

INCERTIDUMBRE DE MEDICIÓN EN DETERMINACIONES QUÍMICAS
Bqca. Hervot, E. I. – Ing. Utgés, E. E. – Bqco. Farías, A. R. – Fcético Delgado, J. M. –
Bqca Alonso, M. R., – Rodríguez Soler, S. – Zambón, R.
GISTAQ – FRRe UTN e-mail: gistaq@frre.utn.edu.ar

RESUMEN

El cálculo de la incertidumbre de una medición es uno de los requerimientos de la norma ISO 17025.

La importancia de la incertidumbre es que la misma expresa los errores aleatorios y sistemáticos, mientras que la desviación estándar indica los errores aleatorios y el sesgo los errores sistemáticos.

En este trabajo se define una metodología para calcular la incertidumbre y se aplica a la determinación de humedad sobre base húmeda en muestras de carbón vegetal según norma ASTM D – 1762-84 – Revisada 2001 “Método de análisis estándar para el análisis químico de carbón”.

PALABRAS CLAVES: INCERTIDUMBRE – CARBÓN

ÁREA TEMÁTICA: LABORATORIO

INTRODUCCIÓN

La incertidumbre de medición, es un parámetro asociado con el resultado de una medición, que caracteriza la dispersión de los valores que podrían ser razonablemente atribuidos al mensurando (Guía IRAM 32.1997).

El concepto de incertidumbre, como un atributo cuantificable, es relativamente nuevo en la historia de las mediciones, aunque los términos error y análisis de error han sido bastante usados como parte práctica de la ciencia de las mediciones o metrología.

Cuando se han evaluado todas las componentes, conocidas y supuestas de un error, y se han aplicado las correcciones adecuadas, todavía queda como remanente una incertidumbre sobre la corrección del resultado establecido, esto es, la duda de cuán bien representa el resultado de la medición al valor de la magnitud que se está midiendo.

DESARROLLO

Los errores de medición pueden ser:

Errores aleatorios: son originados por variaciones impredecibles de diferentes magnitudes de influencia. No se pueden corregir pero sí disminuir incrementando el número de observaciones.

Errores sistemáticos: Componente del error total que permanece más o menos constante a lo largo de una serie de mediciones del mismo mensurando. Son independientes del número de mediciones pero se pueden corregir si se conoce su efecto sobre el resultado de la medición.

Las características metrológicas de los resultados de una medición son:

Precisión: Proximidad entre resultados de mediciones independientes del mismo mensurando, bajo condiciones estipuladas. *Cuando los resultados son precisos, hay ausencia*

de errores aleatorios. Se puede expresar cuantitativamente por **la desviación estándar.**

Justeza (veracidad): Proximidad entre el promedio de una gran serie de mediciones y el valor aceptado como de referencia. *Cuando los resultados son justos hay ausencia de errores sistemáticos.* Se puede expresar cuantitativamente **por el sesgo o BIAS**

Exactitud: Los resultados son precisos y justos. *Cuando los resultados son exactos hay ausencia de errores aleatorios y sistemáticos.* Se puede expresar cuantitativamente por **la incertidumbre**

La estimación de la incertidumbre de una medición se realiza en las siguientes etapas:

1. Expresar el modelo matemático del mensurando.
2. Identificar las fuentes de incertidumbre
3. Cuantificar la incertidumbre de cada componente.
4. Combinar las incertidumbres estándares.
5. Calcular la incertidumbre expandida y definir expresión de los resultados.

A continuación se describe la metodología para calcular la incertidumbre de la determinación de humedad sobre base húmeda en muestras de carbón vegetal según norma.

1) Expresar el modelo matemático del mensurando.

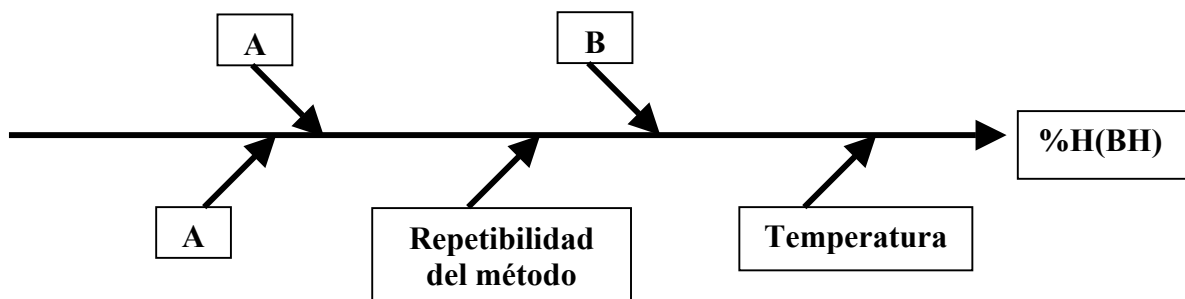
$$\%H(BH) = [(A - B)/A] \times 100$$

donde A = gramos de muestra húmeda

B = gramos de muestra seca

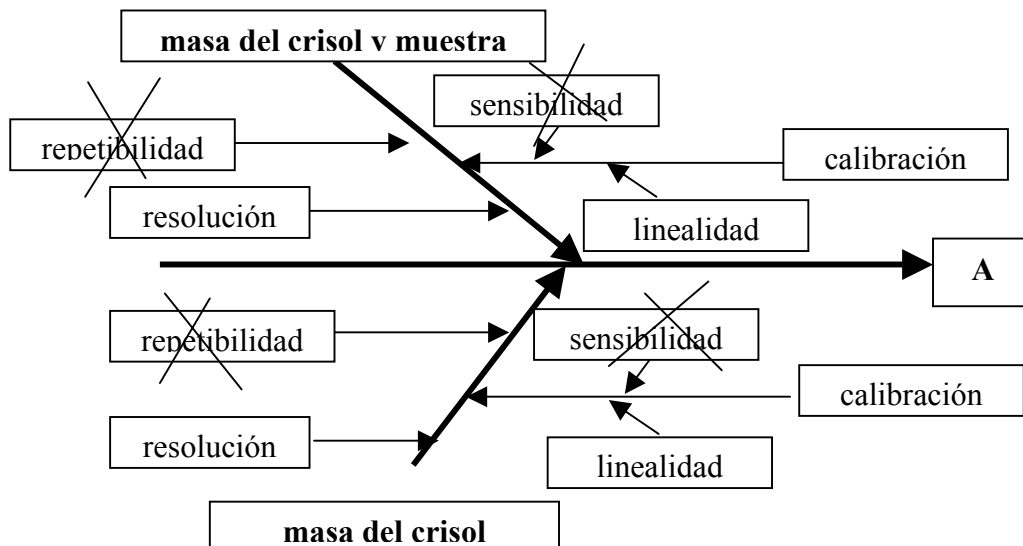
2) Identificar todas las posibles fuentes de incertidumbres

La determinación de humedad se realiza en estufa a 105°C y aunque la temperatura no se encuentre en la expresión matemática de cálculo, la consideramos.



3) Calcular la incertidumbre estándar (u) de cada fuente.

⇒ A = gramos de muestra húmeda: masa del crisol y muestra húmeda – masa del crisol



La repetibilidad se considera la del ensayo.

A la sensibilidad de la balanza no la tenemos en cuenta por tratarse de masas cercanas.

La incertidumbre de A depende de las dos pesadas y en cada una influye la resolución y la linealidad \Rightarrow se la expresa:

$$u(A): \sqrt{2u(\text{resolución})^2 + 2u(\text{linealidad})^2}$$

La resolución de la balanza es 0,1 mg, (evaluación tipo B) consideramos una distribución rectangular \Rightarrow

$$0,1\text{mg} / 2 \cdot \sqrt{3} = 0,029 \text{ mg}$$

El certificado de calibración de la balanza indica que la incertidumbre en la curva de los desvíos de la indicación, en el rango de 20-180g es $\pm 0,26$ mg. Evaluación tipo B consideramos distribución rectangular $\Rightarrow 0,26\text{mg} / \sqrt{3} = 0,15$ mg

$$u(A): \sqrt{2 \cdot 0,029^2 + 2 \cdot 0,15^2} \Rightarrow u(A): 0,22 \text{ mg}$$

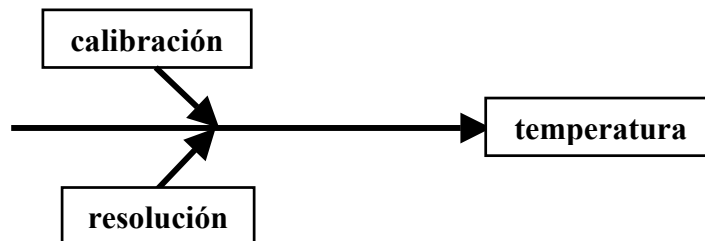
$\Rightarrow B =$ gramos de muestra seca: masa del crisol y muestra seca – masa del crisol

La incertidumbre de B es igual a la de A $\Rightarrow u(B): 0,22$ mg

\Rightarrow Repetibilidad del método

Evaluación tipo A, la repetibilidad se obtiene de realizar el ensayo por cuadruplicado de una misma muestra, realizada por el mismo operador en un lapso de tiempo relativamente corto. La incertidumbre es la desviación estándar. Se consideró la desviación estándar del cuadruplicado realizado por Alejandro Farías el 14/10/04. $\Rightarrow u(\text{rep}): 0,08$

\Rightarrow Temperatura



Consideramos el termómetro. La resolución del termómetro la mínima graduación es de 0,5°C, evaluación tipo B, distribución rectangular $\Rightarrow 0,5^\circ\text{C} / 2 \cdot \sqrt{3} = 0,144^\circ\text{C}$

El certificado de calibración indica incertidumbre de $\pm 1^\circ\text{C}$, evaluación tipo B, distribución normal. $\Rightarrow 1^\circ\text{C} / 2 = 0,5^\circ\text{C}$

$$u(\text{temp}): \sqrt{u(\text{resolución})^2 + u(\text{calibración})^2} : \sqrt{0,144^2 + 0,5^2} \Rightarrow u(\text{temp}) = 0,5^\circ\text{C}$$

4) *Combinar las incertidumbres estándares.*

$$u(A-B) : \sqrt{u(A)^2 + u(B)^2} : \sqrt{0,22^2 + 0,22^2} : 0,31 \text{ mg}$$

Calculamos la incertidumbre de %HBH combinando incertidumbres relativas

$$\frac{u(\%HBH)}{\%HBH} : \sqrt{\frac{u(A-B)^2}{(A-B)^2} + \frac{u(A)^2}{A^2} + \frac{u(\text{rep})^2}{X^2} + \frac{u(\text{term})^2}{T^2}}$$

$$\frac{u(\%HBH)}{\%HBH} : \sqrt{\frac{0,31 \text{ mg}^2}{40\text{mg}^2} + \frac{0,22^2}{1000\text{mg}^2} + \frac{0,08^2}{4,1\%} + \frac{0,5^2}{105^\circ\text{C}^2}}$$

$$\frac{u(\%HBH)}{\%HBH} : 0,021$$

Suponiendo que la incertidumbre relativa no varía calculamos la incertidumbre en el rango de los valores habituales de humedad sobre base seca de 4.5 - 6.5 %

- $u(\%HBH): 0,021 \cdot 4.5\%$ $u(\%HBH): 0,09 \%$
- $u(\%HBH): 0,021 \cdot 6.5 \%$ $u(\%HBH): 0,14\%$

5) *Calcular la incertidumbre expandida*

$U(\%HBH): u(\%HBH) \cdot 2$

- **U (%HBH): 0,2 % para valores de humedad sobre base húmeda de 4,5 %**
- **U (%HBH): 0,3 % para valores de humedad sobre base húmeda de 6,5 %**

La incertidumbre de la medición en la determinación de humedad sobre base húmeda para valores de 4,5 % es de 0,2% y para valores de 6,5% es de 0,3 %.

En el informe de los resultados se colocará la incertidumbre de 0,3 % para porcentajes de humedad sobre base húmeda menores de 6,5 %. Cuando el valor obtenido es mayor de 6,5 % se determinará la nueva incertidumbre.

BIBLIOGRAFÍA

- Material entregado en el curso “Incertidumbre de Medición en el Análisis Químico y Microbiológico”, dictado en la Asociación Química Argentina por los docentes Lic. Pablo Alvarez y Alfredo Rosso.
- Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement – EURACHEM – 2° Edition (2000)
- ASTM D – 1762-84 – Revisada 2001 – Método de análisis estándar para el análisis químico de carbón.
- IRAM 34 553 – Parte I – 1990 - Estadística. Precisión de los métodos de ensayo.
- IRAM 34 553 – Parte II – 1992 - Estadística. Precisión de los métodos de ensayo.
- IRAM 34 553 – Parte III – 1993 - Estadística. Precisión de los métodos de ensayo.
- IRAM 34 553 – Parte IV – 1995 - Estadística. Precisión de los métodos de ensayo.
- IRAM 34 553 – Parte V – 1994 - Estadística. Precisión de los métodos de ensayo.
- IRAM 34 553 – Parte VI – 1996 - Estadística. Precisión de los métodos de ensayo.
- IRAM 34 553 – Parte VII – 1998 - Estadística. Precisión de los métodos de ensayo.
- IRAM 35 050 – 2001 – Estadística. Procedimiento para la evaluación de la incertidumbre de la medición.
- ASTM D – 1762-84 – Revisada 2001 – Método de análisis estándar para el análisis químico de carbón.