



PERÚ

Ministerio
de la Producción



INACAL
Instituto Nacional
de Calidad

METROLOGÍA

GUÍA TÉCNICA PARA LA ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE EN LA MEDICIÓN ANALÍTICA DE LOS SÓLIDOS SUSPENDIDOS TOTALES EN AGUA



Siempre
con el pueblo

GUÍA TÉCNICA PARA LA ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE EN LA MEDICIÓN ANALÍTICA DE LOS SÓLIDOS SUSPENDIDOS TOTALES EN AGUA



INACAL
Instituto Nacional
de Calidad

Metrología

DESCRIPCIÓN

Esta guía establece una referencia para la estimación de la incertidumbre en las mediciones de sólidos suspendidos totales en agua.

GUÍA TÉCNICA PARA LA ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE EN LA MEDICIÓN ANALÍTICA DE LOS SÓLIDOS SUSPENDIDOS TOTALES EN AGUA

© INACAL

Instituto Nacional de Calidad

Dirección: Calle Las Camelias 817 - San Isidro, Lima, PERÚ

Teléfono: 640 8820

Web site: www.inacal.gob.pe

Publicación editada por la Dirección de Metrología del INACAL.

Prohibida la reproducción total o parcial de este procedimiento por cualquier medio, sin autorización del INACAL.

Primera Edición – Abril 2022

Las sugerencias y comentarios pueden ser remitidas a la Dirección de Metrología del INACAL por teléfono (51 – 01) 6408820 anexo 1501.

Impreso en Perú – Printed in Perú

ÍNDICE

1. PRESENTACIÓN	4
2. OBJETIVO	5
3. ALCANCE Y CAMPO DE APLICACIÓN	5
4. LINEAMIENTOS PARA LA ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE DE MEDICIÓN	5
5. CONSIDERACIONES GENERALES	9
6. ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE EN LA MEDICIÓN ANALÍTICA DE LOS SÓLIDOS SUSPENDIDOS TOTALES EN AGUA	10
6.1. Paso 1.- Especificación del mensurando	10
6.2. Paso 2.- Identificación de las fuentes de incertidumbre.....	11
6.3. Paso 3.- Cuantificación de los componentes de la incertidumbre	12
6.4. Paso 4.- Cálculo de la incertidumbre estándar combinada.....	14
6.5. Paso 5.- Cálculo de la incertidumbre expandida	15
6.6. Ejemplo de estimación de la incertidumbre de los sólidos suspendidos totales (SST)	15
7. REFERENCIAS	20
Anexo A – Términos y definiciones	22

1. PRESENTACIÓN

La Dirección de Metrología (DM) del Instituto Nacional de Calidad (INACAL) se encuentra comprometida en promover que los resultados de las mediciones químicas realizadas por los laboratorios e industrias, tengan trazabilidad metrológica al Sistema Internacional de Unidades (SI) o a referencias internacionalmente aceptadas por convención (métodos primarios, materiales de referencia, escalas); por ello el Laboratorio de Metrología Química (LMQ) ofrece al público en general el servicio de venta de materiales de referencia certificados, el servicio de calibraciones de instrumentos y el servicio de ensayos de aptitud; los cuales se ofrecen a través del portal web de INACAL.

Conscientes del compromiso planteado y de los lineamientos estratégicos de la Política Nacional para la Calidad, la DM pone a disposición del público en general *GUÍAS TÉCNICAS* que sirven de soporte técnico para la estimación de la incertidumbre en mediciones químicas.

La *“Guía Técnica para la estimación de la incertidumbre en la medición analítica de los sólidos suspendidos totales en agua”* pretende contribuir con lineamientos, a los laboratorios de ensayos, para una adecuada estimación y reporte de la incertidumbre de medición analítica asociada al valor encontrado en la medición de los Sólidos Suspendidos Totales (SST) en agua dentro del marco del control y monitoreo de la calidad del agua (ECA, LMP y VMA).

Esta guía contiene siete capítulos. El capítulo 6 contiene la descripción del ejemplo práctico para la estimación de la incertidumbre en la medición analítica de los Sólidos Suspendidos Totales por la técnica de la gravimetría. El enfoque empleado, en el ejemplo, para la estimación de incertidumbre de medición analítica es el enfoque de la GUM^[1] “Guía para la Expresión de la Incertidumbre de Medida” y la Guía EURACHEM/CITAC^[2] “Cuantificación de la Incertidumbre en Medidas Analíticas”.

2. OBJETIVO

Brindar al laboratorio de ensayos una *Guía Técnica* de referencia para la estimación de la incertidumbre en la medición analítica de los sólidos suspendidos totales (SST) en agua, basada en el enfoque de la GUM^[1] “Guía para la Expresión de la Incertidumbre de Medida” y la Guía EURACHEM/CITAC^[2] “Cuantificación de la Incertidumbre en Medidas Analíticas”.

3. ALCANCE Y CAMPO DE APLICACIÓN

Esta guía es aplicable a las mediciones analíticas de los sólidos suspendidos totales (SST) en agua en un rango amplio de concentraciones, empleando la técnica de la gravimetría y tomando como referencia el *Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater (SMEWW) 2540 D. Total Suspended Solids Dried at 103–105°C*.

4. LINEAMIENTOS PARA LA ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE DE MEDICIÓN

La estimación de la incertidumbre de una medición química es un proceso que conlleva a realizar evaluaciones matemáticas y/o estadísticas que en algunas ocasiones representan una actividad laboriosa debido a la cantidad de fuentes de error que podrían estar asociadas al proceso analítico. Existen diferentes aproximaciones y reglas para facilitar este proceso de estimación, en esta guía se desarrollarán ejemplos considerando el enfoque de la GUM^[1] “Guía para la Expresión de la Incertidumbre de Medida” y la Guía EURACHEM^[2] “Cuantificación de la Incertidumbre en Medidas Analíticas”.

Bajo el enfoque de la Guía EURACHEM/CITAC^[2] se sigue los siguientes pasos, ver Figura 4.1 .

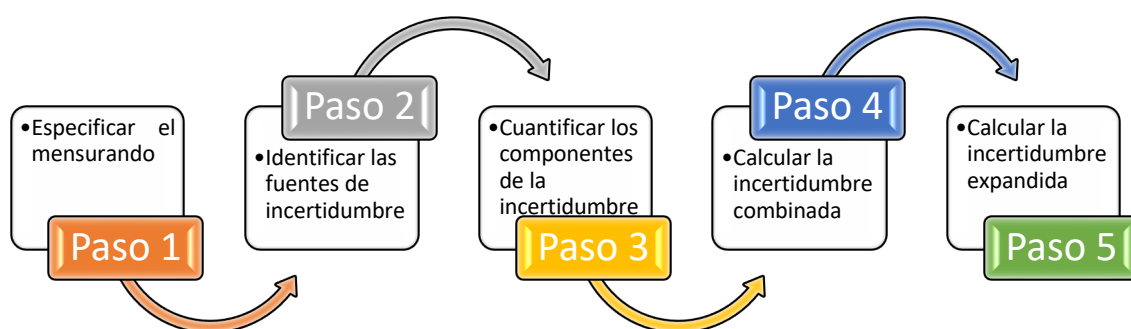


Figura 4.1. Proceso de estimación de la incertidumbre

Paso 1. Especificación del mensurando

Se describe el procedimiento de medición del mensurando de manera clara y se debe de incluir una expresión matemática llamada el modelo matemático que relacione el valor del mensurando Y con las N magnitudes de entrada: X_1, X_2, \dots, X_N , y en caso aplique se incluirán también correcciones.

$$Y = f(X_1, X_2, \dots, X_N) \quad (\text{EC 4.1})$$

Los mejores valores de cada una de las magnitudes de entrada: X_1, X_2, \dots, X_N se representan por: x_1, x_2, \dots, x_N , respectivamente. El reemplazo de dichos valores: x_1, x_2, \dots, x_N en el modelo matemático, es decir en la función f producen el mejor valor y que representa al mensurando Y :

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_N) \quad (\text{EC 4.2})$$

Paso 2. Identificación de las fuentes de incertidumbre

En base al procedimiento de medición y a la expresión matemática del mensurando se identifica las fuentes de incertidumbre. La influencia de estas fuentes de incertidumbre, agrupadas según las magnitudes de entrada X_1, X_2, \dots, X_N , sobre el resultado de la medición se puede representar gráficamente a través de un diagrama causa-efecto.

Paso 3. Cuantificación de las componentes de la incertidumbre

Se realiza la estimación de la incertidumbre estándar de cada fuente de incertidumbre identificada $u(x_i)$ asociada a la magnitud de entrada X_i mediante una evaluación Tipo A o una evaluación Tipo B, según aplique.

La evaluación Tipo A de la incertidumbre estándar, se realiza mediante un análisis estadístico de una serie de n observaciones. Para su estimación primero se determina la varianza experimental s_q^2 de la magnitud q según la ecuación EC 4.3, donde q_j son los valores individuales de q y \bar{q} es el promedio de los valores individuales de q ; y luego se determina la varianza experimental de la media $s_{(\bar{q})}^2$ según la ecuación EC 4.4. Entonces la incertidumbre estándar $u(q)$ asociada a q es la desviación estándar de la media experimental $s(\bar{q})$ según la ecuación EC 4.5.

$$s_q^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{j=1}^n (q_j - \bar{q})^2 \quad (\text{EC 4.3})$$

$$s_{(\bar{q})}^2 = \frac{s_q^2}{n} \quad (\text{EC 4.4})$$

$$u_{(q)} = s_{(\bar{q})} \quad (\text{EC 4.5})$$

La evaluación tipo B de la incertidumbre estándar está basada en toda la información disponible sobre la posible variabilidad de X_i , los valores pueden derivarse de diversas fuentes: datos de mediciones *a priori*, de experiencia o del conocimiento general del comportamiento de las propiedades de los materiales e instrumentos relevantes, de las especificaciones del fabricante, de datos proporcionados en certificados de calibración, de la incertidumbre asignada a valores de referencia tomada de handbooks, entre otras. La incertidumbre estándar a partir de una evaluación tipo B está influenciada por el tipo de distribución de los valores de X_i ; típicamente se tienen los siguientes casos de distribución normal, rectangular y triangular. A continuación, se indican las diferentes formas de cálculo para estos 3 casos típicos.

La incertidumbre estándar $u(x_i)$ influenciada por una distribución normal en una evaluación tipo B es igual a la desviación estándar de dicha distribución normal. Si se dispone del valor de la incertidumbre expandida $U(X_i)$ asignada y del factor de cobertura k se aplica la ecuación EC 4.6. Si se conoce el nivel de confianza puede determinarse el valor de k usando la tabla de distribución de t-student para infinitos grados de libertad, por ejemplo para niveles de confianza de 90 % ; 95 % y 99 % le corresponde el valor de k de 1,64 ; 1,96 y 2,58 respectivamente.

$$u_{(x_i)} = \frac{U(X_i)}{k} \quad (\text{EC 4.6})$$

La incertidumbre estándar $u(x_i)$ influenciada por una distribución rectangular, en donde todos los valores de x_i en el intervalo $[a_- ; a_+]$ tienen la misma probabilidad de ocurrir, se calcula según la ecuación EC 4.7.

$$u_{(x_i)} = \frac{a_+ - a_-}{\sqrt{12}} \quad (\text{EC 4.7})$$

La incertidumbre estándar $u(x_i)$ influenciada por una distribución triangular, en donde los valores más cercanos a los límites son menos probables y son más probables los que están cerca al punto medio, se calcula según la ecuación EC 4.8, donde a es el semiancho de la base del triángulo.

$$u(x_i) = \frac{a}{\sqrt{6}} \quad (\text{EC 4.8})$$

Paso 4. Cálculo de la incertidumbre combinada

Asumiendo que las magnitudes de entrada X_i son independientes (no correlacionadas) entonces la incertidumbre combinada $u_c(y)$ se calcula a partir de la *ley de propagación de incertidumbres*^[1] donde las contribuciones de la incertidumbre estándar asociadas a y denotadas por $u_i(y)$ se combinan cuadráticamente, según la ecuación EC 4.9 . Cada contribución $u_i(y)$ se calcula por la multiplicación de la respectiva incertidumbre estándar $u(x_i)$ (calculada en el paso 3) por el coeficiente de sensibilidad c_i según la ecuación EC 4.10 . Cada c_i se calcula como la derivada parcial de y con respecto a X_i , según la ecuación EC 4.11. Debido a que se ha asumido que las magnitudes de entrada son magnitudes no correlacionadas podemos organizarlas en una tabla, comúnmente conocida como presupuesto de incertidumbre, la cual contiene, por ejemplo, la magnitud de entrada X_i , el correspondiente valor de la magnitud de entrada x_i , la incertidumbre estándar de la magnitud de entrada $u(x_i)$, la distribución de probabilidad correspondiente , el coeficiente de sensibilidad c_i y la contribución de la incertidumbre asociada al mensurando u_i . La denominación y notación de las variables indicadas en el presupuesto de incertidumbre están citadas en la Tabla 4.1 .

$$u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^N u_i^2(y)} \quad (\text{EC 4.9})$$

$$u_i(y) = c_i \cdot u(x_i) \quad (\text{EC 4.10})$$

$$c_i = \frac{\partial f}{\partial x_i} = \left. \frac{\partial f}{\partial x_i} \right|_{X_1=x_1 \dots X_N=x_N} \quad (\text{EC 4.11})$$

Tabla 4.1. Denominación y notación de las variables indicadas en el presupuesto de incertidumbre

Denominación	Notación
Magnitud de entrada	X_i
Valor estimado de la magnitud de entrada	x_i
Incertidumbre combinada del valor estimado del mensurando	$u_c(y)$
Contribución estimada asociada con la estimación de salida y generada por la incertidumbre asociada con la estimación de x_i	$u_i(y)$
Incertidumbre estándar asociada con la estimación de x_i	$u(x_i)$
Coefficiente de sensibilidad asociado con la estimación de x_i	c_i

Paso 5. Cálculo de la incertidumbre expandida

La incertidumbre expandida $U(y)$, se obtiene multiplicando la incertidumbre estándar combinada obtenida en el paso 4 por el factor de cobertura k , el cual toma el valor según el tipo de distribución de probabilidad que se le asigna finalmente al mensurando. Por ejemplo, si la distribución de probabilidad de y es esencialmente normal entonces para un nivel de confianza de 90 % ; 95 % y 99 % le corresponde un valor de k de aproximadamente de 1,64 ; 1,96 y 2,58 respectivamente, con las aproximaciones hechas para un nivel de confianza del 95 % es usual utilizar el valor de $k=2$.

El resultado de una medición debe ser expresado con el mismo número de decimales que la incertidumbre expandida, la cual debe expresarse con uno, dos o máximo tres cifras significativas.

5. CONSIDERACIONES GENERALES

El método de ensayo empleado en el siguiente ejemplo corresponde a la edición 23rd del *Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater (SMEWW)*.

Las fuentes de incertidumbre identificadas en esta *guía* no deben ser consideradas como únicas, el laboratorio puede considerar y evaluar otras fuentes de incertidumbre identificadas en su proceso de medición.

Los valores de las componentes de incertidumbre son tomados de acuerdo a nuestra experiencia, se recomienda a los usuarios de estos ejemplos que realicen estimaciones con datos propios que reflejen la situación real de sus mediciones.

6. ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE EN LA MEDICIÓN ANALÍTICA DE LOS SÓLIDOS SUSPENDIDOS TOTALES EN AGUA

6.1. Paso 1.- Especificación del mensurando

El mensurando es la concentración de sólidos suspendidos totales (SST) en agua expresado en unidades de miligramos de SST por litro de muestra, mg SST/L . La técnica empleada es la gravimetría y el procedimiento de medición está descrito en *el SMEWW – 2540 D, 23rd edición* . En la Figura 6.1 se muestra las etapas del proceso de medición.

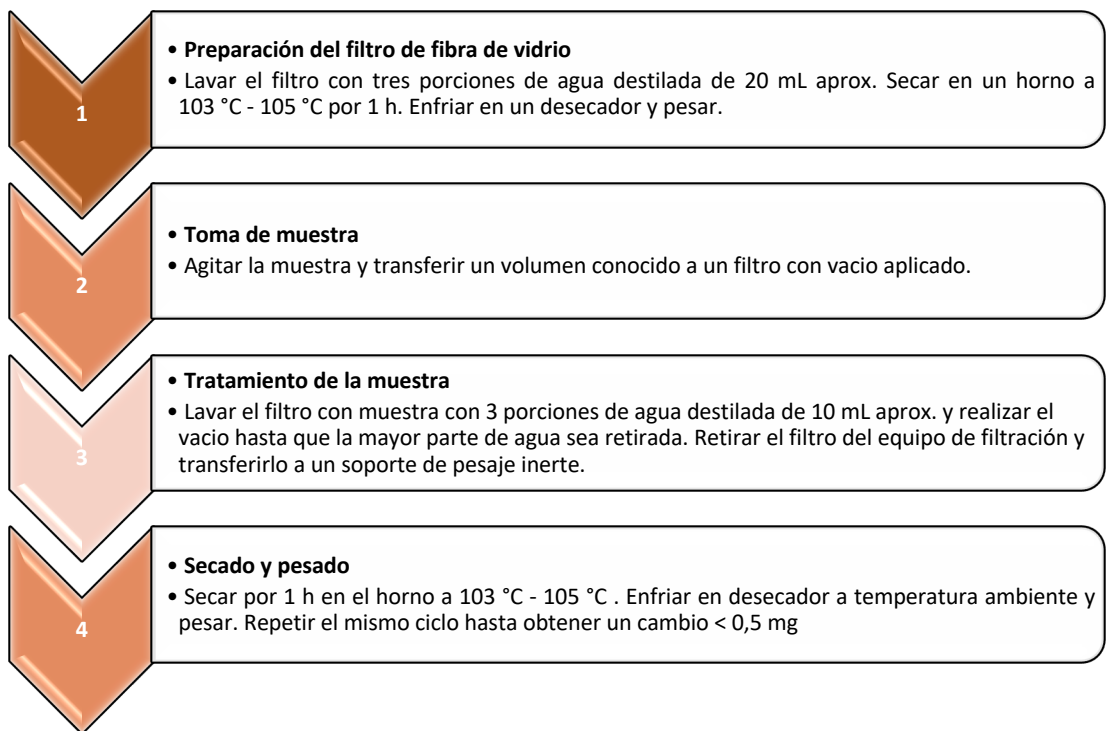


Figura 6.1. Etapas del proceso de medición de los sólidos suspendidos totales

Cálculo

Determinación de los sólidos suspendidos totales (SST)

La expresión matemática es:

$$SST = \frac{(m_{Fc}^R - m_{Fc}) \cdot 10^6}{V_M} + \delta_{rep} \quad [\text{mg SST/L}] \quad (\text{EC 6.1})$$

donde:

- SST : Concentración de los sólidos suspendidos totales, expresada en miligramo por litro [mg SST/L]
- m_{Fc}^R : Indicación corregida de la masa del filtro con el residuo seco, expresada en gramos [g]
- m_{Fc} : Indicación corregida de la masa del filtro seco, expresada en gramos [g]
- V_M : Volumen de muestra, expresado en mililitros [mL]
- 10^6 : Factor de conversión de [mL] a [L] y de [g] a [mg]
- δ_{rep} : Corrección por repetibilidad

6.2 Paso 2.- Identificación de las fuentes de incertidumbre

Las fuentes de incertidumbre se identifican a partir de las magnitudes de entrada del modelo matemático para determinar los SST (ver Tabla 6.1) y luego se representan mediante el diagrama causa – efecto (ver Figura 6.2) .

Tabla 6.1. Fuentes de incertidumbre agrupadas por magnitud de entrada

Nº	Magnitud de entrada	Símbolo	Fuentes de incertidumbre identificadas
1	Indicación corregida de la masa del filtro con el residuo seco	m_{Fc}^R	- Calibración de la balanza - Influencias ambientales - Influencias por procedimiento de pesaje
2	Indicación corregida de la masa del filtro seco en la balanza	m_{Fc}	- Calibración de la balanza - Influencias ambientales - Influencias por procedimiento de pesaje
3	Volumen de muestra	V_M	- Calibración de la pipeta - Deriva del volumen de la pipeta - Temperatura de la muestra - Corrección por repetibilidad
4	Corrección por repetibilidad	δ_{rep}	- Corrección debida a la repetibilidad de la medición (en condiciones de repetibilidad o precisión intermedia)

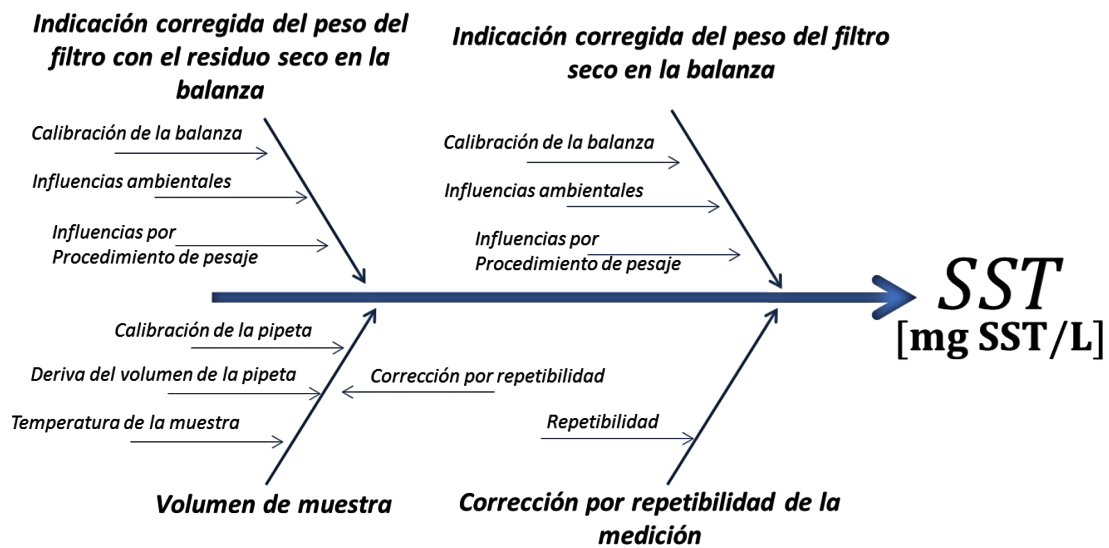


Figura 6.2. Diagrama causa – efecto de las fuentes de incertidumbre de los sólidos suspendidos totales

6.3. Paso 3.- Cuantificación de las componentes de la incertidumbre

A continuación, se muestra las expresiones matemáticas para la cuantificación de las componentes de la incertidumbre, considerando magnitudes de entrada no correlacionadas o con correlaciones no significativas:

Magnitud de entrada 1: Indicación corregida de la masa del filtro con el residuo seco, m_{Fc}^R

$$u(m_{Fc}^R) = \sqrt{u^2(m_{Fc_cal}^R) + u^2(m_{Fc_instr}^R) + u^2(m_{Fc_proc}^R)} \quad [g] \quad (EC 6.2)$$

Donde $u(m_{Fc_cal}^R)$, $u(m_{Fc_instr}^R)$ y $u(m_{Fc_proc}^R)$ son las contribuciones a $u(m_{Fc}^R)$ debida a la calibración de la balanza, influencias ambientales sobre la balanza y al procedimiento de pesaje, respectivamente. Tomando como referencia la Guía SIM ^[3] se obtiene:

$$u(m_{Fc}^R) = \sqrt{\left(\frac{U_{cal}}{2}\right)^2 + \left(\frac{TC \cdot \Delta T \cdot m_F^R}{\sqrt{12}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta E(max) \cdot m_F^R}{Max \cdot \sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{E_0 \cdot m_F^R}{Max \cdot \sqrt{3}}\right)^2} \quad [g] \quad (EC 6.3)$$

donde U_{cal} se obtiene del certificado de calibración de la balanza [g]. m_F^R es la indicación del peso del filtro con el residuo seco en la balanza [g]. TC es el coeficiente de temperatura de la balanza, obtenido de las especificaciones del fabricante [$^{\circ}C^{-1}$]. ΔT es la variación de temperatura durante el proceso de pesaje [$^{\circ}C$]. Max es la máxima carga permitida en la balanza, obtenida de las especificaciones del fabricante [g]. $\Delta E(max)$ es la máxima variación encontrada en la carga Max debido al desgaste causado por el uso del instrumento después de la calibración, se obtiene calculando la deriva en la carga Max

entre dos calibraciones consecutivas y E_0 es el error de regreso a cero, se obtiene de la indicación de la balanza después de realizar el pesaje [g].

Magnitud de entrada 2: Indicación corregida de la masa del filtro seco, m_{Fc}

$$u(m_{Fc}) = \sqrt{u^2(m_{Fc_cal}) + u^2(m_{Fc_}\delta R_{instr}) + u^2(m_{Fc_}\delta R_{proc})} \text{ [g]} \quad (\text{EC 6.4})$$

De la misma manera que $u(m_{Fc}^R)$, la ecuación queda expresada como:

$$u(m_{Fc}) = \sqrt{\left(\frac{U_{cal}}{2}\right)^2 + \left(\frac{TC \cdot \Delta T \cdot m_F}{\sqrt{12}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta E(max) \cdot m_F}{Max \cdot \sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{E_0 \cdot m_F}{Max \cdot \sqrt{3}}\right)^2} \text{ [g]} \quad (\text{EC 6.5})$$

Magnitud de entrada 3: Volumen de muestra, V_M

$$u(V_M) = \sqrt{u^2(V_M_cal) + u^2(V_M_der) + u^2(V_M_temp) + u^2(V_M_rep)} \text{ [mL]} \quad (\text{EC 6.6})$$

donde:

- $u(V_M)$: incertidumbre estándar del volumen de la muestra [mL]
- $u(V_M_cal)$: contribución a la $u(V_M)$ debido a la calibración de la pipeta [mL]. Se obtiene del certificado de calibración del volumen de la pipeta.
- $u(V_M_der)$: contribución a la $u(V_M)$ debido a la deriva de la pipeta [mL]. Se obtiene a partir de la máxima variación encontrada entre dos datos históricos consecutivos de certificados de calibración de la pipeta y asumiendo una distribución rectangular.
- $u(V_M_temp)$: contribución a la $u(V_M)$ debido al efecto de la temperatura sobre el volumen de la muestra [mL]. Se obtiene a partir de la expresión de la variación del volumen de la muestra debido a la temperatura y asumiendo una distribución rectangular.
- $u(V_M_rep)$: contribución a la $u(V_M)$ debido a la repetibilidad del analista [mL]. Se obtiene a partir de la desviación estándar de n réplicas de una serie de experimentos de dispensación y pesaje del volumen de una alícuota realizada con pipeta.

Magnitud de entrada 4: Corrección por repetibilidad de la medición, δ_{rep}

$$u(\delta_{rep}) = \frac{s_{rep}}{\sqrt{n}} \quad [\text{mg SST/L}] \quad (\text{EC 6.7})$$

donde:

$u(\delta_{rep})$: Incertidumbre estándar debida a la corrección por repetibilidad [mg SST/L]

s_{rep} : Desviación estándar de n réplicas de los sólidos suspendidos totales en condiciones de repetibilidad o precisión intermedia [mg SST/L]

n : Número de réplicas

6.4. Paso 4.- Cálculo de la incertidumbre estándar combinada

A continuación, se muestra la expresión matemática para la incertidumbre combinada:

$$u_c(SST) = \sqrt{\left(u(m_{FC}^R) \cdot c_{m_{FC}^R}\right)^2 + \left(u(m_{FC}) \cdot c_{m_{FC}}\right)^2 + \left(u(V_M) \cdot c_{V_M}\right)^2 + \left(u(\delta_{rep}) \cdot c_{\delta_{rep}}\right)^2} \quad (\text{EC 6.8})$$

donde:

$u_c(SST)$: incertidumbre estándar combinada de los sólidos suspendidos totales [mg SST · L⁻¹]

$u(m_{FC}^R), u(m_{FC}), u(V_M), u(\delta_{rep})$: incertidumbres estándar de las cuatro magnitudes de entrada

$c_{m_{FC}^R}, c_{m_{FC}}, c_{V_M}, c_{\delta_{rep}}$: coeficientes de sensibilidad de las cuatro magnitudes de entrada

Tabla 6.2. Cálculo de los coeficientes de sensibilidad para SST

Coeficiente de sensibilidad	Cálculo de coeficiente de sensibilidad	Unidad de medida
$c_{m_{FC}^R}$	$\frac{10^6}{V_M}$	mg·L ⁻¹ ·g ⁻¹
$c_{m_{FC}}$	$-\frac{10^6}{V_M}$	mg·L ⁻¹ ·g ⁻¹
c_{V_M}	$-\frac{(m_{FC}^R - m_{FC}) \cdot 10^6}{V_M^2}$	mg·L ⁻¹ · mL ⁻¹
$c_{\delta_{rep}}$	1	adimensional

6.5. Paso 5.- Cálculo de la incertidumbre expandida

La incertidumbre expandida U_{SST} se obtiene multiplicando la incertidumbre estándar combinada de los sólidos suspendidos totales $u_c(SST)$ por el factor de cobertura de $k=2$ para un nivel de confianza de aproximadamente 95 % .

$$U_{SST} = 2 \cdot u_c(SST) \quad (\text{EC 6.9})$$

6.6. Ejemplo de estimación de la incertidumbre de los sólidos suspendidos totales (SST)

Para determinar los sólidos suspendidos totales SST en una muestra de agua superficial se siguió el procedimiento descrito en el *SMEWW Part 2540 D Total Suspended Solids Dried at 103–105°C*. El modelo matemático del mensurando se expresa como:

$$SST = \frac{(m_{FC}^R - m_{FC}) \cdot 10^6}{V_M} + \delta_{rep} \quad [\text{mg SST/L}]$$

En el modelo matemático se identifican cuatro componentes de incertidumbre m_{FC}^R , m_{FC} , V_M y δ_{rep} . Debido a que δ_{rep} no contribuye al valor de SST sino solo a la incertidumbre, el mejor estimado de δ_{rep} puede considerarse como 0 mg SST/L .

❖ Datos de la medición de los sólidos suspendidos totales en agua (SST)

La variación típica de la temperatura del laboratorio es $20 \text{ °C} \pm 3 \text{ °C}$.

Para las mediciones de masas se empleó una balanza analítica calibrada con resolución 0,0001 g . La deriva máxima por uso de la balanza entre calibraciones es de 0,0003 g .

Tabla 6.3. Información del certificado de calibración de la balanza

	Valores
Lectura corregida [g]	$R - 0,0000008119 \cdot R$
Incertidumbre expandida [g]	$2 \cdot \sqrt{0,000000002500 + 0,000000000005011 \cdot R^2}$

R: Indicación de la balanza [g]

Para la medición del volumen de la muestra se empleó una pipeta volumétrica calibrada con volumen corregido de $V_c = (100,0003 \pm 0,0082) \text{ mL}$ ($k=2$)

- ❖ Cálculo de la incertidumbre estándar de la indicación corregida de la masa del filtro con el residuo seco, m_{Fc}^R

Expresado por:

$$u(m_{Fc}^R) = \sqrt{\left(\frac{U_{cal}}{2}\right)^2 + \left(\frac{TC \cdot \Delta T \cdot m_F^R}{\sqrt{12}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta E(max) \cdot m_F^R}{Max \cdot \sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{E_0 \cdot m_F^R}{Max \cdot \sqrt{3}}\right)^2} \text{ [g]}$$

donde:

- $U_{cal} = 2 \cdot \sqrt{25 \cdot 10^{-10} \text{ g}^2 + 50,11 \cdot 10^{-14} \cdot (m_F^R)^2} \text{ g};$
- $m_F^R = 0,1391 \text{ g};$
- $TC = 2 \cdot 10^{-6} \text{ C}^{-1};$
- $\Delta T = 6 \text{ °C}$
- $\Delta E(max) = 0,0003 \text{ g}$
- $Max = 160 \text{ g}$
- $E_0 = 0,0002 \text{ g}$

Remplazando tenemos:

$$u(m_{Fc}^R) = \left[\left(\frac{2 \cdot \sqrt{25 \cdot 10^{-10} \text{ g}^2 + 50,11 \cdot 10^{-14} \cdot (0,1391 \text{ g})^2}}{2} \right)^2 + \left(\frac{2 \cdot 10^{-6} \cdot 6 \cdot 0,1391 \text{ g}}{\sqrt{12}} \right)^2 + \left(\frac{0,0003 \cdot 0,1391 \text{ g}}{160 \cdot \sqrt{3}} \right)^2 + \left(\frac{0,0002 \cdot 0,1391 \text{ g}}{160 \cdot \sqrt{3}} \right)^2 \right]^{1/2}$$

$$u(m_{Fc}^R) = 0,000050 \text{ g}$$

- ❖ Cálculo de la incertidumbre estándar de la indicación corregida de la masa del filtro seco, m_{Fc}

Expresado por:

$$u(m_{Fc}) = \sqrt{\left(\frac{U_{cal}}{2}\right)^2 + \left(\frac{TC \cdot \Delta T \cdot m_F}{\sqrt{12}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta E(max) \cdot m_F}{Max \cdot \sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{E_0 \cdot m_F}{Max \cdot \sqrt{3}}\right)^2} \text{ [g]}$$

donde:

- $U_{cal} = 2 \cdot \sqrt{25 \cdot 10^{-10} \text{ g}^2 + 50,11 \cdot 10^{-14} \cdot (m_F)^2} \text{ g};$
- $m_F = 0,1292 \text{ g};$

- $TC = 2 \cdot 10^{-6} \text{ C}^{-1}$;
- $\Delta T = 6 \text{ }^\circ\text{C}$
- $\Delta E(\text{max}) = 0,0003 \text{ g}$
- $Max = 160 \text{ g y}$
- $E_0 = 0,0002 \text{ g}$

Remplazando tenemos:

$$u(m_{Fc}) = \left[\left(\frac{2 \cdot \sqrt{25 \cdot 10^{-10} \text{ g}^2 + 50,11 \cdot 10^{-14} \cdot (0,1292 \text{ g})^2}}{2} \right)^2 + \left(\frac{2 \cdot 10^{-6} \cdot 6 \cdot 0,1292 \text{ g}}{\sqrt{12}} \right)^2 + \left(\frac{0,0003 \cdot 0,1292 \text{ g}}{160 \cdot \sqrt{3}} \right)^2 + \left(\frac{0,0002 \cdot 0,1292 \text{ g}}{160 \cdot \sqrt{3}} \right)^2 \right]^{1/2}$$

$$u(m_{Fc}) = 0,000050 \text{ g}$$

❖ Cálculo de la incertidumbre estándar del volumen de muestra, V_M

Expresada por: $u(V_M) = \sqrt{u^2(V_{M_cal}) + u^2(V_{M_der}) + u^2(V_{M_temp}) + u^2(V_{M_rep})}$ [mL]

donde:

- $u(V_{M_cal}) = U_V/2$ donde el valor de la incertidumbre expandida U_V es 0,0082 mL .
- $u(V_{M_der}) = \Delta V/(\sqrt{12})$ donde el valor de la variación encontrada entre dos certificados de calibración consecutivos de la pipeta es $\Delta V = 0,0167 \text{ mL}$
- $u(V_{M_temp}) = (V_n \cdot \Delta T \cdot \gamma_M)/\sqrt{12}$. Donde el valor de $V_n = 100,0003 \text{ mL}$, $\Delta T = 6 \text{ }^\circ\text{C}$ y $\gamma_M = 0,00021 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$.
- $u(V_{M_rep}) = s_{rep}/\sqrt{n}$. Donde el valor de la desviación estándar (en condiciones de precisión intermedia) es $s_{rep} = 0,0594 \text{ mL}$ y $n=3$.

Entonces

$$u(V_M) = \sqrt{\left(\frac{0,0082}{2}\right)^2 + \left(\frac{0,0167}{\sqrt{12}}\right)^2 + \left(\frac{100,0003 \cdot 6 \cdot 0,00021}{\sqrt{12}}\right)^2 + \left(\frac{0,0594}{\sqrt{3}}\right)^2} = 0,050 \text{ mL}$$

- ❖ Cálculo de la incertidumbre estándar de la corrección por repetibilidad de la medición, δ_{rep}

Expresada por:

$$u(\delta_{rep}) = \frac{s_{rep}}{\sqrt{n}}$$

Donde el valor de la desviación estándar es $s_{rep} = 3,512 \text{ mg/L}$ y $n=3$. Así entonces se tiene:

$$u(\delta_{rep}) = \frac{3,512 \text{ mg/L}}{\sqrt{3}} = 2,028 \text{ mg/L}$$

- ❖ Cálculo de la incertidumbre estándar combinada

La expresión matemática para la incertidumbre estándar combinada viene expresada por:

$$u_c(SST) = \sqrt{\left(u(m_{Fc}^R) \cdot c_{m_{Fc}^R}\right)^2 + \left(u(m_{Fc}) \cdot c_{m_{Fc}}\right)^2 + \left(u(V_M) \cdot c_{V_M}\right)^2 + \left(u(\delta_{rep}) \cdot c_{\delta_{rep}}\right)^2}$$

Los valores de incertidumbres estándar y los valores de los coeficientes de sensibilidad son organizados en una tabla de presupuesto de incertidumbre.

Tabla 6.4. Presupuesto de incertidumbre de la SST

Magnitud de entrada	Valor estimado	Incertidumbre estándar	Distribución de probabilidad	Coefficiente de sensibilidad	Contribución de la incertidumbre
X_i	x_i	$u(x_i)$		c_i	$u(x_i) \cdot c_i$
m_{Fc}^R	0,1391 g	0,00005 g	normal	9999,97 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$	0,500 mg/L
m_{Fc}	0,1292 g	0,00005 g	normal	-9999,97 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$	-0,500 mg/L
V_M	100,0003 mL	0,050 mL	normal	-0,990 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{mL}^{-1}$	-0,050 mg/L
δ_{rep}	0 mg/L	2,028 mg/L	normal	1	2,028 mg/L
				$u_c(SST) =$	2,15 mg/L

La incertidumbre estándar combinada calculada de $u_c(SST)$ es 2,15 mg/L que se representa como 2,15 mg SST/L

- ❖ Cálculo de la incertidumbre expandida

$$U(SST) = 2 \cdot u_c(SST)$$

$$U(SST) = 2 \cdot 2,15 = 4,30 \text{ mg SST/L}$$

❖ Resultado de la medición

Reemplazando los datos en el modelo matemático para la determinación de los sólidos suspendidos totales, se tiene:

$$SST = \frac{(m_{Fc}^R - m_{Fc}) \cdot 10^6}{V_M} + \delta_{rep} \quad [\text{mg SST/L}]$$

Entonces:

$$SST = \frac{(0,1391 \text{ g} - 0,1292 \text{ g}) \cdot 10^6}{100,0003 \text{ mL}} + 0 \text{ mg SST/L}$$

$$SST = 99,00 \text{ mg SST/L}$$

Por lo tanto, la concentración de los sólidos suspendidos totales en la muestra de agua SST es:

$$SST = (99,0 \pm 4,3) \text{ mg SST/L} ; k=2$$

❖ Evaluación de la contribución relativa de las magnitudes de entrada

La expresión matemática para calcular la contribución relativa viene dada por:

$$\text{contribución_relativa} = \frac{u_i^2(SST)}{u_c^2(SST)} \times 100 \quad [\%]$$

Donde $u_i^2(SST) = (u(x_i) \cdot c_i)^2$ y $u_c^2(SST)$ es la varianza de la incertidumbre estándar combinada de SST.

Tabla 6.5. Contribución relativa de los componentes de la incertidumbre

Magnitud de entrada x_i	Contribución a la incertidumbre $u_i(SST) = u(x_i) \cdot c_i$	$u_i^2(SST) = (u(x_i) \cdot c_i)^2$	Contribución relativa
m_{Fc}^R	0,500 mg SST/L	0,250 (mg SST/L) ²	5,4 %
m_{Fc}	-0,500 mg SST/L	0,250 (mg SST/L) ²	5,4 %
V_M	-0,050 mg SST/L	0,0025 (mg SST/L) ²	0,1 %
δ_{rep}	2,028 mg SST/L	4,11 (mg SST/L) ²	89,1 %
	$u_c^2(SST) =$	4,62 (mg SST/L) ²	100 %

Sólidos suspendidos totales (SST)

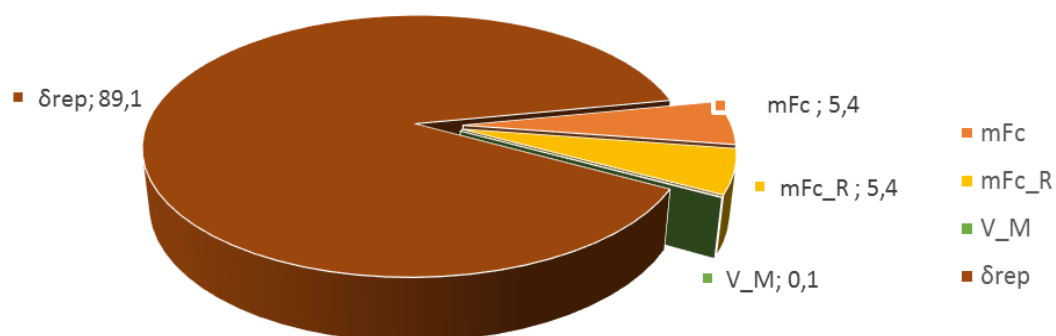


Figura 6.3: Representación gráfica de las contribuciones relativas de las magnitudes de entrada en la incertidumbre del SST

La representación gráfica de la Figura 6.3 se utiliza para interpretar cual o cuales son las magnitudes de entradas que causan mayor contribución a la incertidumbre. Si se requiere mejorar la incertidumbre obtenida en la determinación de los SST se debe de evaluar cómo reducir estas magnitudes de entrada identificadas. Previamente se debe analizar si la incertidumbre obtenida es adecuada para el uso ^[4] ^[5].

Para este ejemplo la magnitud de entrada que más contribuye en la incertidumbre es la asociada a δ_{rep} (89,1 %) y para minimizar esta contribuyente se recomienda investigar mediante un análisis de causas que factor externo está influenciando sobre la magnitud δ_{rep} (por ejemplo: condiciones ambientales, experiencia del analista, controles de calidad o aquellos otros que considere el laboratorio).

7. REFERENCIAS

- [1] BIPM, IEC, IFCC, ILAC, ISO, IUPAC, IUPAP and OIML . JCGM 100:2008 (GUM 1995 with minor corrections). *Evaluation of measurement data – Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM)*; Primera edición. Disponible en <https://www.bipm.org/>
- [2] EURACHEM . QUAM:2012.P1-ES . *Cuantificación de la Incertidumbre en Medidas Analíticas*. (2012). Tercera edición española. Disponible en <https://www.eurachem.org/>

- [3] SIM . 2009 . SIM MWG7/cg-01/v.00 . *Guía para la calibración de los instrumentos para pesar de funcionamiento no automatizado*. Traducción del documento EURAMET/cg-18/v.02 . Disponible en <https://sim-metrologia.org/>
- [4] EURACHEM . *La Adecuación al Uso de los Métodos Analíticos*. (2016). Primera edición española. Disponible en <https://www.eurachem.org/>
- [5] EURACHEM . *Planning and Reporting Method Validation Studies*. (2019). Primera edición. Disponible en <https://www.eurachem.org/>
- [6] INACAL-DM . 2016 . Guía JCGM 200:2012 ; *Vocabulario Internacional de Metrología – Conceptos básicos y generales, y términos asociados (VIM)* . traducción autorizada por el BIPM y el JCGM . 3ª edición en español del VIM 2012 – Versión 2008 con correcciones. Disponible en <https://www.inacal.gob.pe/>
- [7] Skoog, D. West, D. Holler F., Crouch S. (2005). *Fundamentos de Química Analítica*. México: International Thomson Editores S.A.

Anexo A – Términos y definiciones

A.1. Evaluación Tipo A (de incertidumbre) [GUM 2.3.2]

Método para evaluar la incertidumbre mediante el análisis estadístico de series de observaciones.

A.2. Evaluación Tipo B (de incertidumbre) [GUM 2.3.3]

Método para evaluar la incertidumbre por medios distintos al análisis estadístico de series de observaciones.

A.3. Factor de cobertura [GUM 2.3.6]

Factor numérico usado como multiplicador de la incertidumbre estándar combinada con el propósito de obtener la incertidumbre expandida.

A.4. Incertidumbre de medición [VIM 2.26]

Parámetro no negativo que caracteriza la dispersión de los valores atribuidos a un mensurando, a partir de la información que se utiliza.

A.5. Incertidumbre estándar [GUM 2.3.1]

Incertidumbre del resultado de una medición expresada como una desviación estándar.

A.6. Incertidumbre estándar combinada [GUM 2.3.4]

Incertidumbre estándar del resultado de una medición, cuando el resultado se obtiene a partir de los valores de otras magnitudes, igual a la raíz cuadrada positiva de una suma de términos, siendo estos términos las varianzas y covarianzas de dichas magnitudes, ponderadas de acuerdo a cómo varía el resultado de la medición por cambios respectivos en estas magnitudes.

A.7. Incertidumbre expandida [GUM 2.3.5]

Parámetro que define un intervalo en torno al resultado de una medición, tal que en dicho intervalo se espera encontrar una fracción suficientemente grande de la distribución de valores que podrían atribuirse razonablemente al mensurando.

A.8. Magnitud [VIM 1.1]

Propiedad de un fenómeno, cuerpo o sustancia, que puede expresarse cuantitativamente mediante un número y una referencia.

A.9. Material de referencia [VIM 5.13]

Material suficientemente homogéneo y estable con respecto a propiedades especificadas, establecido como apto para su uso previsto en una medición o en un examen de propiedades cualitativas.

A.10. Material de Referencia Certificado [VIM 5.14]

Material de referencia acompañado por la documentación emitida por un organismo autorizado, que proporciona uno o varios valores de propiedades especificadas, con incertidumbres y trazabilidades asociadas, empleando procedimientos válidos.

A.11. Mensurando [VIM 2.3]

Magnitud que se desea medir.

A.12. Sólidos Suspendidos Totales [SMEWW 2540]

Porción de sólidos totales en una muestra acuosa retenida en el filtro.

NOTA: Algunas arcillas y coloides pasarán a través de un filtro 2 μm