}	0,0433327	1	0,0433327
PE_{CS}	0,000491925	2,537005194	0,001248016
V_m	0,06133272846	1,344466114	0,082459775
V_{AM}	0,045263417	10,09358944	0,353099336
P_{FM}	0,04420864	1	0,04420864
PE_{CC}	0,0011547	2,686597575	0,003102214

Tabla 7. Cálculo de los coeficientes de sensibilidad de las magnitudes de entrada

Reemplazando en la ecuación 5, se obtiene:

$$UC(y) = 0,945806 \text{ mg / L}$$

Los términos P_{FA} y P_{FM} no contribuyen al valor del mensurando pero si para la incertidumbre.

2.5 Cálculo de la incertidumbre expandida (Ue)

El valor de la incertidumbre estándar combinada se multiplica por 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 (γ_{ef}) se calcula con la ecuación de Welch-Satterthwaite:

$$\gamma_{efec} = \frac{Uc^4(y)}{\sum_1^n \frac{(C_i u_{(y)})^4}{\gamma_i}} \tag{6}$$

donde γ_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

Para la incertidumbre estándar del volumen de solución de Na_2CO_3 (V_P , 2.2.3), el número efectivo de grados de libertad es:

Fuente	Incertidumbre estándar	Tipo Distribución	γ_i
$u(Tol)$	0,2309401077	rectangular	∞
$u(Rep)$	0,0741554	normal, n=10	9
$u(Temp)$	0,3464101615	rectangular	∞

Tabla 8. Número efectivo de grados de libertad para V_P

$$\gamma_{efec} = \frac{0,422885749^4}{\frac{0,230940177^4}{\infty} + \frac{0,0741554^4}{9} + \frac{0,3464101615^4}{\infty}}$$

$$\gamma_{efec} = 9518$$

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), [8]. 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: $f < 0,3$

Para el caso del volumen de solución de Na_2CO_3 (V_P), la contribución mayor es la debida al efecto de la temperatura (tabla 8), la incertidumbre combinada sin éste valor es:

$$u'(V_P) = \sqrt{0,2309401077^2 + 0,06769431^2} = 0,24065712$$

y el factor: $f = \frac{0,24065712}{0,3464101615} = 0,695$

por lo que se establece 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.

Magnitud	Incertidumbre estándar, $u(x_i)$	Tipo de Distribución	Grados de libertad
m_{CS}	0,01224489796	normal	∞
P_P	0,002886751346	rectangular	∞
V_P	0,422885749	normal	9518
V_{SP}	0,01267223671	normal	998
V_{AV}	0,045263417	normal	401
P_{FA}	0,0433327	normal	9
PE_{CS}	0,000491925	rectangular	∞
V_m	0,06133272846	normal	694
V_{AM}	0,045263417	normal	401
P_{FM}	0,04420864	normal	9
PE_{CC}	0,0011547	rectangular	∞

Tabla 9. Número efectivo de grados de libertad de las magnitudes del ensayo

El número de grados de libertad con que se determinó la incertidumbre combinada del ensayo con los datos de la tabla 9 y la ecuación 6 es de **18009**. 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 (18009) es de 1,96 (t-Student). La incertidumbre expandida es:

$$U_e = 1,96 * 0,945806 \text{ mg/L} = 1,85378 \text{ mg/L}$$

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: (134,4 ± 1,9) mg CaCO₃/L

3. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

La estimación de la incertidumbre de medición como se mostró, es un proceso complejo (más no complicado) que requiere del conocimiento detallado del método. Así mismo, se debe disponer de información estadística de los datos que se obtienen en forma rutinaria., por lo cual se recomienda realizar previamente estudios de validación de métodos, materiales y equipos.

Calcular la incertidumbre de un ensayo además de ser un proceso imprescindible para mostrar calidad metrológica (en algunos sectores es obligatorio), sirve para identificar los puntos más críticos, aquellos que contribuyen en

mayor cuantía a la incertidumbre del ensayo, lo que permite tomar acciones correctivas y preventivas para obtener resultados analíticos más confiables.

Esta metodología puede ser extendida a otros tipos de ensayos químicos, no sólo a métodos volumétricos, por ejemplo a mediciones instrumentales.

BIBLIOGRAFÍA

[1] ICONTEC. GTC 51. Guía para la expresión de Incertidumbre en las mediciones. 2003. Equivalente (EQV) a "Guide to the expression of Uncertainty in Measurement".

[2] EURACHEM / CITAC Guide CG 4. Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement Second Edition QUAM:2000.1

[3] ICONTEC. Vocabulario de Términos Básicos y Generales en Metrología . NTC 2194. Bogota, 2000.

[4] EATON, Andrew D. CLESCERI, Lenore S. GREENBERG, Arnold E. Standard Methods For The Examination of Water And Wastewater. American Public Health Association. 19th Edition. Washington, 1995.

[5] CHAPARRO O., Gustavo. Error e Incertidumbre en Las Mediciones. Superintendencia de Industria y Comercio. Bogotá, 2000.

[6] CHAPARRO O., Gustavo; CHAVARRO, Luis A. Medición de Volumen. Superintendencia de Industria y Comercio. Bogotá 1998.

[7] ICONTEC. Requisitos Generales de Competencia de Laboratorios de Ensayo y Calibración. NTC-ISO 17025. Bogotá, 2000.

[8] LLAMOSA, Luis Enrique; MEZA, Luis Gregorio; RODRIGUEZ, Diana L. Aspectos Metrológicos Fundamentales Para La Acreditación De Un Laboratorio de Patronamiento Eléctrico. Pereira, 2005.

[9] TAYLOR, Barry; KUYATT, Chris E. Guidelines for Evaluating and Expression the Uncertainty of NIST Measurement Results.

[10] IUPAC Commission on Atomic Weights and Isotopic Abundances. Atomic Weights Of The Elements 2007. <http://www.chem.qmw.ac.uk>

[11] ALZATE R., Edwin J. MONTOYA N., Carlos H. TABORDA Q., Olga L. Aplicación del numeral 5.4 métodos 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.