



Revista Cubana de Química

ISSN: 0258-5995

revcubanaquimica@cnt.uo.edu.cu

Universidad de Oriente

Cuba

Espinosa Lloréns, Ma. del C.; Hernández, Y. León; Correa Senciales, O.; Álvarez Llaguno, Y.; Rodríguez Petit, X.; Gutiérrez Navarrete, J.; Martín-Viaña Laínez, E.; Mayarí Navarro, R.

RESULTADOS EN LA ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE DE LA MEDICIÓN EN
ENSAYOS DE AGUAS RESIDUALES

Revista Cubana de Química, vol. XXI, núm. 1, 2009, pp. 58-67

Universidad de Oriente

Santiago de Cuba, Cuba

Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=443543716008>

- Cómo citar el artículo
- Número completo
- Más información del artículo
- Página de la revista en redalyc.org

redalyc.org

Sistema de Información Científica

Red de Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal

Proyecto académico sin fines de lucro, desarrollado bajo la iniciativa de acceso abierto

RESULTADOS EN LA ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE DE LA MEDICIÓN EN ENSAYOS DE AGUAS RESIDUALES

*Ma. del C. Espinosa Lloréns, Y. León Hernández, O. Correa Senciales, Y. Álvarez Llaguno, X. Rodríguez Petit,
J. Gutiérrez Navarrete, E. Martín-Viaña Laínez, R. Mayarí Navarro*

*Centro Nacional de Investigaciones Científicas, Departamento de Estudios sobre Contaminación
Ambiental (DECA), Ciudad de La Habana*

● Resumen

El presente trabajo tiene como objetivo mostrar los resultados alcanzados en el DECA, en la estimación de la incertidumbre de la medición en métodos de ensayos de aguas residuales. Se siguieron los lineamientos dados en la Guía para la Estimación de la Incertidumbre (ISO GUM) y en el documento Estimación de la Incertidumbre de la Medición, de la EURACHEM, para dar cumplimiento a la Política de Incertidumbre, de la ONARC, y a los requisitos de la NC ISO/IEC 17025:2006. Teniendo en cuenta los documentos referidos, se implementó una metodología descrita en un procedimiento que forma parte del sistema documental del DECA, el cual contempla la estimación de la incertidumbre, componente a componente, y que consta de: a) identificación del mensurando junto con un diagrama de flujo del método de ensayo; b) la identificación de las fuentes de incertidumbre empleando diagramas causa-efecto; c) la cuantificación de las incertidumbres estándar de cada fuente; d) combinación de las incertidumbres estándar para obtener la incertidumbre combinada, y e) cálculo de la incertidumbre expandida, para un 95 % de confianza. Esta metodología se aplicó a ensayos empleados en la caracterización de aguas residuales. Se estimó la incertidumbre de la medición, componente a componente, de los métodos de ensayo de aguas residuales que se ejecutan en el DECA, cumpliendo con lo establecido en la Política de Incertidumbre, de la ONARC, y en los requisitos de la NC ISO/IEC 17025:2006.

Palabras clave: incertidumbre, medición, aguas residuales, ensayos, acreditación.

● Abstract

The present work has as objective to show the results reached in DECA, when the assessment of the uncertainty of the measurement in test methods of wastewaters was made. The documents that were followed were: Guide for the Estimation of Uncertainty in Measurement (ISO GUM), Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement (EURACHEM), in order to accomplish the Politics of Uncertainty, from the Cuban Body for Accreditation (ONARC), and to the requisites of NC ISO/IEC 17025:2006. Keeping in mind the referred documents, a methodology was implemented described in a SOP that is part of the Documental System of DECA, which contemplates the uncertainty estimation, source to source, and that consists of: a) identification of the mensurand together with a flow diagram of the test method; b) the identification of the sources of uncertainty using diagrams cause-effect; c) the quantification of the standard uncertainties of each source; d) combination of the standard uncertainties to obtain the combined uncertainty and e) calculation of the expanded uncertainty, for 95 % of confidence. This methodology was applied to tests used in the characterization of wastewaters. In that way, applying the methodology described, it were obtained the uncertainty for the test methods of wastewater that are made in DECA and the lab could fulfill the requirements of ONARC, in its Uncertainty Politics and in NC ISO/IEC 17025:2006.

Key words: uncertainty, measurement, wastewaters, test, accreditation.

● Introducción

Hoy en día es cada vez más importante que los resultados analíticos vayan acompañados de su incertidumbre. Así lo establece la norma NC ISO/IEC 17025:2006 /1/, que no sólo subraya la necesidad de estimar la incertidumbre de la medición sino también precisa la necesidad de identificar los componentes de la incertidumbre en el proceso de su cuantificación.

De acuerdo con el VIM /2/, se define la incertidumbre como “un parámetro asociado al resultado de una medida, que caracteriza el intervalo de valores que razonablemente puede ser atribuidos a un mensurando”. También el VIM establece, que mensurando es “la magnitud sujeta a medida”. En análisis químico el mensurando se refiere al analito o la propiedad que se está determinando, resaltándose que es indispensable la correcta interpretación de este término mensurando para la identificación de todas las fuentes de incertidumbre.

La incertidumbre proporciona una idea de la calidad del resultado, ya que indica cuánto puede alejarse un resultado del valor considerado verdadero. Por tanto, los resultados siempre deben ir acompañados de su incertidumbre, para que se puedan tomar decisiones basadas sobre dichos resultados /3/.

El enfoque ISO /4/, que originalmente fue desarrollado para estimar la incertidumbre en mediciones físicas, fue adaptado a los procesos de mediciones químicas por la EURACHEM /5/. La aplicación de este enfoque a las mediciones químicas aumenta nuestro conocimiento del proceso de medición, porque tienen que conocerse todas las posibles fuentes de error y sus magnitudes para estimar la incertidumbre.

Este conocimiento mayor del proceso de medición significa, que la incertidumbre de la medición puede ser reducida optimizando aquellos pasos que contribuyan, significativamente, a la incertidumbre total. El procedimiento completo puede involucrar, inicialmente, una gran cantidad de trabajo, porque todas las fuentes de incertidumbre provenientes de los diferentes pasos del proceso de medición tienen que ser identificados y cuantificados. Sin embargo, algunas de las

incertidumbres de los pasos generales en el proceso de medición, tales como pesadas, etapas de dilución, etcétera, pueden, eventualmente, ser usadas para los diferentes procedimientos analíticos /3/.

No obstante, existen considerables problemas involucrados en la adaptación de esta metodología a las mediciones químicas. Por un lado, el considerable número de pasos y fuentes de error en las mediciones químicas hacen difícil estimar correctamente la incertidumbre total mediante un análisis similar a un presupuesto (*budget*). La incertidumbre pudiese estar subestimada debido a las dificultades de conocer todas las fuentes de error que afectan el proceso de medición. Además, la estimación de todas las fuentes de incertidumbre en una medición química puede ser extremadamente compleja, y necesitar una gran cantidad de tiempo. Por último, en muchas ocasiones no es posible estimar experimentalmente todas las fuentes de incertidumbre, y el analista se ve obligado a usar incertidumbre de tipo B /6/. Debido a estas desventajas, este enfoque tiene dificultades para aplicarse a las mediciones químicas.

Para superar estas limitaciones, EURACHEM ha intentado simplificar el enfoque ISO original (propuesto para las mediciones físicas) proponiendo, en primer lugar, no estimar los efectos despreciables y, en segundo lugar, agrupar los efectos, cuando sea posible, lo cual resulta más conveniente para las mediciones químicas /3/. Es decir, que el enfoque EURACHEM se basa en agrupar algunos de los efectos para estimar la incertidumbre total.

Este enfoque coincide, además, con lo exigido por el Órgano Nacional de Acreditación de la República de Cuba (ONARC) en su Política de Incertidumbre /7/, la cual debe ser cumplida por los laboratorios acreditados o en proceso de acreditación.

De acuerdo con lo explicado hasta aquí, el presente trabajo tiene como objetivo mostrar los resultados alcanzados en el Departamento de Estudios sobre Contaminación Ambiental (DECA), perteneciente al Centro Nacional de Investigaciones Científicas, en la estimación de la incertidumbre de la medición en métodos de ensayos de aguas residuales.

● Metodologías experimentales

Se siguieron los lineamientos dados en la guía para la estimación de la incertidumbre (ISO GUM) /4/, y en el documento *Estimación de la Incertidumbre de la Medición*, de la EURACHEM/5/, para dar cumplimiento a la política de incertidumbre de la ONARC/7/, y a los requisitos de la NC ISO/IEC 17025:2006 /1/.

Para el desarrollo de las actividades asociadas a la determinación de la incertidumbre de los métodos de ensayo, se introdujeron diferentes documentos en el sistema documental del Sistema de Gestión (SG), como fueron, el PNO de determinación de incertidumbre /8/, y diferentes registros asociados a éste: planilla de recopilación de datos para el cálculo de la incertidumbre estándar de cada componente (que reúne los nombres de los diferentes efectos, las fuentes de información, el tipo de incertidumbre, el tipo de distribución, el valor estimado y la correspondiente incertidumbre estándar), y el expediente de incertidumbre de cada ensayo, el cual incluye el diagrama de flujo del método, el diagrama de causa-efecto o de Ishikawa /9/ y el diagrama de Pareto /9/, que compara las magnitudes de las incertidumbres de las diferentes fuentes.

Siguiendo las recomendaciones de EURACHEM/CITAC /5/ se establecieron cuatro pasos fundamentales para seguir:

Paso 1. Descripción del mensurando, que incluye el modelo matemático para el cálculo del resultado del ensayo.

Paso 2. Identificación de las fuentes de incertidumbre, teniendo en cuenta que cualquier informe detallado de la incertidumbre debe constar de una lista completa de los componentes. Se identificaron empleando diferentes herramientas, entre ellas las “tormenta de ideas”. Las fuentes identificadas se estructuraron empleando un diagrama de causa-efecto o de Ishikawa /9/.

Paso 3. Cuantificación de los componentes de la incertidumbre, en el que se identifican los tipos de incertidumbre y la distribución que los caracterizan. Se debe especificar, en cada caso,

el método usado para la obtención de su valor numérico. Se expresan como incertidumbre estándar (u_i)

Paso 4. Cálculo de la incertidumbre combinada. Se tienen en cuenta las reglas que se especifican en la guía de la EURACHEM/CITAC /5/, de acuerdo con la forma de la expresión matemática para el cálculo de los resultados. Es decir:

$$u_c = \sqrt{(u(p)/p)^2 + (u(q)/q)^2 + \dots}$$

donde $u(p)/p$ son las incertidumbres de los parámetros expresados como desviaciones estándar relativas.

Procesamiento estadístico

Se empleó el programa de computación Microsoft EXCEL-2000 /10/ y el paquete de programas estadístico Statgraphic /11/, calculándose la media (\bar{x}), la desviación típica (s) y el coeficiente de variabilidad (CV, %). Para la detección de posibles valores fuera de límites, se utilizó la dócima de Grubbs, utilizando las reglas descritas en ISO 5725 (1994) /12/.

Además, se empleó el programa Microsoft Visio /13/ para la construcción de los diagramas de flujo de los métodos de ensayo y los diagramas de causa-efecto.

Métodos de ensayo

Los métodos de ensayo sobre los que se basó el presente estudio, se realizaron según APHA /14/ y normas DIN /15/, relacionados con indicadores de contaminación en aguas residuales, entre ellos: demanda química de oxígeno (DQO), demanda bioquímica de oxígeno (DBO), oxígeno disuelto (OD), sólidos totales, fijos y volátiles (ST, STF, STV); sólidos suspendidos totales, fijos y volátiles (SST, SSF, SSV); sólidos sedimentables, fósforo total y ortofosfatos (Pt y Porto), pH, conductividad eléctrica (CE), acidez, alcalinidad, grasas y aceites, nitrógeno Kjeldahl, nitrógeno amoniacal mediante electrodo selectivo.

● Resultados y discusión

Como paso previo se identificaron los diferentes tipos a que pertenecían los métodos de ensayo

estudiados, como se muestra en la tabla 1, ya que, de esta forma, se puede evitar la repetición de trabajo experimental, cuando se requiere determinar incertidumbres de tipo A en operaciones que se realizan para diferentes métodos de igual tipo.

TABLA 1. MÉTODOS DE ENSAYO, DOCUMENTOS NORMALIZATIVOS Y TIPOS DE MÉTODO DE LOS ENSAYOS INVOLUCRADOS EN EL PRESENTE ESTUDIO

No.	MÉTODO DE ENSAYO	DOCUMENTO NORMALIZATIVO	TIPO DE MÉTODO
1	DBO	DECA/A/PT/ME/01	Electrométrico o volumétrico
2	DQO	DECA/A/PT/ME/02	Colorimétrico
3	OD	DECA/A/PT/ME/03	Electrométrico o volumétrico
4	ST-MW	DECA/A/PT/ME/04	Gravimétrico
5	SST	DECA/A/PT/ME/05	Gravimétrico
6	S Sedimentables	DECA/A/PT/ME/06	Volumétrico
7	Fósforo	DECA/A/PT/ME/07	Colorimétrico
8	N Kjeldahl	DECA/A/PT/ME/08	Volumétrico
9	Nam ES	DECA/A/PT/ME/09	Electrométrico
10	pH	DECA/A/PT/ME/11	Electrométrico
11	Alcalinidad	DECA/A/PT/ME/12	Volumétrico
12	Acidez	DECA/A/PT/ME/13	Volumétrico
13	CE	DECA/A/PT/ME/14	Electrométrico
14	Grasas y aceites	DECA/A/PT/ME/15	Gravimétrico

Posteriormente, se siguieron los cuatro pasos recomendados por EURACHEM/CITAC.

Paso 1. Descripción del mensurando. Se realizó teniendo en cuenta las especificidades de cada uno de los métodos objeto de estudio. Los diferentes pasos se ejemplificará con el método de sólidos totales, empleando horno de microondas, según metodología desarrollada, validada y patentada por los autores /16/. Este indicador será el mensurando y el modelo matemático que se utilizará para los cálculos en este método de ensayo que es el siguiente:

Determinación de sólidos totales en aguas y aguas residuales. Método gravimétrico

$$ST \text{ (mg/L)} = [(Pf - Pi) * f] / Vm$$

en que:

Pf el peso de la cápsula conteniendo el residuo seco o peso final (g)

Pi el peso de la cápsula vacía o peso inicial (g)

Vm volumen de muestra (mL)

f factor de conversión para expresar los resultados en mg/L

Paso 2. Identificación de las fuentes de incertidumbre. En primer lugar, se construyeron

los diagramas de flujo de los métodos de ensayo, para contar con una forma gráfica de las diferentes operaciones de cada método. En el caso del ensayo de ST se muestra un esquema del procedimiento de medición.

Una vez que se contó con el diagrama de flujo, se construyeron los diagramas con todas aquellas fuentes que se identificaron haciendo una “tormenta de ideas” entre el personal del laboratorio. Con posterioridad se identificaron aquellas fuentes que era posible cuantificar, ya sea, experimentalmente o con datos de la literatura. Se hace necesaria una consideración cuidadosa y profunda del proceso analítico completo, para poder identificar cada una de las fuentes de incertidumbre. En este caso, las fuentes de incertidumbre asociadas con las operaciones fueron las siguientes:

Medición de volumen: error de paralaje, repetibilidad, variaciones de temperatura, calibración.

Pesada: repetibilidad, resolución y sensibilidad de la balanza; deriva debido a cambios en la temperatura, deriva en el tiempo, calibración.

Secado: variaciones de temperatura dentro del horno.

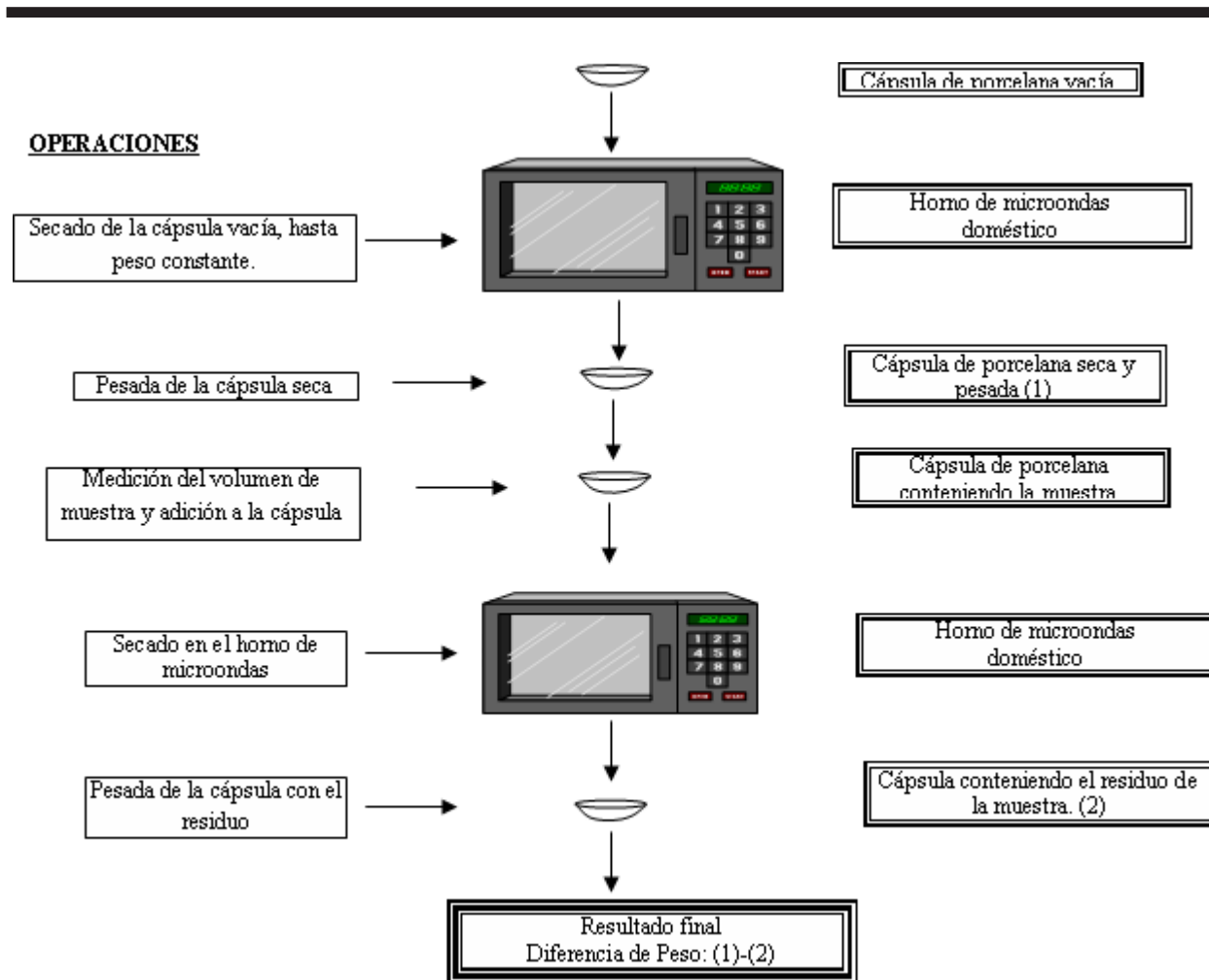


Fig. 1 Esquema del procedimiento para la determinación de sólidos totales en aguas y aguas residuales, empleando hornos de microondas domésticos.

En la literatura se recomienda, que en la evaluación de la incertidumbre se profundice en todas las posibles fuentes de incertidumbre. Sin embargo, aunque un estudio detallado de este tipo puede requerir un esfuerzo considerable, es esencial que el esfuerzo realizado no sea desproporcionado. Es recomendable, entonces, identificar las fuentes de incertidumbre más significativas, ya que se puede lograr un buen estimado de la incertidumbre concentrando los esfuerzos en las contribuciones mayores /4/.

Teniendo en cuenta estos criterios y de acuerdo con la experiencia en el desarrollo de este método, se identificaron las contribuciones más significativas, las que se muestran en la figura 2.

Otras fuentes de incertidumbre se minimizaron, al cumplir los siguientes requerimientos:

1. La masa del recipiente (cápsulas de porcelana) que contiene las muestras, no sobrepasó más de veinte veces las masas de éstas /17/.

2. El peso de residuo final, luego del secado, estuvo en el intervalo de 2,5 a 200 mg /14/.

3. Se mantuvieron las condiciones ambientales, en las diferentes etapas del experimento, exigidas por los fabricantes de los equipos empleados, y contempladas en el PNO del método de ensayo.

4. Se contó con excelentes condiciones en el laboratorio, así como personal técnico de experiencia para la ejecución de las tareas.

De esta forma, las fuentes de incertidumbre son las que aparecen en la tabla 2.

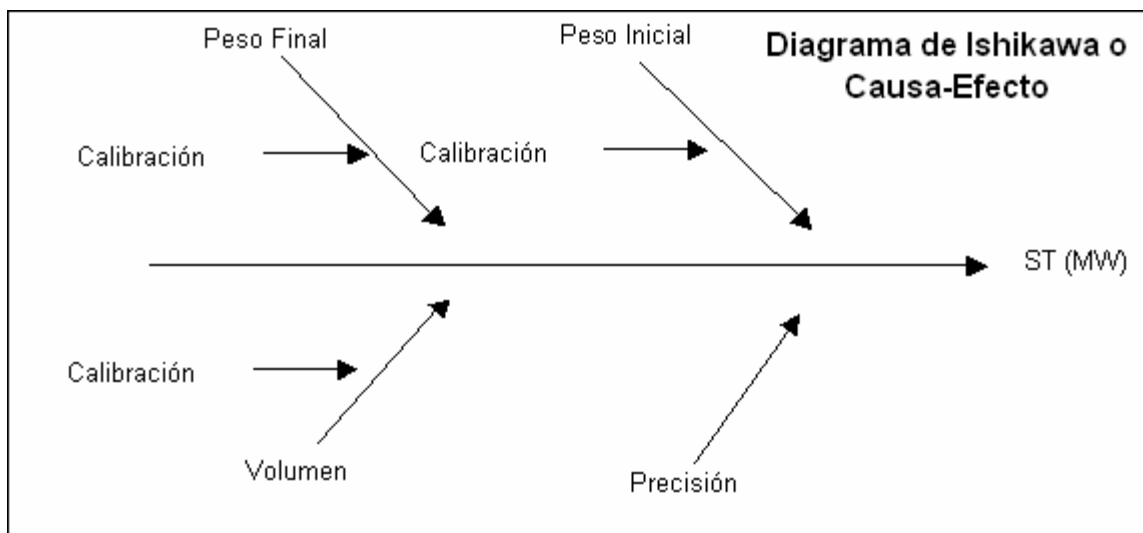


Fig. 2 Diagrama de Ishikawa o de causa-efecto, de las fuentes de incertidumbre más significativas de la determinación de ST en aguas residuales.

TABLA 2. FUENTES DE INCERTIDUMBRE MÁS SIGNIFICATIVAS, TIPOS Y DISTRIBUCIÓN DE LAS MISMAS, EN EL ENSAYO DE ST

Fuentes de incertidumbre	Tipo	Distribución
Incertidumbre del peso inicial (g)	B	Rectangular
Incertidumbre del peso final (g)	B	Rectangular
Incertidumbre del volumen de muestra (mL)	B	Rectangular
Incertidumbre de la precisión del método (mg/L)	A	Normal

Paso 3. *Cuantificación de los componentes de la Incertidumbre.*

En esta etapa, se cuantifican las incertidumbres que provienen de cada una de las fuentes identificadas.

Los componentes de la incertidumbre fueron deducidos, aplicando dos tipos, básicamente diferentes, de evaluación: en las del tipo A, las evaluaciones fueron estimadas a partir de una serie de observaciones repetidas, calculando la desviación estándar; en las evaluaciones del tipo B, fueron estimadas como desviaciones estándares a partir de datos de otras fuentes, por ejemplo, de información de certificados de

calibración, o estimada por el analista basada sobre la experiencia o el conocimiento general.

Antes de calcular la incertidumbre combinada, las incertidumbres tipo B fueron expresadas como una desviación estándar. Si no hubiese datos del tipo de distribución, ésta se considera como rectangular o triangular, siendo luego convertida a una distribución normal, dividiendo por factores de $\sqrt{3}$ ó $\sqrt{6}$, respectivamente /5/.

En la tabla 3 se muestran los valores de las incertidumbres estándares de cada uno de los componentes, la fuente de donde se tomó, así como la fórmula que se aplicó para hallarla.

TABLA 3. INCERTIDUMBRES ESTÁNDARS DE LAS DIFERENTES FUENTES DEL ENSAYO DE ST

Fuentes de incertidumbre	s	Fórmula	u_i	Referencia
Incertidumbre del peso inicial	0,02	$s/\sqrt{3}$	0,011 mg	Certificado de calibración de la balanza
Incertidumbre del peso final	0,02	$s/\sqrt{3}$	0,011 mg	Certificado de calibración de la balanza
Incertidumbre del volumen de muestra	0,6	$s/\sqrt{3}$	0,35 mL	Certificado de la probeta
Incertidumbre de la precisión del método	25	s	25 mg/L	Estudio de repetibilidad empleando MRC

Incertidumbre de las operaciones volumétricas

La incertidumbre de las operaciones volumétricas está asociada con las siguientes fuentes de incertidumbre: la incertidumbre asociada con la calibración, la incertidumbre asociada con el uso de la cristalería a una temperatura diferente a aquella a la que se calibró, y la repetibilidad del “dispensado” volumétrico.

Los límites de exactitud de la cristalería se declaran por el fabricante, y la incertidumbre aparece declarada en el certificado de calibración expedido por el laboratorio de calibración acreditado.

Si no existen datos de la distribución, puede asumirse una distribución rectangular, debido a que es más probable que los valores estén en el centro, que cerca de los bordes /5/. Por lo tanto, para obtener la desviación estándar, los valores fueron divididos por $\sqrt{3}$. El segundo componente corrige los errores asociados con el uso de los equipos volumétricos calibrados, a temperaturas diferentes a las cuales fueron calibrados de acuerdo con las instrucciones del fabricante (20 °C).

La incertidumbre de este efecto puede ser calculada a partir de un estimado del intervalo de temperatura y el coeficiente de expansión volumétrica. El volumen de expansión del agua es considerablemente mayor que el del vidrio, por lo que sólo se consideró el primero. Se estimó una variación de temperatura ΔT igual a 5 °C, y un coeficiente de expansión volumétrica del agua de $2,1 \cdot 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$.

La repetibilidad del “dispensado” se determina por una de las dos formas siguientes: determinación experimental de un solo volumen dispensado, por sucesivos llenados y pesados del agua, o determinación de la repetibilidad del proceso de medición completo, el cual incluye la repetibilidad del dispensado de volumen.

Incertidumbre de las operaciones gravimétricas

La información del fabricante de balanzas identifica las siguientes fuentes de incertidumbre para el pesado con tara: la función de calibración de la escala y la repetibilidad. La función de calibración tiene dos fuentes potenciales de incertidumbre, identificadas como la sensibilidad de la balanza y su linealidad.

La incertidumbre de la balanza analítica usada aparece declarada en el certificado de calibración expedido por el laboratorio de calibración acreditado.

Estudios de repetibilidad

La repetibilidad del procedimiento representa una fuente sustancial de la incertidumbre de la medición y, por lo tanto, requiere una consideración detallada, para que no lleve a una subestimación o una sobreestimación de la incertidumbre combinada.

La repetibilidad del procedimiento de medición puede ser dependiente de la matriz o de la concentración. En los resultados que se presentan del ensayo de ST, se realizaron a una sola concentración (la del MRC empleado).

Paso 4. Cálculo de la incertidumbre combinada.

A continuación, una vez calculadas las incertidumbres estándar, se determina la incertidumbre combinada (u_cST), teniendo en cuenta las reglas que aparecen en la guía de la EURACHEM/CITAC.

Generalmente, el resultado de la medición es determinado a partir de otras cantidades, y la relación entre el resultado Y y los valores de los parámetros de entrada, puede ser expresada por el modelo siguiente (ecuación 1):

$$Y = f(X_1, X_2, \dots, X_i, \dots, X_N) \quad (1)$$

donde $X_1, \dots, X_i, \dots, X_N$ representan los parámetros de entrada del modelo. La incertidumbre del resultado ($u(Y)$), depende de la incertidumbre de los parámetros de entrada, y está descrita por una ecuación que sigue la ley de propagación de errores (ecuación 2)

$$u(Y) = \sqrt{\sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial Y}{\partial X_i} \right)^2 \cdot u(X_i)^2} \quad (2)$$

donde $u(X_i)$ son las incertidumbres estándares de los parámetros de entrada y su coeficiente de sensibilidad. Este describe cómo el resultado de medición varía con cambios en el valor de los estimados de entrada.

Las contribuciones de la varianza de incertidumbre relativa se usan para ilustrar el impacto relativo de los diferentes componentes de la incertidumbre. La contribución de la varianza de incertidumbre relativa (r_i) de un componente de incertidumbre X_i a la incertidumbre estándar combinada, expresada en por ciento, se define según la ecuación 3:

$$r_i = \frac{\left(\frac{\partial Y}{\partial X_i} \right)^2 \cdot u(X_i)^2}{u(Y)^2} \cdot 100 \quad (3)$$

donde Y es la ecuación del modelo ($Y=f(X_1, X_2, \dots, X_i, \dots, X_N)$), X_i son los parámetros de entrada del modelo, y $u(Y)$ es la incertidumbre combinada calculada de acuerdo con la ecuación 2 /18/. Los resultados se muestran en la tabla 4.

TABLA 4. CÁLCULO DE LA INCERTIDUMBRE COMBINADA EN EL MÉTODO DE ST

Descripción	Valor x	u (x)	u(x) / x	[u(x) / x] ²
Peso final (g)	40,145 1	0,011	0,000 274	7,51E-08
Peso inicial (g)	40,072 9	0,011	0,000 274	7,54E-08
Vol. muestra (mL)	40	0,346 4	0,008 66	7,5E-05
Precisión del método (mg/L)	25			
Contenido de ST de la muestra (MRC) (mg/L)	1 805			
Incert. Combinada (mg/L)				15,65

Para obtener una incertidumbre expandida al nivel del 95 % de confianza, la incertidumbre combinada se multiplica por el factor de cobertura $k = 2$ (95 %).

$$U_{ST} = 31 \text{ mg/L}$$

Este resultado concuerda con el obtenido al estudiar el método con un MRC, trazable al NIST, en que durante la evaluación de la precisión se obtuvo una desviación típica de 25 mg/L (Espinosa y col., 2001), por lo tanto el resultado se expresará como:

$$ST = 1805 \pm 31 \text{ mg/L}$$

Por último, se compararon las incertidumbres estándares relativas de las diferentes fuentes, con el objetivo de determinar sus influencias en el resultado del ensayo, como se muestra en la figura 3.

Se observa muy claramente, que la mayor contribución a la incertidumbre del ensayo proviene de la medición del volumen de muestra, lo que demuestra que ésta es la operación que es necesario mejorar para aumentar la calidad de los resultados de este ensayo.

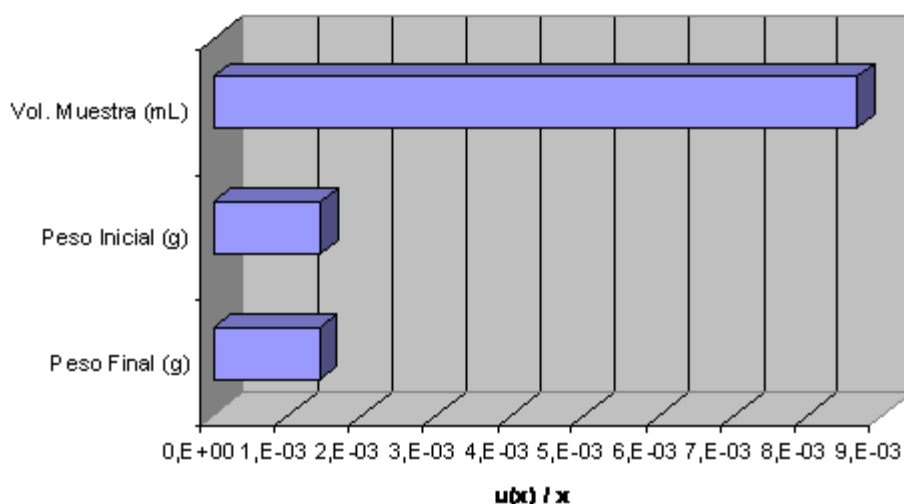


Fig. 3 Comparación de las incertidumbres estándares relativas.

De la misma forma, fueron calculadas las incertidumbres para los restantes métodos de ensayo, cuyos resultados aparecen en la tabla 5, donde se aclara cómo se realizó el trabajo experimental (empleo

de material de referencia, material de referencia certificados o datos históricos) y los documentos normalizativos correspondientes a cada método de ensayo, vigentes en el sistema documental del DECA.

TABLA 5. RESULTADOS DE LA INCERTIDUMBRE DE LA MEDICIÓN EN LOS MÉTODOS DE ENSAYO ESTUDIADOS

No.	MÉTODO DE ENSAYO	DOCUMENTO NORMALIZATIVO	INCERTIDUMBRE	OBSERVACIONES
1	DBO	DECA/A/PT/ME/01	186 ± 38	Empleo de MR
2	DQO	DECA/A/PT/ME/02	50 ± 4	Empleo de MRC
3	OD	DECA/A/PT/ME/03	7,3 ± 0,2	Empleo de datos históricos
4	ST-MW	DECA/A/PT/ME/04	1806 ± 50	Empleo de MRC
5	SST	DECA/A/PT/ME/05	113 ± 14	Empleo de MRC
6	S Sedimentables	DECA/A/PT/ME/06	40 ± 12	Empleo de datos históricos
7	Fósforo	DECA/A/PT/ME/07	1,7 ± 0,2	Empleo de MRC
8	N Kjeldahl	DECA/A/PT/ME/08	49 ± 4	Empleo de datos históricos
9	Nam ES	DECA/A/PT/ME/09	1,28 ± 0,1	Empleo de MRC
10	pH	DECA/A/PT/ME/11	8,9 ± 0,04	Empleo de MRC
11	Alcalinidad	DECA/A/PT/ME/12	197 ± 5	Empleo de MRC
12	Acidez	DECA/A/PT/ME/13	500 ± 100	Empleo de datos históricos
13	CE	DECA/A/PT/ME/14	626 ± 11	Empleo de MRC
14	Grasas y aceites	DECA/A/PT/ME/15	17 ± 5	Empleo de datos históricos



Conclusiones

Los resultados alcanzados demuestran la posibilidad de cumplir los requisitos establecidos en la norma NC ISO/IEC 17025: 2006 y la Política de Incertidumbre del ONARC, para la estimación de la incertidumbre de la medición en ensayos de indicadores globales de contaminación en aguas y aguas residuales, empleando una metodología sencilla y asequible.

La identificación de las fuentes de incertidumbre de los métodos y la comparación de las incertidumbres relativas de las mismas, permite identificar oportunidades de mejora en el desempeño de los métodos de ensayo.

El trabajo desarrollado ha permitido, que el laboratorio cuente con este indicador analítico en los métodos de ensayo que emplea, aumentando la calidad y confiabilidad de los resultados que ofrece a sus clientes.



Bibliografía

1. NC ISO/IEC 17025:2006. Requisitos para la competencia técnica de los laboratorios de calibración y ensayo. ONN, La Habana, Cuba. (2006)
2. VIM, Vocabulario internacional de términos fundamentales y generales de metrología, publicado por BIPM, IEC, IFCC, ISO, UIPAC, UIPAP y OIML. Ginebra, Organización Internacional de Normalización.
3. A. Maroto. Incertidumbre en métodos analíticos de rutina. Tesis doctoral. Universitat Rovira i Virgili. Tarragona. (2002).
4. ISO GUM International Standards Organization (ISO), Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement. (2000)
5. EURACHEM/CITAC. Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, 2nd Edition., (2000)
6. A. Maroto, R. Boqué, J. Riu y F. X. Rius. "Critical discussion on the procedures to estimate uncertainties in chemical measurements". Química Analítica, 19, 85-94 (2000).
7. Política de Incertidumbre ONARC
8. DECA/PG/14 Procedimiento Normalizativo Operativo General. Incertidumbre de la medición en los ensayos. DECA. La Habana. 2001.
9. Ishikawa, K. ¿Qué es el control total de calidad? La modalidad japonesa. Edición Revolucionaria. La Habana. (1988)
10. Microsoft ® Excel2000, ver 9. Microsoft, USA, (2000.)
11. Statgraphic plus for Windows 3.1. Statistical Graphics Corp.. E. U. (1997).
12. ISO 5725. Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results. Parts 1 – 4. (1994).
13. Microsoft® Office Visio® Professional, USA, (2003)
14. APHA, AWWA, WEF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20th Edition. American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington DC, USA. (1999)
15. DIN 38405. D11-4. German Standard Methods for the Examination of Water, Wastewater and Sludge. Alemania. (1990)
16. Espinosa, Ma. del C., Mayarí, R., Correa, O., Marrero, A., Herrera, N. Procedimiento para la determinación de Sólidos totales en aguas y aguas residuales mediante horno de microondas. Certificado de Autor de Invención, No. 22 690, OCPI. (2001)
17. Beck, Ch. M. (1998) A traceability protocol to the SI by gravimetric analysis. Accred. Qual. Assur., 3: 482-484.
18. Drolc A., M. Cotman, M. Roš. Uncertainty of chemical oxygen demand determination in waste water samples. Accreditation and Quality Assurance. Springer. 2003