

**UNIVERSIDAD MAYOR DE SAN ANDRÉS**

**FACULTAD DE TECNOLOGÍA**

**QUÍMICA INDUSTRIAL**



**ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE EN EL  
MÉTODO DETERMINACIÓN DE POTASIO EN  
MUESTRAS DE AGUA NATURAL POR  
ESPECTROMETRÍA DE EMISIÓN ATÓMICA EN EL  
INSTITUTO BOLIVIANO DE CIENCIA Y  
TECNOLOGÍA NUCLEAR**

Proyecto de grado para obtener el Grado de Licenciatura

**POR: LUISA GLADYS CHAMBI MAMANI**

**TUTORA: LIC. GRACIELA ESPINOZA**

**ASESOR: ING. JORGE CHUNGARA CASTRO**

**LA PAZ – BOLIVIA**



**“AGRADECIMIENTOS”**

**A mis padres, hermanas y amigos, que me apoyaron.**

## Contenido

Símbolos	7
<b>1. Introducción</b>	<b>8</b>
1.1. Antecedentes	8
1.2. Identificación del Problema	10
1.3. Justificación	10
<b>2. Objetivos</b>	<b>12</b>
2.1. Objetivo general	12
2.2. Objetivos específicos	12
<b>3. Marco teórico</b>	<b>13</b>
3.1. El potasio en aguas	13
3.2. Fundamentos de metrología	14
3.2.1. La medición	14
3.2.2. Instrumento o aparato de medida	15
3.2.3. Material de referencia	17
3.2.4. Repetibilidad	17
3.3. Incertidumbre.	19
3.3.1. Proceso de la estimación de la incertidumbre estándar.	21
3.3.2. Especificación del mensurando.	22
3.3.3. Identificación de las fuentes de incertidumbre y análisis.	24
3.3.4. Evaluación de la incertidumbre estándar.	25
3.4. Requisitos de la norma NTC/ISO/IEC 17025:2005 aplicables al objeto del trabajo.	30
<b>4. Metodología</b>	<b>37</b>
4.1. Elaboración de diagrama causa efecto para la determinación de concentración de potasio	37
4.2. Estructura de la metodología de trabajo para la estimación de la incertidumbre y la validación.	38
4.2.1. Diseño experimental Intervalo de Trabajo	38
4.2.2. Intervalo de trabajo	41
4.2.3. Límite de detección y cuantificación	43
4.2.4. Intervalo Lineal	44
4.2.5. Condiciones y cálculo de repetibilidad	45
4.3. Proceso de estimación de la incertidumbre	48
4.3.1. Especificación del mensurando	49
4.3.2. Identificación de las fuentes de la incertidumbre.	49
4.3.3. Cuantificar los componentes de la Incertidumbre	50

4.3.4. Cálculo de la Incertidumbre combinada _____	53
4.3.5. Estimación de la incertidumbre expandida _____	54
<b>4.4. Reporte de la Incertidumbre y cálculo en Excel _____</b>	<b>55</b>
4.4.1. Documento de incertidumbre. _____	55
4.4.2. Cálculos utilizando Excel _____	56
<b>5. Resultados y discusiones _____</b>	<b>60</b>
<b>5.1. Identificación de fuentes de incertidumbre del Método determinación de Potasio en aguas naturales por espectrometría de emisión (patrón primario). _____</b>	<b>60</b>
<b>5.2. Determinamos los parámetros de validación como el rango de trabajo, linealidad, límite de cuantificación, límite de detección y repetibilidad _____</b>	<b>61</b>
5.2.1. Rango de trabajo. _____	62
5.2.2. Límite de cuantificación y detección _____	65
5.2.3. Linealidad. _____	67
5.2.4. Determinación de la repetibilidad _____	72
<b>5.3. Estimación de la incertidumbre _____</b>	<b>76</b>
5.3.1. Estimación de la incertidumbre patrón primario _____	76
5.3.2. Estimación de incertidumbre patrón secundario sal Cloruro de Potasio p.a. 86	
<b>5.4. Documentación necesaria según la norma 17025 y forma de cálculo _____</b>	<b>99</b>
<b>6. CONCLUSIONES _____</b>	<b>102</b>
<b>Bibliografía _____</b>	<b>106</b>
<b>ANEXO A. Procedimientos en la determinación de potasio en aguas por emisión atómica. Documento interno CIN-DOC _____</b>	<b>107</b>
<b>ANEXO B. TABLA DE TEST DE COCHRAN´S _____</b>	<b>111</b>
<b>ANEXO C. TABLA DE DATOS _____</b>	<b>112</b>
<b>TABLA DE LAS DESVIACIONES ESTANDAR Y REPETIBILIDAD (sr) DEL NIVEL 4 AL NIVEL 6 _____</b>	<b>114</b>
<b>ANEXO D. Prueba con el patrón secundario cloruro de potasio p.a. _____</b>	<b>115</b>
<b>ANEXO F. REGISTRO DE DATOS _____</b>	<b>118</b>
<b>ANEXO G. CERTIFICADOS DE CALIBRACIÓN _____</b>	<b>121</b>
<b>ANEXO H. DOCUMENTO DE ESTIMACIÓN DE INCERTIDUMBRE _____</b>	<b>125</b>
<b>ANEXO I. FOTOGRAFIAS _____</b>	<b>137</b>

## **Resumen**

El trabajo desarrollado trata del estudio y análisis químico de todo el procedimiento en la “Determinación de potasio en muestras de agua natural”, considerando las variables aleatorias que se presentaron, las fallas en el proceso y los equipos utilizados. Los primeros capítulos tratan de los antecedentes, la problemática y los objetivos propuestos para el proyecto, que marcan los propósitos y las finalidades del trabajo desarrollado.

El capítulo de marco teórico se muestra las bases y los conocimientos conceptuales para la resolución de la problemática, la proposición de nuevas formas de cálculo y estimación de la incertidumbre, con fundamentos de validación de la metodología.

La metodología presentada en el capítulo 4, es una forma de obtener la estimación de incertidumbre basada en parámetros de validación y con una contribución para el cálculo de la incertidumbre, utilizando tablas de Excel. Donde se realizó un análisis crítico a todo el procedimiento y de esa manera proponer la estimación.

Los resultados muestran la evaluación realizada en los parámetros de rango de trabajo, límite de detección, límite de cuantificación, la linealidad y repetibilidad; este análisis se efectuó para tener la certeza de la validación del método y concluir si es aceptable. Se efectuó la estimación para el material volumétrico, soluciones patrón, concentración del analito de K, estimación de la curva de calibración para cada nivel y la muestra de agua, también se presenta la documentación requerida por la norma 17025.

En el capítulo 6 de conclusiones se estimó la incertidumbre de una muestra de agua natural, considerando todas las variables encontradas en el proceso y se realizó una trazabilidad (comparación) de dos patrones, el patrón primario con certificación y el patrón secundario que partió de la medida de la sal de Cloruro de Potasio p.a. concluyendo que la metodología es aceptable para distintos parámetros.

## Símbolos

$X_n$	<i>Variable de entrada</i>
$Y$	<i>Mensurando magnitud de salida</i>
$y_j$	<i>Mensurando obtenido a partir de diversos valores</i>
$x_i$	<i>Magnitud de entrada de los datos</i>
$y$	<i>Promedio de las lecturas del mensurando</i>
$s_{max}^2$	<i>Desviación estándar máxima</i>
$S_y^2$	<i>Varianza residual</i>
$a$	<i>Termino independiente de la recta o intercepto</i>
$L_D$	<i>Límite de detección</i>
$L_C$	<i>Límite de cuantificación</i>
$y_B$	<i>Lectura del blanco</i>
$s_B$	<i>Desviación estándar del blanco</i>
$y$	<i>Lectura promedio de cada nivel</i>
$S_{ij}^2$	<i>Desviación promedio de cada nivel</i>
$S_r^2$	<i>Repetibilidad para cada nivel</i>
$S_L^2$	<i>Dispersión entre ensayistas</i>
$u_{cal}$	<i>Incertidumbre de calibración</i>
$u_{cert}$	<i>Incertidumbre expandida del certificado</i>
$k$	<i>Factor de cobertura</i>
$a_{\pm}$	<i>Diferencia entre el intervalo de exactitud</i>
$u_{resol}$	<i>Incertidumbre de la resolución del equipo de trabajo</i>
$u_{rep}$	<i>Incertidumbre de la repetibilidad</i>
$U_{curvCal}$	<i>Incertidumbre de la curva de calibración</i>
$m$	<i>Pendiente de la recta,</i>
$p$	<i>Número de mediciones para determinar <math>C_0</math>,</i>
$n$	<i>Número de mediciones realizadas en la curva de calibración,</i>
$C_0$	<i>Concentración del analito leída por el equipo,</i>
$C$	<i>Promedio de los patrones de calibración</i>
$I$	<i>Lectura de las intensidades;</i>
$b$	<i>Intercepto de la curva de calibración</i>
$C_j$	<i>Concentración para obtener la curva de calibración</i>
$u_{C(y)}$	<i>Incertidumbre combinada</i>
$u_{(x_2)}$	<i>Incertidumbre típica</i>
$U_y$	<i>Incertidumbre expandida</i>

## **1. Introducción**

El proyecto estimación de la incertidumbre del método determinación de potasio en muestras de agua natural por espectrometría de emisión atómica, busca propuestas para garantizar los resultados de las mediciones. Se fundamenta en procedimientos de validación, análisis físicos y químicos de las mediciones y la documentación requerida según normativa, para poder ingresar a los requisitos establecidos en la norma de la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración y llegar de esta forma a propósitos macros como la acreditación del método de tal forma que el laboratorio logre garantizar los resultados en cumplimiento de los requisitos.

### **1.1. Antecedentes**

La química tiene como una de las finalidades, investigar la composición de muestras de agua, mediante diferentes métodos como: La química analítica cualitativa se dedica en la identificación de cuáles son las sustancias o analitos presentes en la muestra y la química analítica cuantitativa se dedica a la determinación de cuantos gramos de cada sustancia existen en dicha muestra. Fundamentos necesarios para realizar un trabajo de estimación de incertidumbre dentro de un laboratorio químico y un análisis químico.

El trabajo de la Unidad de Análisis y Control Ambiental del Instituto Boliviano de Tecnología Nuclear – IBTEN cumple con las actividades de investigar los fenómenos físicos y prestar el servicio de análisis químico en aguas y suelos. Alguna de las tareas específicas es recepcionar, codificar y preservar las muestras, para luego realizar el análisis correspondiente y presentar el reporte de resultados, según los requerimientos y exigencias de los clientes.

Si uno de los requerimientos de los clientes es que se efectúe el muestreo por la institución se ofrece mayor garantía, es decir, existe certeza de que las muestras



fueron debidamente preservadas y codificadas en los tiempos pertinentes, para que posteriormente no presente fallas al momento de realizar los análisis correspondientes a las muestras; si las muestras no son debidamente preservadas existen tiempos límite (dos semanas) para realizar la identificación de potasio, para posteriormente reportar los resultados con mayor garantía.

La documentación con la que cuenta la institución, para cumplir con los requerimientos de la norma 17025 son:

- El manual de calidad
- Los procedimientos técnicos
- Fichas técnicas y registros.

Los cuales nos permiten realizar el análisis y la identificación de algunas anomalías en el procedimiento.

En la Universidad Mayor de San Andrés existen diferentes documentos de tesis o proyecto de grado los cuales fueron de utilidad para contribuir a la investigación de este proyecto como:

- Implementación de ISO 17025 en el Laboratorio de COMMETAL<sup>1</sup>
- Modelo de diseño del manual de calidad bajo la norma 17025 (J.Cesar, 2008)<sup>2</sup>

---

## **1.2. Identificación del Problema**

Uno de los propósitos del laboratorio es prestar servicios de investigación y/o de análisis, es de reportar resultados fiables. Pero existen problemas para hacerlo y una pregunta frecuente es ¿Cómo garantizar la fiabilidad de dichos resultados?

La Unidad de Análisis y Calidad Ambiental (UACA) no deja de lado dicha pregunta, debido a su función, realizando varios ensayos para la identificación de diferentes analitos y así determinar y reportar las particulares que existen en los cuerpos de agua, uno de los parámetros de importancia es el procedimiento Determinación de Potasio en Muestras de Agua por Espectrometría de Emisión Atómica<sup>3</sup> (anexo A), este método será de utilidad para generar una línea base de estimación de incertidumbre que pueda ser aplicada a otras determinaciones. Pero la finalidad del Instituto no es solo buscar y obtener los resultados también es el de cumplir con los requisitos que se manifiestan o se especifican en la norma 17025. Sólo nos basaremos en algunos puntos de los Requisitos Técnicos dando un panorama general de la Norma.

En el ámbito Internacional y nacional existen varias formas de realizar la estimación de la incertidumbre, este trabajo tratará de consensuar esas metodologías y presentar un modelo sencillo que se aplique en el laboratorio. También fue necesario trabajar con el programa Excel que permitió la rápida evaluación de la incertidumbre.

## **1.3. Justificación**

El instituto Boliviano de Ciencia y Tecnología Nuclear (IBTEN) realiza investigación en el campo de la energía nuclear, pero además presta servicios de análisis de diferentes matrices, uno de estos servicios es el análisis de aguas naturales y residuales. Lleva a cabo los ensayos a petición de instituciones, organizaciones,

---

<sup>3</sup> Procedimiento en la determinación de Potasio en aguas

municipios y/o clientes particulares, debemos tomar en cuenta que realiza con métodos validados, pero en busca de mayor precisión y confiabilidad se debe realizar la estimación de la incertidumbre de las medidas y las distintas variaciones que existe en el laboratorio, lo cual se especificará en el presente proyecto.

Existen varias formas o métodos para realizar una determinación o análisis químico en un laboratorio, pero todos los procedimientos tienen que estar certificados o validados por normas establecidas como normas de laboratorio, metodologías validadas, seguimientos de control al proceso y otros.

En Bolivia, son pocos los laboratorios que trabajan en forma sistemática con la estimación de la incertidumbre de las medidas, por tal razón el presente trabajo puede ser una guía útil para que otros laboratorios reporten la incertidumbre de sus medidas.

Las aguas naturales utilizadas para el consumo humano pueden ser aguas de lluvia, pozos, ríos y lagos, que pueden contener diversas clases de sólidos en suspensión en distintas proporciones.<sup>4</sup> En las aguas subterráneas, la procedencia de estos sólidos está relacionada con la disolución de los sedimentos minerales por las aguas y los procesos de lixiviación de rocas de distinta composición. Cambios en la composición del agua pueden observarse, por línea vertical, en las capas acuosas subterráneas en las que podemos encontrar sales de calcio, sodio, potasio, magnesio, hierro, entre otras.

---

<sup>4</sup> APHA, A. W. (2005). *STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER*

## **2. Objetivos**

### **2.1. Objetivo general**

Establecer una metodología de estimación de la incertidumbre en el procedimiento "Determinación de Potasio en Muestras de Agua Natural por espectrometría de emisión atómica" de acuerdo a los parámetros de calidad establecidas en las Normas Nacionales e Internacionales como la ISO 17025.

### **2.2. Objetivos específicos**

- Identificar las fuentes de incertidumbre que afectan los resultados del proceso del método como ser: tolerancia del material volumétrico (calibración - IBMETRO).
- Realizar un análisis de la metodología estimación de incertidumbre determinando los parámetros de validación como: el rango de trabajo, linealidad, límite de cuantificación, límite de detección y repetibilidad.
- Estimar la incertidumbre utilizando patrón referencia certificado y patrón secundario (sal KCl p.a.)
- Establecer documentación según la norma Boliviana NB/ISO 17025 en el punto 5.1.2, generar registros para la estimación de incertidumbre y proponer una forma de cálculo en Excel para la estimación rápida de la incertidumbre.

### **3. Marco teórico**

#### **3.1. El potasio en aguas**

El potasio, en aguas potables rara vez alcanza los 20 mg/L, pero en salmueras puede contener más de 100 mg/L. (Organización Panamericana de la Salud. 1988).

El sodio está en el agua en mayor concentración que el potasio. La presencia de sodio y potasio no es perjudicial para la salud, a menos que alcancen concentraciones muy elevadas, habiéndose encontrado correlación entre concentraciones altas de sodio y enfermedades coronarias, hipertensión y enfermedades renales y hepáticas.

Los niveles de sodio y potasio más elevados son los que están relacionados con el agua subterránea en aquellos lugares donde hay abundancia de depósito de mineral de estos compuestos o donde existió contaminación por filtración salina.

El potasio es un mineral que está presente en la corteza terrestre, es un elemento químico esencial para el organismo. Aproximadamente el 90% de potasio ingerido es absorbido en el intestino delgado y la forma en que el cuerpo lo elimine es a través de la orina y el sudor.

Este macro mineral es el que en mayor cantidad aparece en el cuerpo humano después de calcio, fósforo y, siempre aparece asociado con el sodio. El 97% del potasio se encuentra intracelularmente y el 3% restante en forma extracelular.

Está involucrado en el equilibrio normal del agua en nuestro organismo, es decir el equilibrio osmótico entre las células, el fluido intersticial y el equilibrio ácido-base determinado por el pH del organismo. Está igualmente involucrado en la contracción muscular y la regularización de la actividad neuromuscular, ya que participa en la transmisión del impulso nervioso a través de los potenciales del organismo. El potasio promueve el desarrollo celular y en parte es almacenado a nivel muscular.

Su carencia puede ocasionar una serie de trastornos, estos son algunos de ellos:

Estreñimiento; Alteraciones del ritmo cardíaco; Debilidad y fatiga muscular; Dolores de huesos y articulaciones; Calambres musculares; Alteraciones de la presión sanguínea; Retención de líquidos y edemas; Confusión mental y falta de reflejos; Alteraciones del crecimiento; Acumulación de desechos orgánicos, con el consiguiente perjuicio para el organismo; Irritabilidad; Náuseas y vómitos.

El rango normal es de 3.7 a 5.2 mEq/L.

Nota: mEq/L = mili equivalentes por litro.

El peso equivalente de una sustancia es un concepto que en los análisis de agua se utiliza principalmente para expresar diversos compuestos en una misma unidad. Para mejor claridad en este proyecto se utiliza las unidades de mg/L Indica los miligramos de producto por litro de agua. Es equivalente a los gramos por metro cúbico ( $\text{g}/\text{m}^3$ ) y a las partes por millón (ppm).

### **3.2. Fundamentos de metrología**

Los términos se definen según la norma ISO 3534–1:2006 statistics Vocabulary and symbols part1 o ISO 3534-1: 2006 estadística – vocabulario y símbolos parte 1: términos estadísticos generales y términos utilizados en la probabilidad

#### **3.2.1. La medición**

El objetivo de una medición es determinar el valor de la magnitud específica a medir, denominada **mensurando**. Durante la realización de una medición intervienen una serie de factores que determinan su resultado:

- El objeto de medición;
- El procedimiento de medición;

- Los instrumentos de medición;
- El ambiente de medición;
- El observador;
- El método de cálculo.

Además del propio mensurando, el resultado de la medición está afectado por las denominadas magnitudes de influencia. En un sentido amplio se considera que las magnitudes de influencia incluye no sólo las que se refieren a las condiciones ambientales, como son la temperatura, la presión barométrica y la humedad, sino también fenómenos tales como fluctuaciones breves de los instrumentos de medición, valores asociados con patrones de medición y de referencia de los cuales puede depender el resultado de la medición.

El procedimiento de medición es el conjunto de operaciones, descritas de forma específica, utilizadas en la ejecución de mediciones particulares, de acuerdo a un método de medición determinado. El procedimiento de medición se registra en un documento y contiene un nivel suficiente de detalle, que le permite a un operador realizar la medición sin información adicional.

### **3.2.2. Instrumento o aparato de medida**

Independientemente de sus diseños, principios de funcionamiento y magnitudes que miden a los instrumentos de medición son comunes una serie de características metrológicas, entre las que se encuentran:

- Rango de indicación: conjunto de los valores limitados por las indicaciones extremas del instrumento de medición. El rango es normalmente expresado en términos de sus límites inferior y superior.
- Valor nominal. Valor redondeado o aproximado de una característica de un instrumento de medición que sirve de guía para su utilización. En el caso de las medidas materializadas este valor caracteriza la magnitud por ella reproducida.

- Intervalo de división: diferencia entre los valores correspondientes a dos marcas sucesivas de la escala.
- Resolución de un dispositivo indicador: menor diferencia entre indicaciones de un dispositivo indicador que puede ser distinguida significativamente. Para un instrumento de indicación digital, es el cambio en la indicación cuando el dígito menos significativo cambia en un paso (se incrementa o decrementa).
- Condiciones nominales de funcionamiento: condiciones de utilización para las cuales, se proyecta que las características metrológicas especificadas de un instrumento de medición estén comprendidas entre límites dados. Las condiciones nominales de funcionamiento especifican generalmente el rango o valores nominales de la magnitud a medir y de las magnitudes influyentes.
- Condiciones límites: Condiciones extremas que puede soportar un instrumento de medición sin dañarse y sin degradarse sus características metrológicas especificadas, cuando es utilizado posteriormente bajo condiciones nominales de funcionamiento. Las condiciones límites pueden comprender valores límites para el mensurando y para las magnitudes influyentes y las mismas pueden corresponder al almacenamiento, transportación y operación.
- Estabilidad: aptitud de un instrumento de medición para mantener constante en el tiempo sus características metrológicas.
- Transparencia: aptitud de un instrumento de medición de no modificar la magnitud a medir.
- Error máximo permisible de un instrumento de medición: Es el valor extremo del error permisible por especificaciones, regulaciones, etc., para un instrumento de medición dado.
- Exactitud de un instrumento de medición: aptitud de un instrumento de medición para dar respuestas cercanas al valor verdadero del mensurando. La exactitud del instrumento de medición es un concepto cualitativo que refleja la cercanía a cero de sus errores.



### 3.2.3. Material de referencia

Los materiales de referencia (MR) y los materiales de referencia certificados (MRC) hacen posible la transferencia de los valores de las magnitudes asignadas o medidas (física, química, biológica o tecnológica), entre un lugar y otro. Ellos son ampliamente usados para la calibración de los instrumentos de medición, para la evaluación o verificación de los métodos de ensayo ó análisis, para el aseguramiento de la calidad de las mediciones y en el caso de ciertos MR biológicos o tecnológicos facilitar que las propiedades sean expresadas convenientemente en unidades arbitrarias. Todas las clases de MR y MRC juegan un papel importante y creciente en las actividades de la normalización nacional e internacional, en los ensayos de aptitud y en la acreditación de laboratorios.

Un material de referencia certificado es un material de referencia, acompañado de un certificado, en el cual uno o más valores de sus propiedades están certificados por un procedimiento que establece la trazabilidad para una realización exacta de las unidades en la que están expresados los valores de la propiedad y para los cuales cada valor certificado está acompañado por una incertidumbre para un nivel de confianza establecido.

Existen muchos procesos de medición, donde los MRC son de uso general, pero son reemplazables por un gran número de **patrones de trabajo**, tales como: materiales homogéneos, materiales analizados previamente, compuestos puros, soluciones de elementos puros, etc.

### 3.2.4. Repetibilidad

Cuando hacemos referencia a repetir una medición bajo las mismas condiciones (**condiciones de repetibilidad**), esto significa que ninguno de los factores que intervienen en la medición cambia, es decir:

- El mismo mensurando;
- El mismo observador;

- El mismo instrumento de medición, utilizado bajo las mismas condiciones;
- El mismo lugar;
- La repetición de la medición en un corto intervalo de tiempo.

La repetibilidad de los instrumentos de las mediciones caracteriza el acuerdo más cercano entre los resultados de mediciones sucesivas del mismo mensurando llevadas a cabo bajo condiciones de repetibilidad.

La repetibilidad puede ser expresada cuantitativamente en términos de las características de dispersión de resultados.

Cuando las mediciones se repiten bajo distintas condiciones, se habla entonces de su **reproducibilidad**. Las distintas condiciones pueden incluir:

- El principio de medición o el método de medición;
- El observador;
- El instrumento de medición;
- El patrón de referencia;
- La ubicación;
- El tiempo.

La reproducibilidad de las mediciones caracteriza el acuerdo más cercano entre los resultados de mediciones del mismo mensurando llevadas a cabo bajo condiciones de reproducibilidad.

Para que una expresión de reproducibilidad sea válida es necesario especificar las condiciones que varían.

La reproducibilidad puede ser expresada cuantitativamente en términos de las características de dispersión de los resultados.

Para caracterizar cuantitativamente la calidad de una medición se utiliza el término exactitud. La exactitud de la medición es la cualidad que refleja el grado de concordancia entre el resultado de la medición y un valor verdadero del mensurando. Se recomienda no utilizar el término precisión en lugar de exactitud.

La precisión caracteriza el grado de concordancia entre resultados de ensayos independientes, obtenidos bajo condiciones estipuladas.

El término precisión está relacionado con la repetibilidad y la reproducibilidad. Las medidas de precisión son estimadas bajo condiciones de repetibilidad y reproducibilidad, aunque frecuentemente, la precisión es tomada como una simple medida de repetibilidad.

El método a emplear para llevar a cabo el estudio es el de promedio y rango. Este método permite descomponer la variabilidad del sistema en dos componentes independientes: la repetibilidad y la reproducibilidad. Los pasos a seguir para la implementación del mismo son los siguientes.

### **3.3. Incertidumbre.**

La incertidumbre de la medición es una forma de expresar el hecho de que, para un mensurando y su resultado de medición dados, no hay un solo valor, sino un número infinito de valores dispersos alrededor del resultado, que son consistentes con todas las observaciones datos y conocimientos que se tengan del mundo físico, y que con distintos grados de credibilidad pueden ser atribuidos al mensurando.

Parámetro, asociado con el resultado de una medición, que caracteriza la dispersión de los valores que pudieran ser razonablemente atribuidos al mensurando.

La definición de incertidumbre dada anteriormente se enfoca en el rango de valores que el observador cree que podría ser razonablemente atribuido al mensurando.

En general, el uso de la palabra incertidumbre se relaciona con el concepto de *duda*. La palabra incertidumbre sin adjetivos se refiere a un parámetro asociado con la definición anterior o al conocimiento limitado acerca de un valor particular. La incertidumbre de la medición no implica duda acerca de la validez de un mensurando; por el contrario, el conocimiento de la incertidumbre implica el incremento de la confianza en la validez del resultado de una medición.

En la práctica la incertidumbre del resultado puede originarse de muchas fuentes posibles, entre ellas se puede mencionar:

- a. Definición incompleta del mensurando;
- b. Realización imperfecta de la definición del mensurando;
- c. Muestreo;
- d. Conocimiento inadecuado de los efectos de las condiciones ambientales sobre las mediciones, o mediciones imperfectas de dichas condiciones ambientales;
- e. Errores de apreciación del operador en la lectura del instrumentos analógicos;
- f. Resolución finita del instrumento o umbral de discriminación finito;
- g. Valores inexactos de patrones de medición y materiales de referencia;
- h. Valores inexactos de constantes y otros parámetros obtenidos de fuentes externas y usados en los algoritmos de reducción de datos;
- i. Aproximación y suposiciones incorporadas en los métodos y procedimientos de medición;
- j. Variaciones en observaciones repetidas del mensurando bajo condiciones aparentemente iguales.

El resultado de una medición está completo únicamente cuando está acompañado por una declaración cuantitativa de la incertidumbre, que expresa la calidad del mismo y permite valorar la confiabilidad en este resultado.

### 3.3.1. Proceso de la estimación de la incertidumbre estándar.

La estimación de la incertidumbre en principio es simple. A continuación se señalan las tareas necesarias para obtener un estimado asociado con un resultado de la medición:

1. Especificaciones del mensurando.

Escribir un enunciado claro de qué es medido, incluyendo la relación entre el mensurando y las magnitudes de entrada (por ejemplo magnitudes medidas, constantes, valores de patrones de calibración, etc.) sobre las cuales este depende. Donde sea posible, incluir las correcciones para efectos sistemáticos conocidos.

2. Identificación de las fuentes de incertidumbre y análisis.

Listar las posibles fuentes de incertidumbre. Esta lista incluye las fuentes que contribuyen a la incertidumbre es los parámetros de la relación especificada en el primer paso, pero puede incluir fuentes originadas de cualquier suposición que sea tomada.

3. Evaluación de la incertidumbre estándar.

Medir o estimar el tamaño de la componente de incertidumbre asociada con cada fuente potencial de incertidumbre identificada. Frecuentemente es posible estimar o determinar una contribución simple a la incertidumbre asociada con un número de fuentes separadas. Además, es importante considerar si los datos disponibles cuentan lo suficientemente para todas las fuentes de incertidumbre, y planificar cuidadosamente experimentos adicionales y estudios para asegurar que todas las fuentes de incertidumbre son tomadas adecuadamente. Tipo A y tipo B

4. Cálculo de la incertidumbre combinada.

La información obtenida en el tercer paso consiste de un número de contribuciones cuantificadas a toda la incertidumbre, o asociadas con fuentes individuales o con los efectos combinados de varias fuentes. Las contribuciones tienen que ser expresadas como desviaciones estándar, y combinadas de acuerdo a reglas apropiadas, para dar una incertidumbre estándar. El factor de cobertura apropiado debe ser aplicado para dar una incertidumbre expandida.

### **3.3.2. Especificación del mensurando.**

En el contexto de la estimación de la incertidumbre, “la especificación del mensurando” requiere una clara e inequívoca definición de que es medio, y una expresión cuantitativa que relacione el valor del mensurando con los parámetros de los cuales depende. Estos parámetros pueden ser otros mensurandos, magnitudes que no son directamente medidas o constantes.

Un modelo físico de la medición consiste en el conjunto de suposiciones sobre el propio mensurando y las variables químicas o físicas relevantes para la medición. Estas suposiciones usualmente incluyen:

- La relación entre variables presentes en el fenómeno;
- Consideraciones sobre el fenómeno como conservación de cantidades, comportamiento temporal, comportamiento espacial, simetrías;
- Consideraciones sobre propiedades de la sustancia como homogeneidad.

Una medición física, por simple que sea, tiene asociado un modelo que sólo aproxima el proceso real.

En la mayoría de los casos, el mensurado no se mide rectamente sino que se determina a partir de otras  $N$  magnitudes  $X_1, X_2, \dots, X_n$  mediante una relación funcional,

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

$Y =$  *magnitud de salida del mensurando a determinar*

$X_1, X_2, \dots, X_N$  *magnitudes de entrada que permite obtener el valor del mensurando*

Una estimación del mensurando  $Y$ , representada por  $y$  y utilizando las estimaciones de entrada valores de  $N$  magnitudes  $X_1, X_2, \dots, X_N$ . Así la estimación de salida  $y$ , que es el resultado de la medición, viene dada por

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

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_N)$$

Donde:  $y$  es el estimador de  $Y$ ;  $x$  es el estimador de  $X$

Como los valores  $(x_1, x_2, \dots, x_N)$  no pueden determinarse exactamente, el valor resultante de la medida ( $y$ ) tampoco es exacto y entran en juego las incertidumbres.

Las incertidumbres de las variables de entrada  $x_1, x_2, \dots, x_N$  y la función modelo permite determinar la incertidumbre del valor resultante  $y$ .

En general, el resultado de una medición es solo una aproximación o estimación del valor del mensurado, y únicamente de halla completo cuando está acompañado de una declaración acerca de la incertidumbre de dicha estimación.

Incertidumbre típica es la incertidumbre del resultado de una medición, expresada en forma de desviación típica.

La desviación típica asociada al resultado de medida  $y$ , denominada incertidumbre típica combinada y representada por  $u_C(y)$ , se determina a partir de la desviación

típica asociada a cada estimación de entrada  $x_i$ , denominada incertidumbre típica y representada por  $u_{x_i}$ .

$$Y = f(X_1, X_2, \dots, X_N) \rightarrow y = f(x_1, x_2, \dots, x_N)$$

$$u_{C(y)} = f(u_{(x_1)}, u_{(x_2)}, \dots, u_{(x_n)})$$

### 3.3.3. Identificación de las fuentes de incertidumbre y análisis.

Debe ser organizada una lista comprensiva de todas las fuentes relevantes de incertidumbre. En esta etapa, no es necesario la evaluación de las componentes individuales, la intención es dejar establecidas claramente las diferentes fuentes que deben ser consideradas en el análisis de la incertidumbre.

En la formación de la lista requerida de fuentes de incertidumbre es conveniente comenzar con el análisis del modelo matemático utilizando para calcular el valor del mensurando desde valores intermedios. Todos los parámetros en esta expresión pueden tener una incertidumbre asociada con sus valores y son fuentes de incertidumbre potenciales. Además, pueden haber otros parámetros que no aparezcan explícitamente en la expresión utilizada para calcular el valor del mensurando y son fuentes de incertidumbre potenciales.

Adicionalmente, puede ser muy útil considerar un proceso de medición como una serie de operaciones, cada una de las cuales puede ser planteada separadamente para obtener estimado de incertidumbre asociada con cada operación. Esto es muy útil cuando procedimientos de medición similares comparten operaciones comunes. Entonces, las incertidumbres separadas para cada operación forman las contribuciones a la incertidumbre total.

No es recomendable desechar alguna de las fuentes de incertidumbre por la suposición de que es poco significativa sin una cuantificación previa de su



contribución, comparada con las demás apoyadas en mediciones. Es preferible la inclusión de un exceso de fuentes que ignorar algunas entre las cuales pudiera descartarse alguna importante. No obstante, siempre estarán presente efectos donde la experiencia, conocimientos y actitud crítica del observador permitirán calificar como irrelevantes después de las debidas consideraciones.

El diagrama de causa y efecto es una forma muy conveniente de listar las fuentes de incertidumbre, mostrando cómo se relaciona cada una e indicando su influencia en la incertidumbre del resultado. Además, ayuda a evitar duplicar las fuentes existentes.

#### **3.3.4. Evaluación de la incertidumbre estándar.**

Una vez que han sido identificadas las fuentes de incertidumbre es necesario evaluar la incertidumbre originada de cada fuente individual.

El procedimiento utilizado para la estimación de la incertidumbre total depende de los datos disponibles acerca del proceso de medición. Las etapas que envuelven el desarrollo de la evaluación son:

- Reconciliar los requerimientos de información con la información disponible.

Primero, la lista de fuentes de incertidumbre debe ser examinada para ver cuáles fuentes de incertidumbre son tomadas en cuenta por la información disponible (datos existentes, o información adicional obtenida de la literatura o datos establecidos en certificados, especificaciones del equipo, etc.) estas fuentes deben ser comprobadas contra la lista organizada y cualquiera de las fuentes que permanezcan deben ser listadas, para suministrar un registro de las contribuciones a la incertidumbre que han sido incluidas.

- Plan para obtener los demás datos requeridos.

Se debe de elaborar un plan para obtener los demás datos requeridos para las fuentes de incertidumbre no cubierta adecuadamente por la información disponible, o la planificación de experimentos para obtener datos adicionales requeridos. Los experimentos adicionales pueden tomar la forma de estudios específicos de una contribución simple a la incertidumbre o estudios del desempeño usual del método de medición, conducidos para asegurar variaciones representativas de importantes factores.

Es importante reconocer que no todos los componentes tienen una contribución significativa a la incertidumbre combinada. Debe ser hecho un estimado preliminar de la contribución de cada componente o combinación de componentes a la incertidumbre y aquellas que no sean significativas deben eliminarse.

En la literatura se distinguen dos métodos principales para cuantificar las fuentes de incertidumbre: el método de evaluación tipo A y el método de evaluación tipo B. el método tipo A está basado en un análisis estadístico de una serie de mediciones, mientras que el método de evaluación tipo B comprende todas las demás maneras de estimar la incertidumbre.

Esta clasificación no significa que exista alguna diferencia en la naturaleza de las componentes que resultan de cada uno de los dos métodos de evaluación, puesto que ambos métodos están basados en distribuciones de probabilidad. La única diferencia es que en las evaluaciones tipo A se estima esta distribución basándose en mediciones repetidas obtenidas del mismo proceso de medición, mientras que en el caso de tipo B se supone una distribución sobre la base de la experiencia o la información externa disponible. En la práctica esta clasificación no tiene consecuencia alguna en las etapas para obtener una estimación de la incertidumbre combinada.

### 3.3.4.1. Método de evaluación tipo A de la incertidumbre estándar.

- Cuando una medida se repite en las mismas condiciones, puede observarse una dispersión, siempre que el procedimiento de medida disponga de la resolución suficiente.
- La incertidumbre de una magnitud de entrada se estima en base a la dispersión de los resultados individuales.
- Método de obtención como análisis de la varianza (ANOVA) y mínimos cuadrados

El análisis de la varianza se puede definir como un conjunto de situaciones experimentales y procedimientos estadísticos para el análisis de respuestas cuantitativas de unidades experimentales.

El ajuste por el método de los mínimos cuadrados de una curva a partir de datos experimentales.

La covarianza y la incertidumbre estándar de los parámetros caracterizan la curva y cualquier punto predicho.

Para una serie de medidas, efectuadas en condiciones de repetividad, compuestas de medidas ( $n > 1$ ) independientes, el valor estimado, del valor verdadero de una magnitud, viene dado por la media aritmética de los valores individuales medidos.

La varianza experimental de las observaciones la cual se define como la dispersión de los resultados de la medición para la magnitud de entrada.

La varianza del promedio es un estimador sesgado de la varianza de la media de las muestras.

La desviación estándar del promedio es la raíz cuadrada positiva de la varianza del promedio.

La desviación estándar experimental del promedio es la estadística utilizada para la cuantificación de la incertidumbre estándar de la medición.

$$u_x = s(x)$$

$u_x$  Es la incertidumbre estándar o típica

En el caso que tengamos un número muy pequeño ( $n \leq 10$ ) de mediciones, algo bastante común en mediciones industriales, se debe considerar este efecto de la siguiente forma:

$$u_a = t_v * u_{(x)}$$

Es algo negativo encontrarnos con este tipo de situaciones puesto que la incertidumbre hace referencia a la ausencia de información. A medida que se incrementa la información la incertidumbre se reduce que es lo que a nosotros nos interesa para tener una medida más precisa.

- $t$  se obtienen a partir de la distribución t-student para el número de grados de libertad.
- Esta ecuación sigue una distribución t-estudent, que en el caso de pocas mediciones difiere notablemente de una distribución normal.
- Los grados de libertad  $v$ , de la variable aleatoria continua, en el caso de la incertidumbre por repetitividad, se determinan a partir de  $n$  observaciones independientes según la siguiente ecuación:  $v = n - 1$

Si las variaciones aleatorias en las observaciones de una magnitud de entrada están correlacionadas, por ejemplo, con el tiempo entonces el promedio y la desviación estándar experimental del promedio pueden ser estimadores inapropiados de los estadísticos deseados.

En estos casos, las observaciones no se distribuyen según la distribución normal y deben analizarse mediante métodos estadísticos, especialmente diseñados para el tratamiento de series de mediciones correlacionadas que varían aleatoriamente.

### 3.3.4.2. Método de evaluación tipo B

Se evalúa por el método B, a toda la información disponible acerca de la variabilidad de entrada de datos y puede ser la siguiente:

- Resultados de mediciones anteriores
- Experiencia o conocimiento general acerca del comportamiento y propiedades de los materiales y los instrumentos utilizados.
- Especificaciones del fabricante
- Datos suministrados por certificados de calibración u otros certificados.
- Incertidumbres asignadas a datos de referencia tomados de manuales.

Diferentes casos de evaluación tipo B

1. Si la estimación  $x_i$  se obtiene a partir de una especificación del fabricante, de un certificado de calibración de una publicación o de otra fuente, y su incertidumbre viene dada como un múltiplo específico de una desviación típica.
2. Determinación tipo B cuando se conoce un único valor de variable de entrada.
3. Determinación tipo B cuando se supone una distribución de probabilidad para la variable de entrada.
  - a. Normal
  - b. Rectangular
  - c. Triangular
  - d. Tipo U

La distribución normal se utiliza cuando se dispone de:

- a. De resultados experimentales de observaciones repetidas. La incertidumbre típica es igual a la desviación típica:
- b. De un intervalo de confianza ( $x \pm a$ ) con indicaciones del nivel de confianza, por ejemplo

$$u_x = \frac{a_{+,-}}{2}$$

La distribución rectangular se utiliza cuando, se dan límites ( $\pm a$ ) sin especificaciones el nivel de confianza y se espera que todos los valores sean igualmente probables.

### **3.4. Requisitos de la norma NTC/ISO/IEC 17025:2005 aplicables al objeto del trabajo.**

El laboratorio debe contar con un procedimiento para la selección y la compra de los servicios y suministro que utiliza y que afecta la calidad de los ensayos y/o de las calibraciones, como se indica en la norma NB/ICE TEC-17025.

Tomamos como referencias los distintos parámetros establecidos por la norma.

*“4.6.2 El laboratorio debe asegurarse de que los suministro, los reactivos y los materiales consumibles comprados, que afectan a la calidad de los ensayos y/o de las calibraciones, no sean utilizados hasta que no hayan sido inspeccionados, o verificados de alguna otra forma como que cumple las especificaciones normalizadas o los requisitos definidos en los métodos relativos a los ensayos y las calibraciones concernientes. Estos servicios y suministros deben cumplir con los requisitos especificados. Se debe mantener registro de las acciones tomadas para verificar el cumplimiento.”<sup>5</sup> (NB/ISO/IEC 17025, 2005)*

Debemos de tomar en cuenta las generalidades que se presentan en la norma en los siguientes puntos.

---

<sup>5</sup> Norma Boliviana NB/ISO 17025

*5.1.1 Muchos factores determinan la exactitud y la confiabilidad de los ensayos y/o de las calibraciones, realizados por un laboratorio. Estos factores incluyen elementos provenientes:*

- de los factores humanos (5.2);*
- de las instalaciones y condiciones ambientales*
- de los métodos de ensayo y de la calibración, y de la validación de los métodos (5.4);*
- de los equipos (5.5);*
- de la trazabilidad de las mediciones (5.6);*
- del muestreo (5.7);*
- de la manipulación de los ítems de ensayo y de calibración (5.8).*

*5.1.2 El grado con el que los factores contribuye a la incertidumbre total de la medición difiere considerablemente según los ensayos (y tipos de ensayos) y calibraciones (y tipos de calibraciones). El laboratorio debe tener en cuenta estos factores al desarrollar los métodos y procedimientos de ensayo y de calibración, en la formación y la calificación del personal, así como en la selección y la calibración de los equipos utilizados.<sup>6</sup> (NB/ISO/IEC 17025:2005)*

El numeral 5.4.6 Estimación de la incertidumbre de la medición, de la norma ISO/IEC/17025:2005 dice que Los laboratorios de ensayo deben tener y deben aplicar procedimientos para estimar la incertidumbre de la medición. En algunos casos la naturaleza del método de ensayo puede excluir un cálculo riguroso, metrológicamente y estadísticamente válido, de la incertidumbre de medición. En estos casos el laboratorio debe, por lo menos, tratar de identificar todos los componentes de la incertidumbre y hacer una estimación razonable, y debe asegurarse de que la forma de informar el resultado no dé una impresión equivocada de la incertidumbre. Una estimación razonable se debe basar en un conocimiento del desempeño del método y

---

<sup>6</sup> Norma Boliviana NB/ISO 17025

en el alcance de la medición y debe hacer uso, por ejemplo, de la experiencia adquirida y de los datos de validación anteriores.<sup>7</sup>

### **3.4.1. Definición según las normas ISO**

#### **Incertidumbre típica combinada $u(y)$ .**

Incertidumbre estándar del resultado de una medición cuando ese resultado se obtiene a partir de los valores de un número de otras cantidades, igual a la raíz cuadrada positiva de una suma de términos, los términos son las varianzas o covarianzas de estas otras cantidades ponderadas de acuerdo a cómo el resultado de la medición varía con los cambios en estas cantidades<sup>8</sup>.

#### **Factor de cobertura. $K$**

Factor numérico utilizado como multiplicador de la incertidumbre estándar combinada para obtener una incertidumbre expandida.

Nota 1 a la entrada: un factor de cobertura,  $k$ , está típicamente en el intervalo de 2 a 3.<sup>9</sup>

#### **Incertidumbre expandida**

Cantidad que define un intervalo de alrededor de un resultado de una medición esperada para abarcar una gran parte de la distribución de los valores que pueden atribuirse razonablemente al mensurando.

Nota 1 a la entrada: La fracción puede ser considerado como la probabilidad de cobertura o nivel de confianza del intervalo.

---

<sup>7</sup> ISO/IEC 17025. (2005). International Standard

<sup>8</sup> Guía ISO/IEC 98-3: 2008, definición 2.3.4

<sup>9</sup> Guía ISO/IEC 98-3:2008



Nota 2 a la entrada: Para asociar un determinado nivel de confianza con el intervalo definido por la incertidumbre expandida requiere suposiciones explícitas o implícitas con respecto a la distribución de probabilidad caracterizada por el resultado de la medición y su incertidumbre típica combinada. El nivel de confianza en que se puede atribuir a este intervalo puede ser conocido sólo en la medida en que tales supuestos se pueden justificar.

Nota 3 a la entrada: Incertidumbre expandida se denomina incertidumbre general en el párrafo 5 de la Recomendación INC-1 (1980).<sup>10</sup>

### **Precisión**

Grado de concordancia entre los resultados de pruebas independientes / medición obtenidos en condiciones establecidas.

Nota 1 a la entrada: La precisión depende sólo de la distribución de los errores aleatorios y no se relaciona con el valor verdadero ni con el valor especificado.

Nota 2 a la entrada: El grado de precisión se expresa habitualmente en términos de imprecisión y se calcula como la desviación estándar de los resultados de las pruebas o los resultados de la medición. Menos de precisión se refleja en una desviación estándar más grande.

Nota 3 a la entrada: medidas cuantitativas de precisión dependen de forma crítica de las condiciones estipuladas. Las condiciones de repetibilidad y reproducibilidad son conjuntos de condiciones particulares de las condiciones estipuladas extremas.<sup>11</sup>

### **Repetibilidad**

---

<sup>10</sup> Guía ISO/IEC 98-3:2008, DEFINICIÓN 2.3.5

<sup>11</sup>ISO 3534-2: 2006, Definición 3.3.4.

## Precisión en condiciones de repetibilidad

Nota 1 a la entrada: La repetibilidad puede expresarse cuantitativamente en términos de las características de dispersión de los resultados. <sup>12</sup>

## Condiciones de repetibilidad

Condiciones de observación en la que se obtienen resultados de prueba / medición independiente con el mismo método a elementos de ensayo / medición idénticos en la misma prueba o instalación de medición por el mismo operario, utilizando el mismo equipo en intervalos cortos de tiempo

Nota 1 a la entrada: Las condiciones de repetibilidad incluyen:

- El procedimiento de medición o procedimiento de la prueba misma;
- El mismo operador;
- El mismo equipo de medición o ensayo utilizado en las mismas condiciones;
- El mismo lugar;
- Repetición en un corto período de tiempo. <sup>13</sup>

## Desviación estándar de la repetibilidad

Desviación estándar de los resultados de pruebas o resultados de medición obtenidos en condiciones de repetibilidad

Nota 1 a la entrada: Es una medida de la dispersión de la distribución de los resultados de las pruebas o de medición en condiciones de repetibilidad.

---

<sup>12</sup>ISO 3534-2: 2006, Definición 3.3.5

<sup>13</sup>ISO 3534-2: 2006, Definición 3.3.6

Nota 2 a la entrada: Del mismo modo, "la varianza de repetibilidad" y "coeficiente de variación de repetibilidad" pueden definirse y utilizarse como medidas de la dispersión de los resultados de ensayo o medición en condiciones de repetibilidad.<sup>14</sup>

### **Incertidumbre estándar $u$ (xi)**

Incertidumbre del resultado de una medición expresado como una desviación estándar 15

Incertidumbre medida. Parámetro, asociado al resultado de una medición, que caracteriza la dispersión de los valores que podrían atribuirse razonablemente al mensurando

Nota 1 a la entrada: El parámetro puede ser, por ejemplo, una desviación estándar (o un múltiplo dado de la misma), o la mitad de la anchura de un intervalo con un nivel de confianza.

Nota 2 a la entrada: La incertidumbre de la medición comprende, en general, muchos componentes. Algunos de estos componentes pueden evaluarse a partir de la distribución estadística de los resultados de una serie de mediciones y pueden caracterizarse por desviaciones estándar experimentales. Otros componentes que también pueden caracterizarse por desviaciones estándar, se evalúan a partir de distribuciones de probabilidad supuestas basadas en la experiencia u otra información.

Nota 3 a la entrada: Se entiende que el resultado de la medición es la mejor estimación del valor del mensurando, y que todos los componentes de la

---

<sup>14</sup>ISO 3534-2: 2006, Definición 3.3.7

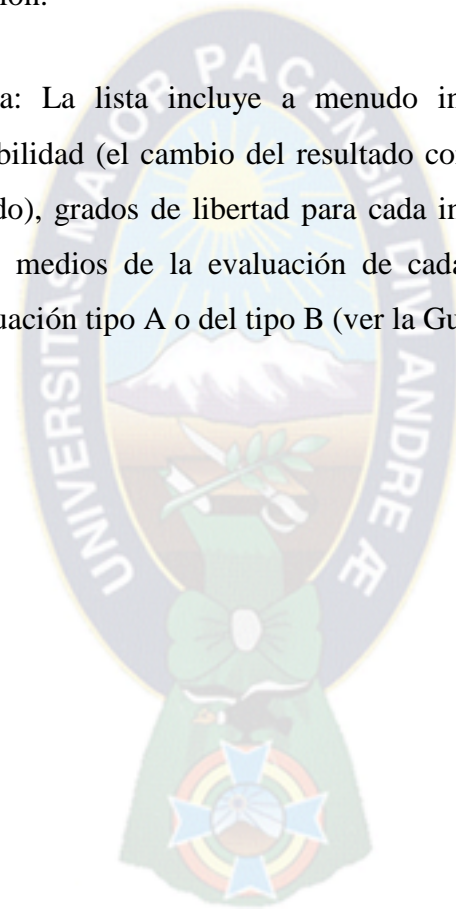
<sup>15</sup>ISO 3534-2: 2006, Definición 2.3.1

incertidumbre, incluidos los derivados de efectos sistemáticos, como los componentes asociados con correcciones y normas de referencia, contribuyen a la dispersión.

### **Presupuesto de incertidumbre**

Lista de las fuentes de incertidumbre y sus incertidumbres típicas asociadas, compilado con el fin de evaluar una incertidumbre típica combinada asociada con un resultado de la medición.

Nota 1 a la entrada: La lista incluye a menudo información adicional, como coeficientes de sensibilidad (el cambio del resultado con el cambio en una cantidad que afecte el resultado), grados de libertad para cada incertidumbre estándar, y una identificación de los medios de la evaluación de cada incertidumbre estándar en términos de una evaluación tipo A o del tipo B (ver la Guía ISO / IEC 98-3: 2008).<sup>16</sup>



---

<sup>16</sup> Guía ISO/IEC 98-3:2008

## **4. Metodología**

La metodología detallada a continuación es una forma, para la estimación de la incertidumbre, una investigación relacionada con la química analítica cualitativa y cuantitativa, desarrollada mediante observación de los ensayos practicados en el laboratorio y de los instrumentos de medida, análisis de los registros y manuales de procedimiento, recopilación de información y de datos, para posteriormente hacer valoraciones estadísticas, utilizando tablas del Microsoft Excel como instrumento y forma de cálculo para la estimación, en este caso se trabajó con la determinación de potasio en muestras de agua natural.

### **4.1. Elaboración de diagrama causa efecto para la determinación de concentración de potasio**

El método para identificar las fuentes de incertidumbre, es utilizando el diagrama causa efecto en la Estimación de la Incertidumbre del Método “Determinación de Potasio en muestras de Agua Natural por espectrometría de Emisión Atómica” en el Instituto Boliviano de Ciencia y Tecnología Nuclear, se efectuó una revisión al procedimiento, analizando las posibles fuentes de incertidumbre, considerando el método de cálculo del potasio, los instrumentos de trabajo como el espectrofotómetro de emisión, material volumétrico, material de referencia, las condiciones de trabajo, el operador y las condiciones de repetibilidad. En cuadrando las fuentes de incertidumbre más importantes y detectando las causas para dicha fuente, estos se observa en los resultados.

## 4.2. Estructura de la metodología de trabajo para la estimación de la incertidumbre y la validación.

### 4.2.1. Diseño experimental Intervalo de Trabajo

A continuación se presentan tablas que facilitaron realizar los cálculos para la estimación de incertidumbre.

- Se realizó mediciones en 6 niveles distintos de concentración dentro del intervalo de trabajo como 0 a 10 mg/L.
- Se realizó al menos 6 a 10 mediciones en cada nivel de concentración “p”.
- Se realizó mediciones del patrón de referencia en cada punto.
- Se introdujo los datos del ensayo en la tabla 4.1.

Nota. En caso de no trabajar con soluciones patrón que no cuente con una certificación se podrá trabajar con muestras enriquecidas no superando el 20% de la concentración original para no alterar la matriz (patrón secundario).

**Tabla 4. 1 Datos de las concentraciones del patrón**

TABLA DATOS				FECHA				
PRUEBA	CONCENTRACIÓN DEL PATRON DE POTASIO							
	0mg/L				2mg/L			
	Nivel							
	1				2			
1								
2								

La tabla 4.1. Muestra 6 niveles de concentración de 0, 2, 4, 6, 8, 10 mg/L de potasio y por cada nivel 4 mediciones. Cada ensayista realizo dos pruebas o replicas “p”,

teniendo un total de 8 mediciones por ensayista, y de esa forma se facilito los cálculos para la estimación utilizando las tablas Excel, donde se recopila los datos. Para la columna de ensayista se recomienda incrementar la cantidad de pruebas para mejores resultados en las pruebas. También se utilizo las siguientes tablas.

**Tabla 4. 2 Promedios parciales de las concentraciones**

	<b>PROMEDIO PARCIAL DE CONCENTRACIÓN DE POTASIO</b>					
	<b>NIVEL</b>					
<b>ENSAYISTA</b>	1	2	3	4	5	6
<b>1</b>						
<b>2</b>						
<b>Promedio Total</b>						
<b>desviación S</b>						

**Tabla 4. 3 Desviaciones parciales de potasio**

	<b>DESVIACIÓN PARCIAL DE K<sup>+</sup></b>					
	<b>NIVEL</b>					
<b>ENSAYISTA</b>	1	2	3	4	5	6
<b>1</b>						
<b>2</b>						
<b>MAXIMOS</b>						
<b>Ccochram</b>						

Se muestra las tablas 4.2 y 4.3 respectivamente donde se promedia los valores introducidos en la tabla 4.1 y las desviaciones parciales de cada nivel y cada ensayista. A continuación se presentan las formas de cálculo y evaluación en los siguientes puntos:

### I. Evaluación de resultados

- a. Tabla 4.2. Calcula los **promedios** con un decimal más que los datos originales, para cada nivel se obtiene el promedio parcial utilizando la siguiente ecuación:

$$y_i = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i \quad (6.1)$$

- b. Para la tabla 4.3 se debe calcular la **desviación estándar** en cada nivel con los promedios parciales:

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n y_i - y^2} \quad (6.2)$$

- c. Evaluar los resultados y eliminar los valores anómalos.

Para comprobar la fiabilidad de los resultados se puede aplicar la siguiente técnica u otras similares si es necesario.

### Técnica numérica TEST DE COCHRAN'S (Consiste en calcular la C)

$$C = \frac{s_{max}^2}{\sum_{i=1}^n s^2} \quad (6.3)$$



Y compararlo con los valores tabulados (Anexo B) tanto para 95% y 99% de confianza, en caso de incumplimiento se puede pensar en eliminar los datos.

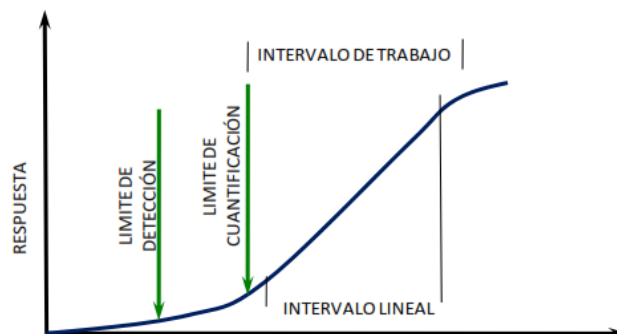
#### 4.2.2. Intervalo de trabajo

Para cualquier método cuantitativo se determina el intervalo de trabajo y/o rango de trabajo, el que nos permite delimitar las concentraciones del analito en estudio, sobre los cuales se aplica el método.

El rango de trabajo nos permite identificar con mayor precisión al intervalo lineal. Se efectuó un estudio al instrumento de trabajo (flamómetro), y de las cualidades de medida con las que cuenta es decir el rango establecido está en función de la concentración de 0 a 100 mg/L pero por el tiempo utilizado existe inestabilidad del equipo, se reduce el rango con el que se trabaja.

En el extremo superior del intervalo de concentración, las limitaciones serán impuestas por varios efectos que dependen del sistema de respuestas del instrumento.

**Gráfico 4. 1 Intervalo de trabajo**



El intervalo de trabajo, depende del método aplicado y del instrumento. Como por ejemplo para la medida de las concentraciones de potasio se puede establecer diferentes rangos de trabajo, se debe encontrar las condiciones más adecuadas para obtener buenos resultados.

**Cuadro 4. 1 Condiciones del intervalo de trabajo**

<b>Intervalo de trabajo</b>	
<b>Preparación de estándares</b>	Se realiza diferentes mediciones de las concentraciones 0 a 100 mg/L
<b>Tratamiento estadístico</b>	Análisis del Coeficiente de correlación “r” lineal
<b>Criterios de evaluación</b>	Si el coeficiente de correlación es mayor o igual a 0.9996 se acepta el experimento.

El cuadro 4.1 nos indica las condiciones adecuadas para el desarrollo de la determinación del intervalo de trabajo y la evaluación para emitir un criterio.

**Tabla 4.4 Rango de Trabajo**

**COEFICIENTE DE CORRELACIÓN DATOS**

<b>N</b>	<b>concentración</b>	<b>lectura 1</b>	<b>lectura 2</b>	<b>lectura 3</b>	<b>promedio</b>
<b>1</b>					
<b>2</b>					
<b>3</b>					
<b>4</b>					
<b>5</b>					
<b>6</b>					
<b>7</b>					
<b>8</b>					
<b>R</b>					

La tabla 4.4 de rango de trabajo se establece de acuerdo al coeficiente de correlación se indica la cantidad de medidas adecuadas para tener los parámetros dentro de lo establecido.

#### 4.2.3. Límite de detección y cuantificación

Para determinar el límite de detección y cuantificación se considero las siguientes mediciones como:

Mediciones en blancos, se trabajo realizando 10 mediciones mínimo por duplicado. Se utilizo las tablas 4.1, 4.2 y 4.3 realizando las pruebas estadísticas correspondientes y calculando según las ecuaciones.

$$L_D = y_B + 3 * s_B \quad (6.4)$$

$$L_C = y_B + 10 * s_B \quad (6.5)$$

Tomar los datos del estudio de intervalo lineal. Con la covarianza residual y el intercepto (intersección) se aplica las siguientes ecuaciones:

$$L_D = a + 3 * S_{y/x} \quad (6.6)$$

$$L_C = a + 10 * S_{y/x} \quad (6.7)$$

Donde:  $a$ = el termino independiente de la recta de regresión

$S_{y/x}$ = varianza residual

*Para estos puntos se realizara una evaluación y comparación, para determinar el mejor limite de detección y cuantificación optando por el estudio de intervalo lineal.*

#### 4.2.4. Intervalo Lineal

Dentro del intervalo de trabajo puede existir un intervalo de respuesta lineal y dentro del intervalo lineal, la señal de respuesta tendrá una relación con la concentración del analito o del valor de la propiedad relacionada. La extensión de este intervalo puede establecer la evaluación del intervalo de trabajo.

Nótese, que los cálculos de regresión, son insuficientes para establecer la linealidad. Para hacer esto, puede ser suficiente una inspección visual de la línea y de los residuales.

**Comprobamos la linealidad utilizando las siguientes ecuaciones.**

- Establecer un modelo lineal

$$y = bx + a \dots \dots (*)$$

- Calcular la pendiente “b” y el intercepto “a”

$$b = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \quad (6.8)$$

$$a = \frac{\sum x_i^2 \sum y_i - \sum x_i \sum x_i y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \quad (6.9)$$

- Calcular el coeficiente de correlación lineal

$$r = \frac{\sigma_{xy}}{\sigma_x \sigma_y}$$

$$r = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{\sqrt{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \sqrt{n \sum y_i^2 - (\sum y_i)^2}} \quad (6.10)$$

- Calcular la covarianza

$$\sigma_{xy} = \frac{(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{N} \quad (6.11)$$

- Calcular la varianza residual o error de la estimación

$$s_{y/x} = \frac{(a + bx_i) - y_i^2}{n - 2} \quad (6.12)$$

- Analizar la gráfica

**Tabla 4. 5 Intervalo lineal**

INTERVALO LINEAL			
Concentración mg/L			
n	Teórica	Intensidad promedio	
1			
2			Intercepto
3			Pendiente
4			coef. Correl.
5			
6			
<b>CÁLCULO DE LOS LIMITES DE DETECCIÓN Y CUANTIFICACIÓN</b>			
CÁLCULO DE LA VARIANZA RESIDUAL O ERROR TIPICO XY			
		Syx=	%CV
		LD =	cálculo de los límites de detección y de cuantificación por regresión lineal
		LC =	

Para esta tabla se considera los valores promedio de las concentraciones o intensidad y los valores teóricos el cual nos permite determinar la linealidad obteniendo el coeficiente de correlación y la varianza residual nos permitió evaluar el resultado como permisible. Además del cálculo de los límites de detección y cuantificación.

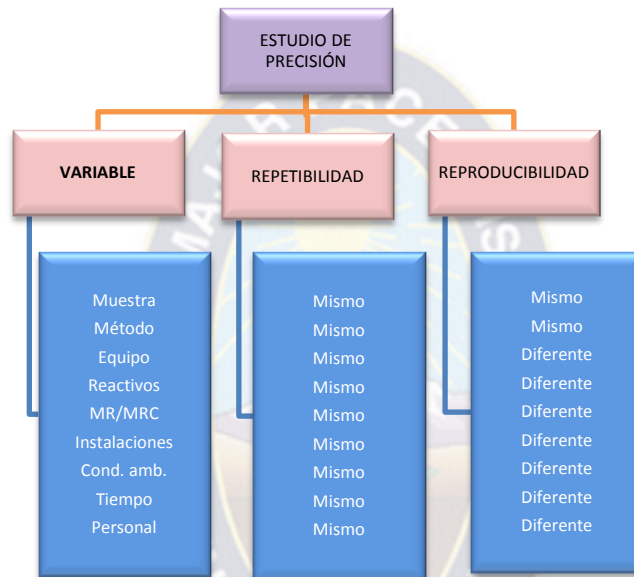
#### 4.2.5. Condiciones y cálculo de repetibilidad

Es necesario dar un panorama general de las condiciones y cálculo de repetibilidad pero también la reproducibilidad debido a que es parte de la validación y están ligados, estos parámetros de evaluación son utilizados para la validación, pero solo la repetibilidad para la estimación de la incertidumbre.

#### 4.2.5.1. Condiciones de repetibilidad.

Las condiciones que se presentan a continuación son de repetibilidad y reproducibilidad son parte de las medidas realizadas en la determinación de la precisión.

**Cuadro 4. 2 Condiciones de trabajo de la repetibilidad y reproducibilidad**



- Se realizó mediciones dentro del intervalo lineal y el rango de trabajo en distintas concentraciones.
- Se realizó mediciones del analito en condiciones de repetibilidad y precisión intermedia que indica la dispersión entre ensayistas.
- Se realizó entre 6 a 10 mediciones por duplicado para cada nivel de concentración.
- Se evaluó los resultados (si pertenecen a la misma población estadística).

#### 4.2.5.2. Cálculo de la repetibilidad reproducibilidad y precisión intermedia

Existen varias formas de cálculo para obtener la repetibilidad y la reproducibilidad, pero el método que se presenta a continuación nos permite cuantificar la diferencia

para cada prueba y nivel. Cabe recalcar que de estas la única que se utiliza para la estimación es la repetibilidad.

- a. Calcular los promedios de cada nivel y la desviación estándar.

$$y = \sum_{i=1}^p y_i \quad (6.13)$$

$$S_{ij}^2 = \sum_{i=1}^p s \quad (6.14)$$

- b. Calcular la repetibilidad

$$S_r^2 = \frac{\sum_{i=1}^p n_{ij} - 1 * S_{ij}^2}{\sum_{i=1}^p n_{ij}} \quad (6.15)$$

Dada la complejidad de las ecuaciones se puede emplear un método abreviado en la que se calculan valores intermedios que permiten un cálculo sencillo de repetibilidad y reproducibilidad.

$$T_1 = \sum_{i=1}^p n_{ij} * y_i \quad 6.16 ;$$

$$T_2 = \sum_{i=1}^p n_{ij} * (y_i)^2 \quad (6.17)$$

$$T_3 = \sum_{i=1}^p n_{ij} \quad ; \quad T_4 = \sum_{i=1}^p n_{ij}^2 \quad (6.18)$$

$$T_5 = \sum_{i=1}^p n_{ij} - 1 S_{ij}^2 \quad (6.19)$$

$$S_r^2 = \frac{T_5}{T_3 - p} \quad (6.20)$$

Con estas ecuaciones los resultados se describen en la tabla para su cálculo rápido:

**Tabla 4.6 Desviaciones para la repetibilidad**

ENSAYISTA	PRUEBA p	TABLA DE DESVIACIONES							
		NIVEL 1 ( 1ppm)		T3 - p	T5	NIVEL 2 ( 2ppm)		T3 - p	T5
		Sij	Sij^2	(nij-1)	Sij^2*(nij-1)	Sij	Sij^2	(nij-1)	Sij^2*(nij-1)
1	1								
	2								
	3								
	4								
	5								
	6								

Se considera la repetibilidad para cada medida o el promedio de las intensidades para cada nivel, las ecuaciones planteadas nos permite no dejar de lado ninguna medida y encontrar la dispersión que se considera una fuente más de incertidumbre.

- c. Cálculo la dispersión entre ensayistas

$$S_L^2 = \frac{T_2 * T_3 - T_1^2}{T_3} - S_r^2 \frac{T_3(p - 1)}{T_3 - T_4} \quad (6.21)$$

- d. Cálculo la reproducibilidad

$$S_R^2 = S_r^2 + S_L^2 \quad (6.22)$$

### 4.3. Proceso de estimación de la incertidumbre

Este punto indica cómo se realizó el proceso de estimación, pero estos pasos se aplican a los dos estándares debido a que el Parámetro asociado al resultado de una medición que caracteriza la dispersión de los valores que podrían atribuirse razonablemente al mensurando.



#### **4.3.1. Especificación del mensurando**

Se escribe una declaración clara de que es lo que está siendo medido, incluyendo la relación entre el mensurando y las cantidades utilizadas, (por ejemplo, cantidades medidas, constantes, valores del patrón de calibración) de las que dependen el mensurado. Donde sea posible, incluya correcciones para efectos sistemáticos conocidos. Como se propone o indica a continuación:

- Instrumental, Materiales y reactivos
- Procedimiento. Para la preparación de la solución, curva patrón y la calibración del equipo.
- Identificar las variables de entrada y establecer el modelo matemático.

El modelo matemático o ecuación es una parte primordial para la identificación y cuantificación de fuentes de incertidumbre. Esta nos indica las variables de entrada en la determinación del componente analizado.

La Curva de calibración se evalúa por Regresión lineal expresada como  $Y = a + mb$

#### **4.3.2. Identificación de las fuentes de la incertidumbre.**

Se hace una lista de las posibles fuentes de la incertidumbre. Esta incluirá las fuentes que contribuyen con la incertidumbre de los parámetros en la relación especificada en el paso uno. Pero puede incluir otras fuentes y debe incluir las fuentes que resultan de la hipótesis química.

Proviene de diversos factores involucrados en la medición.

- Resultado de calibraciones
- Incertidumbre de material de referencia.
- Repetición de las lecturas
- Incertidumbre asociada a la resolución del equipo.

Utilizando el diagrama de causa y efecto obtenemos mayor información de los puntos críticos donde se pueda presentar las incertidumbres.

Realizar el análisis de las causas que afectan a la determinación de incertidumbre nos facilita observar e identificar las probables fallas y plantear tareas para optar una mejor observación.

#### **4.3.3. Cuantificar los componentes de la Incertidumbre**

Se trata de medir o estimar el tamaño de los componentes de la incertidumbre asociados con cada fuente potencial de la incertidumbre identificada. Los métodos principales para la cuantificación de las fuentes de incertidumbre son:

TIPO A: Distribución de incertidumbre basada en el análisis estadístico de una serie de medidas. Es la cuantificación de “n” observaciones de una de las magnitudes de entrada, bajo las mismas condiciones de entrada. Los métodos de obtención más utilizados son: análisis de varianza (ANOVA); mínimos cuadrados y el método general.

TIPO B: Distribución con base en experiencia o información externa. En la evaluación de la incertidumbre se utiliza las distribuciones de probabilidad como trapezoide, rectangular y triangular, los casos que se presentan pueden ser los siguientes.

##### **a. Incertidumbre de calibración**

La incertidumbre debido a la repetibilidad, excentricidad, linealidad fueron determinadas por el IBMETRO u otra institución acreditada para emitir el certificado de calibración la cual esta expresada como incertidumbre expandida, se debe normalizar dividiendo entre el factor de cobertura:

$$u_{cal} = \frac{u_{cert}}{k} \quad (6.23)$$

Cuando el material no fue calibrado, la incertidumbre se podrá calcular a partir del intervalo de exactitud que especifica el fabricante en forma de un rango +/- es general para similares equipos del mismo fabricante y se indica en cada matraz o pipeta. Esta incertidumbre asociada a la calibración del equipo debe normalizarse, considerando una distribución triangular.

$$u_{cal} = \frac{a_{\pm}}{6} \quad (6.24)$$

**b. Incertidumbre por resolución**

Se tomó a partir del último dígito significativo de la balanza o del equipo utilizado y se calcula por:

$$u_{resol} = \frac{resol}{2 \sqrt{3}} \quad (6.25)$$

**c. Incertidumbre por repetibilidad de medición**

La medición es afectada por una incertidumbre igual a la desviación estándar de la medición de la misma. La incertidumbre debido a la repetibilidad se calculó:

$$u_{rep} = S \quad (6.26)$$

Se consideró la Repetibilidad promedio de acuerdo al número de datos utilizados para la medida

$$u_{rep} = \frac{S}{n} \quad (6.27)$$

**d. Incertidumbre por variación de temperatura**

La incertidumbre asociada por la variación de la temperatura, estandarizada asumiendo una distribución rectangular, se calcula por la ecuación:

$$u_T = \frac{\Delta T * \gamma}{\sqrt{3}} \quad (6.28)$$

Donde:

$\Delta T$  Variación de la temperatura en el laboratorio

$\gamma$  Coeficiente de expansión

$u_T$  Incertidumbre estándar de medición de un volumen por variación de la temperatura.

### e. Incertidumbre por la curva de calibración

Debido a que una de las mayores fuentes de incertidumbre es la curva de calibración del equipo y su respectiva regresión, se consideró el cálculo de la incertidumbre al ajuste por mínimos cuadrados del sistema, la cual se efectuó a cada punto de la curva de calibración.

$$u_{cc} = \frac{S}{m} \left[ \frac{1}{n} + \frac{1}{p} + \frac{y_0 - y^2}{S_{xx}} \right] \quad (6.27)$$

$m$  = es la pendiente de la recta,

$p$  = número de replicas de la muestra en estudio,

$n$  = número de disoluciones empleados en la curva de calibración,

$y_0 = C_0$  = concentración del analito leída por el equipo,

$y = C$  = promedio de los patrones de calibración

$$S = \frac{\sum_{j=1}^n [I - (b + mC_j)]^2}{n-2} \quad (6.28)$$

donde  $I$  es la lectura de las intensidades;  $b$  intercepto de la curva de calibración  
 $C_j$  concentración para obtener la curva de calibración

$$S_{xx} = \sum_{j=1}^n (C_j - C)^2 \quad (6.29)$$

*Nota. No existe una secuencia específica de los componentes de la incertidumbre, el análisis de la metodología o proceso es parte fundamental para la recopilación de dichos componentes.*

Todos los incisos propuestas nos ayudan a identificar las fuentes de incertidumbre donde se hizo un listado de las más importantes o aquellas que son de gran incidencia para estimar la incertidumbre, cabe recalcar que cada procedimiento puede presentar alguna variación según las fuentes ambientales o errores aleatorios.

Se construye una tabla específica para el ensayo determinación de potasio en muestra de agua natural según las fuentes identificadas.

**Tabla 4. 7 Cuantificación de las fuentes de incertidumbre de volumen**

Cuantificación de los componentes de incertidumbre para la curva de calibración									
	Alicuota	[c] mg/L	CAUSA	TIPO	Instrumento	Capacida d (mL)	FACTOR (K)	U cert	Incertidumbre
V O L U M E N	0	0	Calibración	tipo B, triangula	matraz				
			Repetibilida	tipo A					
	0,02	2	Calibración	tipo B, triangula	matraz				
			Repetibilida	tipo A					
	0,04	4	Calibración	tipo B, triangula	micro pipeta				
			Repetibilida	tipo A					
	0,06	6	Calibración	tipo B, triangula	matraz				
			Repetibilida	tipo A					
	0,08	8	Calibración	tipo B, triangula	micro pipeta				
			Repetibilida	tipo A					
	0,1	10	Calibración	tipo B, triangula	matraz				
			Repetibilida	tipo A					

#### 4.3.4. Cálculo de la Incertidumbre combinada

Para determinar la incertidumbre combinada se tomó en cuenta la ecuación matemática y las variables de entrada, para realizar una propagación correspondiente.

Ya que la incertidumbre es la raíz de la suma cuadrática de las incertidumbres individuales, se tendrá como resultado la ecuación:

$$u_x^2 = \frac{u_{x1}^2}{x_1^2} + \frac{u_{x2}^2}{x_2^2} + \frac{u_{x3}^2}{x_3^2} \quad (6.30)$$

Donde u es la incertidumbre estándar, se genera una tabla de Excel para facilitar el cálculo según los parámetros encontrados se tiene para la medida de potasio en muestras de agua natural.

**Tabla 4. 8 Cálculo de incertidumbre de curva calibración**

INCERTIDUMBRE DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN					
C (mg/L) valor medio	$\left(\frac{u_{rep}}{C_r}\right)^2$	$\left(\frac{u_{rep}}{C_r}\right)^2$	$\left(\frac{u_{rep}}{C_r}\right)^2$	$\left(\frac{u_{rep}}{C_r}\right)^2$	$u(i) = c(i) \sqrt{u^2}$
0,02					
2,05					
4,03					

#### 4.3.5. Estimación de la incertidumbre expandida

Según la metodología desarrollada, la etapa final consiste de la multiplicación de la incertidumbre estándar combinada por el factor de cobertura (k) elegido para obtener una incertidumbre expandida. La incertidumbre expandida es requerida para suministrar un intervalo en el cual podría encontrarse una fracción grande de la distribución de valores que podrían razonablemente ser atribuidos al mensurando, es decir con una probabilidad mayor a la que se tendría si sólo se trabaja con la incertidumbre combinada.

La incertidumbre expandida  $U_y$  se cálculo como:

$$U_y = k * u_c \quad (6.31)$$

En la elección del valor de k deben ser considerados un número de aspectos:

- En el nivel de confianza requerido;
- Cualquier conocimiento de las distribuciones;

Para la mayoría de los propósitos es recomendado que k sea igual a 2. Sin embargo, el valor de k puede ser insuficiente cuando la incertidumbre combinada está basada en observaciones estadísticas con relativamente pocos grados de libertad (menor que 6). Entonces, la elección de k depende del número de grados de libertad efectivo.

#### **4.4. Reporte de la Incertidumbre y cálculo en Excel**

Para las mediciones realizadas se efectuó como medida de la incertidumbre, la incertidumbre expandida, calculada con un factor de cobertura según los métodos anteriormente.

El resultado de la medición se expresa como  $Y = y \pm U(y)$ , el cual se interpreta diciendo que la mejor estimación del mensurado Y es y, y que se espera que el intervalo que va de  $y-U(y)$  a  $y + U(y)$  abarque una fracción importante de la distribución de los valores que razonablemente pueden ser atribuidos a Y.

##### **4.4.1. Documento de incertidumbre.**

El documento de incertidumbre según la norma y los requerimientos del laboratorio se realizó una extracción de las partes más importantes de toda la metodología, considerando la estructura según las normas de documentos.<sup>17</sup>

Se consideró para los documentos, la presentación uniforme para cada tipo de documento.

- El tipo de documento

---

<sup>17</sup> Norma 19000 Documentos

- El título
- La codificación
- La página
- El número de revisión o edición
- La persona que emite
- La persona que revisa
- La persona que aprueba

El contenido del documento está regido por los puntos

- Objeto. Se describe el objetivo
- Alcance. Hasta donde llega el proceso
- Definiciones. Conceptos fundamentales
- Referencias. Documentos en los cuales se fundamenta
- Responsabilidades. Encargados
- Pre requisitos. Conocimientos básicos
- Precauciones. Cuidados y prevención en el proceso
- Desarrollo o proceso. Procedimiento
- Cálculo. Expresión de cálculo
- Registros. Documentos generados.

Parte del documento se muestra en el capítulo 6 resultados y en el anexo H.

#### **4.4.2. Cálculos utilizando Excel**

Se utilizaron todas las tablas mostradas anteriormente y se aplicaron las formulas, codificaciones del programa las que nos permite realizar un cálculo rápido como por ejemplo:



## Ilustración 1. Ingreso de datos

Tabla 4.1 Datos de las concentraciones del patrón

		TABLA DATOS				FECHA			
PRUEBA	CONCENTRACIÓN DEL PATRON DE POTASIO								
	0mg/L				2mg/L				
	Nivel								
	1				2				
1	0,01								
2									

**Comentario [J1]:** Introducir los valores de las lecturas realizadas

## Ilustración 2. Cálculo de promedios

### 2 Promedios parciales de las concentraciones

PROMEDIO PARCIAL DE CONCENTRACIÓN DE POTASIO						
NIVEL						
	1	2	3	4	5	6
0,01						
0,01						

**Comentario [J2]:** Se observa el resultado de promedio de los datos introducidos en la tabla 4.1: se utiliza la formula = PROMEDIO(C8:F8)

**Comentario [J3]:** Se promedia los valores de todo el nivel con la formula =PROMEDIO(C8:F11)

### Ilustración 3 Cálculo desviación parcial

Tabla 4. 3 Desviaciones parciales de potasio

ENSAYISTA	DESVIACIÓN PARCIAL DE K <sup>+</sup>					
	NIVEL					
	1	2	3	4	5	6
1	0,05					
2						
MAXIMOS	0,05					
Cochram	2,14					

**Comentario [J4]:** Se cálculo la desviación estándar con la fórmula =DEVEST(C8:F11)

**Comentario [J5]:** Se cálculo los máximos para comparar con los valores de Corchan con la fórmula =MAX(L8:L11)

**Comentario [J6]:** Se cálculo los valores de Cochram con la fórmula =(MAX(L8:L11))/(SUMA.CUACRADOS(L12:L12))

### Ilustración 4 Cálculo de linealidad

Tabla 5. 8 Determinación de la linealidad

Concentración mg/L			LINEALIDAD		
n	Teórica	Intensidad promedio			
1	0	0,02			
2	2	2,05	Intercepto	b=	0,105654762
3	4	4,03	Pendiente	m=	0,964285714
4	6	5,94	coef. Correl.	r=	0,999760
5	8	7,88			

**Comentario [J7]:** LAS FORMULAS SON:  
 b = INTERSECCION.EJE(C10:C16;B10:B16)  
 m = PENDIENTE(C10:C16;B10:B16)  
 r = COEF.DE.CORREL(C10:C16;B10:B16)

### Ilustración 5

Tabla 5.9 Límites de detección y cuantificación

CÁLCULO DE LOS LÍMITES DE DETECCIÓN Y CUANTIFICACIÓN EN (mg/L) K				
CÁLCULO DE LA VARIANZA RESIDUAL O ERROR TÍPICO XY				
	Syx=	0,088	% CV	8,8478
	LD =	0,265		
	LC =	0,885		

Comentario [J8]: LAS FORMULAS SON:

SON:

$$S_{yx} = \text{ERROR.TÍPICO.XY}(C10:C16;B10:B16)$$

$$\%CV = S_{yx} * 100$$

$$LD = b + 3 * S_{yx}$$

$$LC = b + 10 * S_{yx}$$

### Ilustración 6. Determinación de la repetibilidad

Tabla 5.11. Desviaciones estándar, variabilidad

	B	C	D	E	F	G
20					TABLA DE DESVIACIONES	
21	PRUEBA	NIVEL 1 ( 1mg/L)				
22				T3 - p	T5	
23	p	Sij	Sij^2	(nij-1)	Sij^2*(nij-1)	Sij
24	1	0,050	0,003	3,0	0,008	0,000
25	2	0,000	0,000	3,0	0,000	0,050
26	3	0,050	0,003	3,0	0,008	0,050
27	4	0,000	0,000	3,0	0,000	0,058
28	5	0,000	0,000	3,0	0,000	0,100
29	6	0,050	0,003	3,0	0,008	0,058
30	7	0,000	0,000	3,0	0,000	0,000
31	8	0,000	0,000	3,0	0,000	0,100
32	9	0,000	0,000	3,0	0,000	0,000
33	10	0,050	0,003	3,0	0,008	0,000
34	11	0,058	0,003	3,0	0,010	0,000
35	12	0,000	0,000	3,0	0,000	0,000
36		sumatoria		36,0	R:=SUMA(E24:E35)	
37				Sr^2		
38		repetibilidad		Sr	0,03333	

Comentario [J9]: LAS FORMULAS SON:

SON:

$$S_{ij} = \text{DEVESTA}(C8:C14)$$

$$S_{ij}^2 = S_{ij} * S_{ij}$$

$$n_{ij} - 1 = \text{CONTAR}(C8:C10) - 1$$

$$T5 = S_{ij}^2 * (n_{ij} - 1)$$

$$S_r = S_{ij}^2 * (n_{ij} - 1) / n_{ij} - 1$$

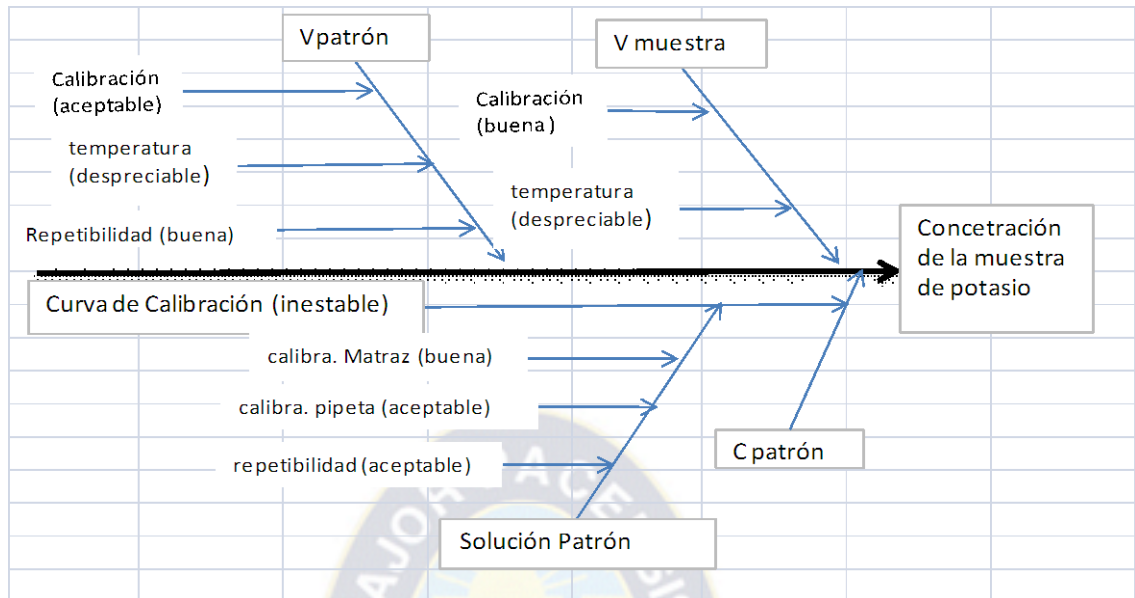
## **5. Resultados y discusiones**

Los resultados para la estimación de incertidumbre de la determinación de potasio en muestras de agua natural, se utilizó parte de los parámetros de la validación como: rango de trabajo, linealidad, límites de detección y de cuantificación, y repetibilidad para verificar y comprobar que el trabajo está dentro de los parámetros aceptables. Se consideró la repetibilidad como una fuente de incertidumbre para los cálculos posteriores.

Con el propósito de obtener mejores resultados se efectuó pruebas de comparación entre dos patrones de trabajo para una misma muestra. Se considera un patrón primario con certificación y el patrón secundario (Sal Cloruro de potasio p.a.). A los cuales se efectuó el mismo procedimiento de la metodología pero se muestra en el punto 5.3. el resultado de la estimación de ambos estándares.

### **5.1. Identificación de fuentes de incertidumbre del Método determinación de Potasio en aguas naturales por espectrometría de emisión (patrón primario).**

Para la identificación de las fuentes de incertidumbre se hizo referencia al diagrama de Isikawa o el diagrama de Causa-efecto, que posibilitó la identificación de las inestabilidades, problemas y errores que se presentaron en la determinación de potasio en las muestras de agua natural.



- Diagrama causa efecto del procedimiento en la determinación de Potasio en muestras de agua natural con el patrón certificado, las variables encontradas para esta gráfica fueron: el volumen del patrón, concentración del patrón y el volumen de la muestra. De estos se consideró la curva de calibración como una de las fuentes de incertidumbre más notable. Se analizó los diferentes materiales utilizados y sus incertidumbres que aportan a la estimación en general, no se consideró la temperatura por que las soluciones fueron preparadas a la misma temperatura. Se tomó en cuenta la repetibilidad de las lecturas como una fuente más de incertidumbre por la variación que presenta en cada medición. Una vez identificado las fuentes de incertidumbre se procedió a la estimación de cada parámetro

## 5.2. Determinamos los parámetros de validación como el rango de trabajo, linealidad, límite de cuantificación, límite de detección y repetibilidad

Se presenta parámetros de la validación de la metodología, que nos facilitaron obtener los requerimientos de la incertidumbre. El objetivo para determinar los parámetros

primordiales de una validación es establecer un método y confirmar su desempeño por medio de tratamientos estadísticos y apreciaciones cuantitativas por parte del laboratorio. Además proporciona criterios para el rechazo o re análisis de lecturas de intensidad obtenidos por las diferentes mediciones.

### **5.2.1. Rango de trabajo.**

El rango de trabajo es una evaluación para determinar las medidas más precisas del instrumento (flamómetro digital Gallenkamp)<sup>18</sup>, estudiando las especificaciones del instrumento se encuentra que el rango de medidas es de cero a cien partes por millón (mg/L). Se realizó varias mediciones a diferentes concentraciones del patrón, para establecer el rango de trabajo y la cantidad de parámetros de concentración, se utilizó la determinación del coeficiente de correlación que indica como aceptable la medida, si presenta una correlación de  $r \geq 0.9996$ .

Las condiciones para el rango de trabajo se encuentran en el cuadro 4.1 en el capítulo de la metodología, donde una de las finalidades para realizar varias pruebas a diferentes concentraciones es para determinar el rango de trabajo del quipo con el cual realizaremos la lectura al analito de potasio y conocer las condiciones en las que se encuentra el flamomentro por lo cual se hizo lecturas a altas concentraciones.

---

<sup>18</sup> Anexo i, fotografía 2

**Primera prueba:**

**Tabla 5. 1 Rango de trabajo 0 a 100  $mgL^{-1} K^+$**

N°	RANGO DE TRABAJO			Lec. Prom
	concentración	lectura 1	lectura 2	
1	0	0	0	0
2	2	1,9	1,9	1,90
3	5	4,9	4,9	4,90
4	10	9,6	9,6	9,57
5	15	13,8	13,8	13,80
6	20	18,6	18,6	18,60
7	25	22,6	22,6	22,60
8	30	26,2	26,3	26,27
9	50	41	41	41,03
10	80	56,9	57,3	57,07
11	100	67,3	67	67,13
$\Sigma$	337			262,87
	<b>Coefficiente de correlación r</b>		<b>0,993229872</b>	

Se consideró el rango de 0 a 100  $mgL^{-1} K^+$  la tabla 5.1 indica que el coeficiente de correlación no es aceptable por los que se efectuó otras pruebas a menor concentración.

**Segunda prueba:**

**Tabla 5. 2 Rango de trabajo de 0 a 30  $mgL^{-1} K^+$**

COEFICIENTE DE CORRELACIÓN 8 DATOS					
N°	concentración	lectura 1	lectura 2	lectura 3	promedio
1	0	0	0	0	0,00
2	2	1,9	1,9	1,9	1,90
3	5	4,9	4,9	4,9	4,90
4	10	9,6	9,6	9,5	9,57
5	15	13,8	13,8	13,8	13,80
6	20	18,6	18,6	18,6	18,60
7	25	22,6	22,6	22,6	22,60
8	30	26,2	26,3	26,3	26,27
Coeficiente de correlación r			0,99919604		

La prueba nos indica que el coeficiente de correlación es permisible, pero no es suficiente para garantizar las medidas en el instrumento.

**Tercera prueba:**

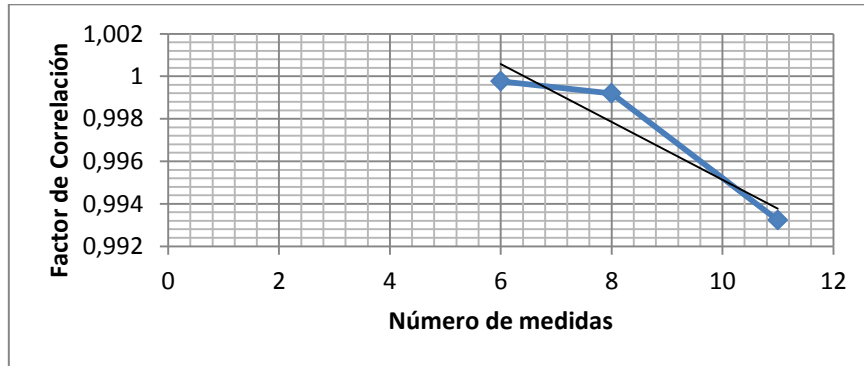
**Tabla 5. 3 Rango de trabajo de 0 a 20  $mgL^{-1} K^+$**

RANGO DE TRABAJO					
COEFICIENTE DE CORRELACIÓN 6 DATOS					
N°	concentración	lectura 1	lectura 2	lectura 3	promedio
1	0	0	0	0	0,00
2	2	1,9	1,9	1,9	1,90
3	5	4,9	4,9	4,9	4,90
4	10	9,6	9,6	9,5	9,57
5	15	13,8	13,8	13,8	13,80
6	20	18,6	18,6	18,6	18,60
Coeficiente de correlación r			0,99976899		

Se estableció un rango de trabajo aceptable, según el coeficiente de correlación, pero se presentó inestabilidad en la señal del instrumento a altas concentraciones, considerando de esta manera evaluar el rango lineal, debido a la inestabilidad en las concentraciones mayores a 10  $mgL^{-1} K^+$  se considera para el rango lineal un rango de cero a diez partes por millón ( $mgL^{-1} K^+$ ).



**Gráfica 1 Comparación entre el factor de correlación y la cantidad de medidas realizadas en las distintas pruebas**



La gráfica indica un proceder irregular del instrumento de medida, el comportamiento esperado en este caso es una línea constante donde los valores aceptables del coeficiente de correlación se encuentran en un rango 0,9996 a 1, para cualquier medida. Realizando la evaluación correspondiente encontramos que existe inestabilidad a concentraciones altas y debemos considerar como una fuente de incertidumbre a él rango establecido.

### **5.2.2. Límite de cuantificación y detección**

Se realizó dos pruebas para calcular los límites más coherentes, la primera mediante la lectura de blancos y la segunda aplicando la regresión lineal las ecuaciones para el cálculo se encuentra en la metodología

**Límite de detección.** Es la cantidad más pequeña de analito que puede ser detectada con confianza, pero no cuantificada.

**Límite de cuantificación.** Es la mínima cantidad de analito que puede ser cuantificada con un alto nivel de confianza.

**Cuadro 5. 1 Condiciones del límite de detección y cuantificación**

<b>Límite de detección y cuantificación</b>	
Calibración general del equipo	Calibrar con los patrones de 0 a $10 \text{ mgL}^{-1} \text{ K}^+$
Analizar una serie de blancos de la muestra	Se realiza 6 pruebas para la determinación y 3 lecturas
Tratamiento estadístico de los datos	Calcular la media aritmética de los datos ( $\bar{x}$ ) Calcular la desviación estándar (s)
Valor del límite de detección LD y el límite de cuantificación LC	$LD = \bar{S}_b + 3S$ $LC = \bar{S}_b + 10S$
Criterio de evaluación	El porcentaje del coeficiente de variación. No mayor al 10%  TEST DE COCHRAN'S. Si los resultados calculados son menor a los establecidos en la tabla (anexo B) es aceptable.

El cuadro indica el procedimiento para la determinación de los límites de detección y cuantificación mediante la lectura de la intensidad de blancos.

**Tabla 5. 4 Cálculo de los límites prueba de blancos**

N	Intensidad (mg/L) potasio			PROMEDIO PARCIAL	EVALUACIÓN			
	1	2	3		desvest parcial (s)	%CV	técnica numérica	
1	0,1	0,0	0,0	0,0222	0,0441	198,43135	TEST DE Ccochram 0,563	
2	0,1	0,0	0,0					
3	0,0	0,0	0,0					
4	0,0	0,0	0,0	0,0333	0,0500	150	Ctabul 0,877	
5	0,0	0,1	0,1					
6	0,0	0,1	0,0					
PROMEDIO TOTAL				<b>0,0278</b>	<b>0,0461</b>	165,9199		
<b>Calculados a partir de mediciones de blanco (mg/L)K</b>								
							LD	0,166
							LC	0,489

En la tabla se observa el número de lecturas por triplicado, obteniendo el promedio total de la medición y la desviación estándar, el cual nos permite realizar el cálculo del coeficiente de variación y realizar la evaluación de los datos.

El límite de cuantificación y detección determinado en base a los blancos y calculado con las ecuaciones en el cuadro 5.2, no indica la realidad de la medida para este método de determinación de potasio. Analizando el resultado %CV que no se encuentra dentro de los valores permisibles establecidos en el cuadro 5.2, por lo que es pertinente trabajar con la linealidad como se indica a continuación.

### 5.2.3. Linealidad.

A partir de este punto aplicamos la metodología, el uso de las tablas que se encuentra en el capítulo 4

La linealidad es una forma para determinar la fiabilidad de los datos, se realiza la evaluación por el método de regresión lineal y calculando el %CV.

**Cuadro 5. 2 Condiciones para el intervalo de linealidad**

<b>Intervalo de Linealidad</b>	
Preparación de los estándares	0,2,4,6,8,10 $mgL^{-1} K^+$
Intensidad de trabajo	mediciones repetidas por cada estándar
Tratamiento estadístico de los datos	Análisis del coeficiente de correlación  Determinación de los límites de detección y cuantificación utilizando las ecuaciones 6.6. y 6.7
Evaluación del criterio de aceptación	%CV debe ser menor al 10%  El coeficiente de correlación r debe ser mayor o igual a 0,9996 se acepta el experimento.

Procedimiento para la determinación de la linealidad y posteriormente se muestra los datos recopilados durante las distintas pruebas.

**Tabla 5. 5 Datos de lectura de concentraciones**

TABLA DE DATOS		Fecha															
ENSAYISTA	PRUEBA	concentración del patrón								concentración del patrón							
		0 mg/L				2mg/L				4mg/L				6mg/L			
		NIVEL								NIVEL							
		1				2				3				4			
1	1	0,0	0,1	0,0	0,0	1,9	1,9	1,9	1,9	3,9	3,9	3,9	4,0	5,7	5,8	5,7	5,8
	2	0,0	0,0	0,0	0,0	2,0	2,0	2,0	2,1	4,0	4,0	4,0	4,0	6,0	5,9	6,0	6,0
	3	0,1	0,0	0,0	0,0	2,0	2,1	2,0	2,0	4,0	4,1	4,1	4,1	6,1	6,0	6,0	6,0
	4	0,0	0,0	0,0	0,0	2,1	2,0	2,1	2,0	4,0	4,0	4,0	4,0	6,0	6,1	6,0	6,1
	5	0,0	0,0	0,0	0,0	2,1	1,9	2,1	2,1	4,0	4,0	4,0	4,0	6,0	6,0	6,0	6,0
	6	0,0	0,0	0,0	0,1	2,1	2,0	2,1	2,0	4,1	4,1	4,1	4,0	5,9	6,0	6,1	6,0
2	7	0,0	0,0	0,0	0,0	2,0	2,0	2,0	2,0	4,0	4,0	4,0	4,1	6,2	6,0	6,0	6,0
	8	0,1	0,1	0,1	0,1	1,8	2,0	2,0	2,0	4,0	4,0	4,0	4,0	6,1	6,0	6,0	6,1
	9	0,0	0,0	0,0	0,0	2,0	2,0	2,0	2,0	4,2	4,1	4,1	4,1	5,9	5,8	6,0	5,8
	10	0,0	0,0	0,0	0,1	2,1	2,1	2,1	2,1	4,3	4,1	4,0	4,0	6,2	6,2	6,1	6,2
	11	0,0	0,1	0,1	0,0	2,1	2,1	2,1	2,1	3,9	3,9	3,9	3,9	5,7	5,7	5,7	5,7
	12	0,0	0,0	0,0	0,0	2,0	2,0	2,0	2,0	4,0	4,0	4,0	4,0	6,0	6,0	6,0	6,1

Se introducen los datos de las concentraciones 0, 2, 4, 6, 8 y 10  $mgL^{-1} K^+$ , y se los clasifica por niveles, en la Tabla 5.5, la recopilación de datos se encuentra mucho más detallada en el anexo C.

**Tabla 5. 6 Promedios parciales de las lecturas de concentraciones**

T-B	PROMEDIO PARCIAL					
	NIVEL					
p	1	2	3	4	5	6
1	0,03	1,90	3,93	5,75	7,60	9,50
2	0,00	2,03	4,00	5,98	8,05	9,30
3	0,03	2,03	4,08	6,03	8,18	9,33
4	0,00	2,05	4,00	6,05	8,13	9,25
5	0,00	2,05	4,00	6,00	7,98	9,83
6	0,03	2,05	4,08	6,00	8,10	9,48
7	0,00	2,00	4,03	6,05	8,00	9,88
8	0,10	1,95	4,00	6,05	7,88	9,68
9	0,00	2,00	4,13	5,88	7,95	9,58
10	0,03	2,10	4,10	6,18	8,05	9,53
11	0,05	2,10	3,90	5,70	7,50	9,53
12	0,00	2,00	4,00	6,03	8,03	9,93
Promedio T	0,02	2,05	4,03	5,94	7,88	9,64

**Tabla 5. 7 Desviaciones parciales de las concentraciones**

TABLA C	p	DESVIACIÓN PARCIAL					
		NIVEL					
		1	2	3	4	5	6
1	1	0,05	0,00	0,05	0,06	0,08	0,08
	2	0,00	0,05	0,00	0,05	0,06	0,00
	3	0,05	0,05	0,05	0,05	0,13	0,05
	4	0,00	0,06	0,00	0,06	0,05	0,06
	5	0,00	0,10	0,00	0,00	0,05	0,10
	6	0,05	0,06	0,05	0,08	0,08	0,05
2	7	0,00	0,00	0,05	0,10	0,00	0,05
	8	0,00	0,10	0,00	0,06	0,05	0,10
	9	0,00	0,00	0,05	0,10	0,06	0,05
	10	0,05	0,00	0,14	0,05	0,06	0,10
	11	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,10
	12	0,00	0,00	0,00	0,05	0,05	0,10
desviación total		0,04	0,07	0,08	0,14	0,21	0,23
<b>MÁXIMOS</b>		0,06	0,10	0,14	0,10	0,13	0,10
<b>Ccochram</b>		0,44	1,97	0,76	0,40	0,33	0,12

Las tablas muestran los resultados de los valores promedio y las desviaciones de todos los niveles, se evalúa por separado para identificar algún dato anómalo.

**Tabla 5. 8 Determinación de la linealidad**

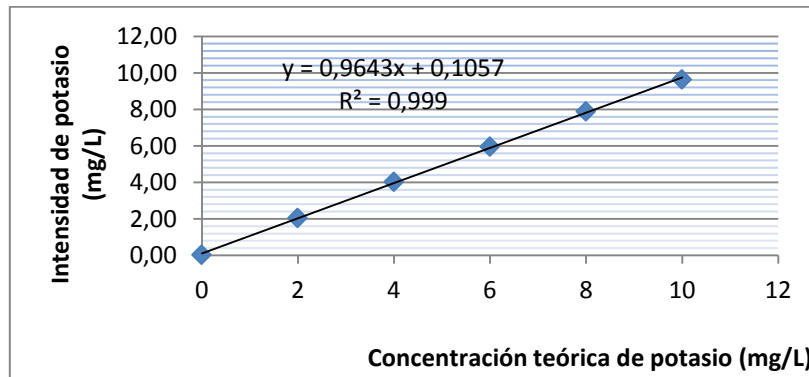
Concentración mg/L			LINEALIDAD		
n	Teórica	Intensidad promedio			
1	0	0,02			
2	2	2,05	Intercepto	<b>b=</b>	0,105654762
3	4	4,03	Pendiente	<b>m=</b>	0,964285714
4	6	5,94	coef. Correl.	<b>r=</b>	0,999760
5	8	7,88			
6	10	9,64			

**Tabla 5. 9 Límites de detección y cuantificación**

CÁLCULO DE LOS LÍMITES DE DETECCIÓN Y CUANTIFICACIÓN EN (mg/L) K					
CÁLCULO DE LA VARIANZA RESIDUAL O ERROR TÍPICO XY					
	<b>Syx=</b>	<b>0,088</b>	<b>%CV</b>	8,8478	
	<b>LD =</b>	<b>0,371</b>			
	<b>LC =</b>	<b>0,99</b>			

Se logra observar la determinación del intercepto, la pendiente, el coeficiente de correlación como también la varianza residual con el que se realiza el cálculo correspondiente para la determinación de los límites de detección y cuantificación.

**Gráfica 2 Curva de calibración para la determinación de Linealidad de K<sup>+</sup>**



Además los cuadros y la gráfica indican que existe el coeficiente de correlación óptimo y está dentro de los parámetros establecidos, indicando a la linealidad como aceptable.

#### **5.2.4. Determinación de la repetibilidad**

La repetibilidad y la reproducibilidad son medidas para determinar la precisión. Se realizó mediciones dentro del intervalo lineal en distintas concentraciones. La cantidad de datos introducidos para esta prueba es mucho más significativa que para las anteriores pruebas debido a que se calculó la reproducibilidad.

#### **Cálculo de la repetibilidad**

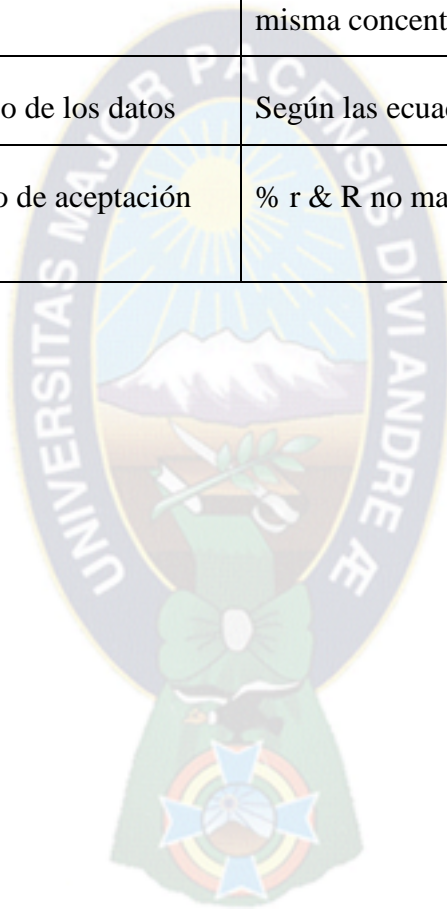
- a. Se calcularon los promedios de cada nivel y la desviación estándar en los puntos 5.2.3. y se muestra los resultados en la tabla 5.7.
- b. Se calculó la repetibilidad utilizando tabla 5.5 de datos, tabla 5.7 de desviaciones estándar y la ecuación 6.15 que se encuentran en la metodología.
- c. Se calcularon la dispersión entre ensayistas con las ecuaciones 6.21.

**La repetibilidad del instrumento** se realizó de acuerdo a las condiciones del mismo método, analista, el instrumento establecido en el cuadro 5.4



**Cuadro 5. 3 Condiciones de repetibilidad**

<b>Repetibilidad</b>	
Calibración general del equipo	Preparación de los patrones 0, 2, 4, 6, 8 y 10 $mgL^{-1} K^{+}$
Lectura de las intensidades	Se realiza 6 pruebas y cuatro lecturas para una misma concentración.
Tratamiento estadístico de los datos	Según las ecuaciones 6.15, 6.21 y 6.22
Evaluación del criterio de aceptación	% r & R no mayor al 30%



**Tabla 5. 10 Datos de la Repetibilidad**

REPETIBILIDAD Y REPRODUCIBILIDAD									
TABLA DE DATOS								Fecha	
PRUEBA	Valor real (concentración del PATRON)								
	0mg/L K				2mg/L K				
	NIVEL								
	1				2				
1	0,0	0,1	0,0	0,0	1,9	1,9	1,9	1,9	
2	0,0	0,0	0,0	0,0	2,0	2,0	2,0	2,1	
3	0,1	0,0	0,0	0,0	2,0	2,1	2,0	2,0	
4	0,0	0,0	0,0	0,0	2,1	2,0	2,1	2,0	
5	0,0	0,0	0,0	0,0	2,1	1,9	2,1	2,1	
6	0,0	0,0	0,0	0,1	2,1	2,0	2,1	2,0	
7	0,0	0,0	0,0	0,0	2,0	2,0	2,0	2,0	
8	0,1	0,1	0,1	0,1	1,8	2,0	2,0	2,0	
9	0,0	0,0	0,0	0,0	2,0	2,0	2,0	2,0	
10	0,0	0,0	0,0	0,1	2,1	2,1	2,1	2,1	
11	0,0	0,1	0,1	0,0	2,1	2,1	2,1	2,1	
12	0,0	0,0	0,0	0,0	2,0	2,0	2,0	2,0	

La tabla muestra las lecturas obtenidas de la intensidad transferida por el analito, se puede observar solo dos niveles que pertenecen a las concentraciones de 0mg/L y 2mg/L y los restantes cálculos de las diferentes pruebas se muestran en el ANEXO C.

**Tabla 5. 11 Desviaciones estándar - repetibilidad**

TABLA DE DESVIACIONES									
PRUEBA p	NIVEL 1 ( 0 mg/L)				NIVEL 2 ( 2mg/L)				
			T3 - p	T5			T3 - p	T5	
	Sij	Sij <sup>2</sup>	(nij-1)	Sij <sup>2</sup> *(nij-1)	Sij	Sij <sup>2</sup>	(nij-1)	Sij <sup>2</sup> *(nij-1)	
1	0,050	0,003	3,0	0,008	0,000	0,000	3,0	0,000	
2	0,000	0,000	3,0	0,000	0,050	0,003	3,0	0,008	
3	0,050	0,003	3,0	0,008	0,050	0,003	3,0	0,008	
4	0,000	0,000	3,0	0,000	0,058	0,003	3,0	0,010	
5	0,000	0,000	3,0	0,000	0,100	0,010	3,0	0,030	
6	0,050	0,003	3,0	0,008	0,058	0,003	3,0	0,010	
7	0,000	0,000	3,0	0,000	0,000	0,000	3,0	0,000	
8	0,000	0,000	3,0	0,000	0,100	0,010	3,0	0,030	
9	0,000	0,000	3,0	0,000	0,000	0,000	3,0	0,000	
10	0,050	0,003	3,0	0,008	0,000	0,000	3,0	0,000	
11	0,058	0,003	3,0	0,010	0,000	0,000	3,0	0,000	
12	0,000	0,000	3,0	0,000	0,000	0,000	3,0	0,000	
sumatoria			36,0	0,0400				36,0	0,0950
			Sr <sup>2</sup>	0,00111				Sr <sup>2</sup>	0,00264
repetibilidad			Sr	0,03333				Sr	0,05137

Se determinó la repetibilidad de las primeras concentraciones tomando en cuenta las ecuaciones 6.13; 6.14; y 6.15 presentadas en el acápite de metodología en el capítulo 4. Podemos observar los resultados en esta tabla marcados con rojo.

### **5.3. Estimación de la incertidumbre**

Se estimó la incertidumbre de la cantidad de potasio en agua natural utilizando el método espectrofotométrico de emisión atómica, tomando en cuenta los lineamientos de la norma y en las especificaciones o pasos secuenciales que se presenta en la metodología de estimación capítulo 4. Además se realizó el análisis de dos patrones; el patrón primario (certificado) el cual se realizó su estimación en el punto 5.3.1 ya que se realizó análisis previo, y el patrón secundario (sal KCl p.a.) para este es necesario realizar toda la metodología obviando el rango de trabajo y se desarrolló en el punto 5.3.2.

#### **5.3.1. Estimación de la incertidumbre patrón primario**

El patrón primario cuenta con una certificación donde las especificaciones se encuentran en la etiqueta del estándar, el que nos indica su incertidumbre dando garantía del nivel de confiabilidad. Para la estimación de la incertidumbre se procedió con los pasos especificados en el capítulo 4 en el punto 4.3

##### **5.3.1.1. Especificación del mensurando**

El método para la determinación de potasio en agua natural, se realizó por la medición espectrofotométrica a la llama, la cual mide la intensidad del analito en mg/L.

- **Instrumental, Materiales y reactivos para la determinación de potasio en agua natural por emisión atómica**

El Equipo utilizado para la determinación es: Flamómetro digital Gallenkamp – (Fotómetro de llama de lectura directa midiéndose la emisión a **766.5 nm**).

Los Materiales para la preparación de las soluciones son: Matraz aforado de 10ml, 25ml; Micropipeta 100ul, 1ml, 5ml;

Los reactivos necesarios son: Solución patrón de 1000mg/L

- **Procedimiento para la curva de calibración**

Preparación de la solución curva patrón y la calibración del equipo.

- Conectado el instrumento, flamómetro (15 minutos antes de comenzar a leer)
- Preparar los patrones utilizando solamente material calibrado y lavado con HCl (diluciones para la curva patrón): 0, 2, 4, 6, 8, 10 mg/L de potasio diluyendo a partir de la solución estándar 1000mg/L de potasio.
- Etiquetar con claridad los matraces con las soluciones patrón.
- Ajustar los flujos de gas (6 vueltas) y aire.
- Colocar el prisma de potasio en operación.
- Ajustar el control ZERO a 0
- Con las soluciones patrón comenzar a calibrar el equipo
- Aspirar los patrones de mayor concentración y utilizando el control fino, ajustar el valor de la intensidad al valor numérico correspondiente al estándar.
- Una vez que se han ajustado los valores de la intensidad a todas las soluciones patrón, el equipo está calibrado y listo para operarlo.

**Para la preparación y lectura de la muestra se procedió como se indica a continuación**

- Las muestras de agua natural deben de estar previamente filtradas para que no presente ninguna interferencia en la lectura.
- La muestra se toma en un matraz de 10ml o vial adecuado.
- Si la muestra presenta una concentración fuera del rango a la curva de calibración, se debe realizar una dilución.

- **Identificar las variables de entrada y establecer el modelo matemático.**

El trabajo desarrollado se efectuó con una solución certificada de una concentración de  $1000 \text{ mgL}^{-1} \text{ K}^+$ , con materiales debidamente calibrados como matraces aforados y micropipetas de diferentes capacidades. Este procedimiento es aplicable para analizar potasio en muestras de agua natural. Expresión del resultado– modelo matemático

$$C = \frac{C_P * V_P}{V_m} \quad (7.1)$$

Las variables de entrada para el modelo matemático aplicado son la concentración de la solución patrón, el volumen de la solución patrón y el volumen de la muestra.

La curva de calibración se ajusta por mínimos cuadrados y se calcula la concentración leída mediante la ecuación.

$$y = bx + a \quad (7.2)$$

Donde  $y$  es la lectura de la intensidad,  $b$  es la pendiente,  $x$  la concentración teórica y  $a$  la ordenada en el origen de la curva de calibración.

### **5.3.1.2. Identificar las fuentes de la incertidumbre.**

Para la identificación se utiliza el método o diagrama causa efecto, que se muestra en el punto 5.1.

Una vez especificado el mensurado, el método y el procedimiento de medición; se identifican las fuentes de incertidumbre se realiza un listado de los diversos factores involucrados en la medición de Potasio en agua natural como:

- Los resultados de la calibración del instrumento;
- La incertidumbre de la concentración del patrón de referencia;

- La repetibilidad de las lecturas;
- La curva de calibración;
- Variaciones de las condiciones ambientales como la temperatura.

### 5.3.1.3. Cuantificar los componentes de la Incertidumbre

Para la cuantificación de los componentes de la incertidumbre, se hizo referencia a el método de evaluación Tipo A que está basado en un análisis estadístico de una serie de mediciones, y el método de evaluación Tipo B que comprende todas las demás maneras de estimar la incertidumbre como: la distribución triangular y la distribución rectangular. Para obtener los resultados de forma simple se presenta las siguientes etapas:

#### Etapa I: Cálculo de incertidumbre y cuantificación de los componentes.

- **Material de referencia.** Se consideró la concentración de la solución certificada o solución patrón de  $1000 \text{ mgL}^{-1} \text{ K}^+$  de potasio con una incertidumbre  $\pm 1\%$ . En este caso, puesto que el certificado no presenta un nivel de confianza se considera una distribución rectangular por lo que de acuerdo al siguiente cálculo se tiene que para una solución de  $1000 \text{ mgL}^{-1} \text{ K}^+$  su variación se encuentra en un parámetro de  $10 \text{ mgL}^{-1} \text{ K}^+$  y se expresa de la siguiente manera:

$$u_{\text{estandar}} = \frac{10}{3} = 5,77 \text{ mgL}^{-1} \text{ K}^+ \quad (7.3)$$

- **Diluciones para la curva de calibración.** Las diluciones para la curva de calibración fueron los siguientes: 0, 2, 4, 6, 8, 10  $\text{mgL}^{-1} \text{ K}^+$ ; como un ejemplo para el caso del estándar de  $2 \text{ mgL}^{-1} \text{ K}^+$  se considera sus respectivos factores de incertidumbre (calibración y temperatura), los cuales se calcularon de la siguiente manera:

Temperatura. La variación de la temperatura no se considera para esta etapa, porque no se presentó diferencia para la preparación de los estándares de calibración.

**Calibración.** Para la preparación de la solución de  $2\text{mgL}^{-1}\text{K}^+$  se trabajó con un matraz de capacidad de 10ml, la toma de la alícuota se efectuó con micro pipeta de capacidad 0.1 ml, se estableció que es de tipo B de distribución triangular por las características que presenta en la certificación (anexo G), utilizando de esa forma la ecuación de incertidumbre de calibración para ambos materiales.

$$u_{cal} = \frac{u_{cert}}{k}$$

$$u_{cal.matraz} = \frac{0,01}{2} = 0,005\text{ml} \quad (7.4);$$

$$u_{cal.pipeta} = \frac{1}{2} = 0,5\text{ul} = 0,0005\text{ml} \quad (7.5)$$

Los componentes de incertidumbre se evaluaron de acuerdo a la causa y tipo de incertidumbre, son expresados en la siguiente tabla para todas las concentraciones de la curva de calibración.



**Tabla 5. 12 Cuantificación de los componentes de incertidumbre**

Cuantificación de los componentes de incertidumbre para la curva de calibración									
V O L U M E N	Alicuota	[C] mg/L	CAUSA	TIPO	Instrumento	Capacidad (mL)	FACTOR (K)	U cert	Incertidumbre
	0	0	Calibración	tipo B, triangular	matraz	10	2	0,010	0,00500
				Repetibilidad	tipo A				0,033
	0,02	2	Calibración	tipo B, triangular	matraz	10	2	0,010	0,00500
				tipo B, triangular	micro pipeta	0,1	2	0,001	0,00050
			Repetibilidad	tipo A				0,051	0,00007
	0,04	4	Calibración	tipo B, triangular	matraz	10	2	0,010	0,00500
				tipo B, triangular	micro pipeta	0,1 ml	2	0,001	0,00050
			Repetibilidad	tipo A				0,052	0,00008
	0,06	6	Calibración	tipo B, triangular	matraz	10	2	0,010	0,00500
tipo B, triangular				micro pipeta	0,1 ml	2	0,001	0,00050	
Repetibilidad			tipo A				0,062	0,00011	
0,08	8	Calibración	tipo B, triangular	matraz	10	2	0,010	0,00500	
			tipo B, triangular	micro pipeta	0,1 ml	2	0,001	0,00050	
		Repetibilidad	tipo A				0,064	0,00011	
0,1	10	Calibración	tipo B, triangular	matraz	10	2	0,010	0,00500	
			tipo B, triangular	micro pipeta	0,1 ml	2	0,001	0,00050	
		Repetibilidad	tipo A				0,074	0,00015	

- **Repetibilidad.** Se consideran según las lecturas de las concentraciones y sus respectivas duplicidades como se observa en la tabla 5.11 y el anexo C, de las cuales se extrajo el valor de la desviación y se presentó como fuente de incertidumbre en la tabla 5.12.

#### 5.3.1.4. Cálculo de la incertidumbre combinada

Utilizando las ecuaciones 6. 30 que se encuentra en la metodología se cálculo la incertidumbre combinada, el modelo matemático es tratado mediante propagación o derivadas parciales obteniendo de esa forma dicha ecuación para cada nivel como ejemplo se tiene la concentración de  $2 \text{ mgL}^{-1} K^+$  y posteriormente se tiene la tabla 5.13 mostrando los resultados de los demás niveles.

- **Cálculo de la incertidumbre para cada nivel**

Finalmente la incertidumbre para el patrón de  $2 \text{ mgL}^{-1} \text{ K}^+$ , se obtuvo de la suma de cuadrados entre la incertidumbre del volumen de aforo, el volumen de la alícuota, la concentración del estándar y la repetibilidad, como se indica en la siguiente ecuación:

$$u_{(2ppm)} = C_{2ppm} * \sqrt{\frac{u_v}{V_v}^2 + \frac{u_{al}}{V_{al}}^2 + \frac{u_{st}}{C_{st}}^2 + \frac{u_{rep}}{C_r}^2} \quad (7.6)$$

Entonces tenemos:

$$u_{(2ppm)} = 2,05 * \sqrt{\frac{0,0050}{10}^2 + \frac{0,0005}{0,02}^2 + \frac{5,77}{1000_{st}}^2 + \frac{0,0086}{2,05_{st}}^2} = 0,0526 \quad (7.7)$$

**Tabla 5. 13 Incertidumbre de la curva de calibración para cada estándar**

INCERTIDUMBRE DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN					
C (mg/L) valor medio	$\left(\frac{u_v}{V_v}\right)^2$	$\left(\frac{u_{al}}{V_{al}}\right)^2$	$\left(\frac{u_{st}}{C_{st}}\right)^2$	$\left(\frac{u_{rep}}{C_r}\right)^2$	u(i)
0,02	2,50E-07		3,33E-05	2,71E-06	1,13E-04
2,05	2,50E-07	6,25E-04	3,33E-05	1,28E-09	5,26E-02
4,03	2,50E-07	1,56E-04	3,33E-05	3,48E-10	5,55E-02
5,94	2,50E-07	6,94E-05	3,33E-05	3,19E-10	6,03E-02
7,88	2,50E-07	3,91E-05	3,33E-05	2,09E-10	6,72E-02
9,64	2,50E-07	2,50E-05	3,33E-05	2,50E-10	7,38E-02

Para el cálculo de la incertidumbre para cada estándar, se consideró variables de entrada, valores promedio y sus respectivas incertidumbres, siguiendo el mismo cálculo de la ecuación 7.6 para cada uno de los estándares.

- **Incertidumbre de la curva de calibración ( $U_{curv.cal}$ ).**

Se tiene la incertidumbre combinada en función de las incertidumbres de calibración para cada estándar y la incertidumbre del ajuste de curva, se emplea la siguiente ecuación:

$$U_{curv.cal} = \frac{u_{ajust.curv}^2}{C_0} + \frac{u_{0ppm}^2}{c_{0ppm}} + \frac{u_{2ppm}^2}{c_{2ppm}} + \frac{u_{4ppm}^2}{c_{4ppm}} + \dots \dots \dots u_{10ppm}^2 \quad (7.8)$$

$$U_{curv.cal} = \frac{u_{a.c}^2}{C_0} + \sum_{i=1}^n \frac{u_{ippm}^2}{c_{ippm}} \quad 7.9$$

a) **Ajuste de curva de calibración ( $u_{(a.c)}$ )**

Para calcular el ajuste de la curva de calibración se utilizaron las ecuaciones 6.27, 6.28 y 6.29, utilizando la tabla de la linealidad (tabla 5.8) se calculó la incertidumbre considerando la pendiente de la recta, la ordenada en el origen, la concentración promedio de las variables de entrada y la concentración del analito en estudio de la muestra.

**Tabla 5. 14 Incertidumbre de ajuste de curva**

Incertidumbre de ajuste de curva				
			Variable	Resultado
<b>I-(b+mC)</b>	<b>Sxx</b>		<b>s =</b>	0,08847774
7,55E-03	25		<b>m=</b>	0,96428571
2,49E-04	9		<b>p=</b>	5
4,69E-03	1		<b>n=</b>	8
2,74E-03	1		<b>Co=</b>	2,58
3,76E-03	9		<b>r =</b>	5
1,23E-02	25		<b>r<sub>L</sub>=</b>	0,03131324
3,13E-02	70		<b>u(a.c)</b>	1,25849495
S=	0,08847774		<b>[u(a.c)/Co]^2</b>	0,23886278

b) **Sumatoria de las incertidumbres de la curva de calibración para cada nivel** Tabla 5. 15 Valores promedio y sus incertidumbres para cada nivel.

Promedio	u
0,0188 ±	0,0001
2,0500 ±	0,0526
4,0313 ±	0,0555
5,9438 ±	0,0603
7,8813 ±	0,0672
9,6375 ±	0,0738

**Tabla 5. 16 Sumatoria de la incertidumbre expandida**

sumatoria
3,63E-05
6,59E-04
1,90E-04
1,03E-04
7,26E-05
5,86E-05
1,12E-03

Tenemos los resultados de las tablas 5.14 la incertidumbre del ajuste de la curva y tabla 5.16 la sumatoria de la incertidumbre de cada nivel, la variación que existe en cada uno de los patrones nos permitió calcular la incertidumbre de la curva de calibración, estos resultados se calculan en la ecuación (7.9) y tenemos como resultado, la incertidumbre de la curva de calibración.

$$U_{CC}^2 = 0,2388 + 0,0011 = 0,2399 \quad (7.10)$$

La tabla muestra la incertidumbre para cada estándar, se observa que existe variación para cada patrón se considero está forma de cálculo debido a que el equipo es de lectura directa y no tiene ninguna forma de verificación más que la curva de calibración y de esta forma calcular la incertidumbre de la curva de calibración.

### **Etapla II: Cálculo de la incertidumbre concentración de potasio**

La muestra de agua natural se filtró previamente para que no presente ninguna interferencia en la lectura.

- Se aforo la muestra en una matraz de 10ml
- Se registraron las lecturas como se muestra en la siguiente tabla.

**Tabla 5. 17 Datos y cálculo de la incertidumbre de muestra agua natural**

n	lectura				Co=	desv. St =	Incertidumbre	(u st./Co)^2
1	2,5	2,6	2,7	2,7	2,58	1,04E-01	3,66E-02	2,02E-04
2	2,4	2,5	2,6	2,6				

$$U_{Co} = \sqrt{\frac{u_v^2}{V_v} + U_{CC}^2 + \frac{u_{st}^2}{C_{st}} + \frac{u_{rep}^2}{C_r}} \quad (7.11)$$

$$U_{(Co)} = \sqrt{2,5e^{-7} + 2,39e^{-1} + 3,33e^{-7} + 2,05e^{-3}} = 0,49056 \quad (7.12)$$

### 5.3.1.5. Estimación de la incertidumbre expandida

$$U_{co} = 0,49056 * 2 = 0,9811 \quad (7.13)$$

#### Reporte de la incertidumbre

Tomamos en cuenta la variabilidad que se presenta en la curva de calibración para el reporte de la incertidumbre y el de la muestra.

$$Y_{co} = 2,58 \pm 0,98 \text{ mgL}^{-1} K^+ \quad (7.14)$$

Unidades de trabajo partes por millón ( $\text{mgL}^{-1} K^+$ )

### 5.3.2. Estimación de incertidumbre patrón secundario sal Cloruro de Potasio p.a.

Se consideró la sal cloruro de potasio como una alternativa de patrón secundario, según el Standard Methods, se tomó en cuenta el procedimiento para la concentración del analito, se pesó la cantidad indicada y se prepararon las soluciones patrón a diferentes concentraciones, como no se cuenta con certificación alguna, se efectuó la estimación de la concentración de este patrón utilizando las especificaciones de la metodología.

Debido a que se realizó un estudio previo con el patrón primario, se consideró el mismo rango de trabajo y las mismas concentraciones utilizadas para la linealidad. El trabajo se efectuó con el rango de trabajo de 0 a 10 mg/L.

En este punto se debería calcular solo la incertidumbre pero es necesario realizar el cálculo de la repetibilidad para seguir con la estimación, por lo que seguiremos los pasos de la metodología a partir del punto 4.2.5 utilizando la tabla 4.1 datos, para facilitar los cálculos.

Además se efectuó todos los cálculos según la metodología y se encuentran en el anexo D, los cuales se utilizaron para realizar comparaciones y sacar conclusiones en el capítulo 5.

**Tabla 5.18 lecturas de las concentraciones patrón secundario**

TABLA DE DATOS				Fecha												
PRUEBA	concentración del patrón (mg/L)K															
	0				2				4				6			
	NIVEL								NIVEL							
	1				2				3				4			
1	0,0	0,1	0,0	0,0	2,0	2,1	2,1	2,1	4,0	4,0	4,1	4,1	6,1	6,1	6,3	6,1
2	0,0	0,0	0,0	0,0	2,1	2,3	2,1	1,9	4,0	4,5	4,2	4,1	6,1	6,4	6,4	6,0
3	0,0	0,0	0,0	0,0	2,0	2,0	2,0	2,0	4,0	4,0	4,0	4,1	6,0	6,0	6,1	6,1
4	0,0	0,1	0,0	0,0	2,0	2,0	2,1	2,1	4,0	4,0	4,0	3,9	6,0	6,0	5,9	5,9

### Repetibilidad del patrón secundario

Siguiendo la metodología del trabajo tenemos la parte de repetibilidad y reproducibilidad donde se encontró varias formas de cálculo, pero se consideró las exigencias de la norma y de la DTA. Los resultados indican las variaciones que se presentaron por manipulación y por el patrón estándar.

Se calculó la repetibilidad utilizando las tablas de Excel para cada nivel, se tiene la repetibilidad del nivel uno ( $0 \text{ mgL}^{-1} \text{ K}^+$ ), el nivel dos ( $2 \text{ mgL}^{-1} \text{ K}^+$ ) y como se muestra a continuación.

**Tabla 5. 19 Desviaciones para determinar la repetibilidad**

ENSAYISTA	PRUEBA	TABLA DE DESVIACIONES							
		NIVEL 1 ( 0mg/L)		T3 - p	T5	NIVEL 2 ( 2mg/L)		T3 - p	T5
		Sij	Sij^2	(nij-1)	Sij^2*(nij-1)	Sij	Sij^2	(nij-1)	Sij^2*(nij-1)
1	1	0,050	0,003	3,0	0,008	0,050	0,003	3,0	0,008
	2	0,000	0,000	3,0	0,000	0,163	0,027	3,0	0,080
	3	0,000	0,000	3,0	0,000	0,000	0,000	3,0	0,000
	4	0,050	0,003	3,0	0,008	0,058	0,003	3,0	0,010
		sumatoria		12,0	0,0150			12,0	0,0975
				Sr^2	0,00125			Sr^2	0,00813
		repetibilidad		Sr	0,03536			Sr	0,09014

Considerando el resultado de la repetibilidad (Sr) para cuatro medidas de los niveles 1 y 2 respectivamente los resultados de las desviaciones se tomó como fuente de incertidumbre. El cálculo de los demás niveles se muestra en el anexo D.

### 5.3.2.1. Especificar el mensurando

El método para la determinación de potasio en muestras de agua natural, se realiza por la medición espectrofotométrica a la llama, la cual mide la intensidad del analito para encontrar la concentración de potasio en la muestra. Se realiza la preparación de la solución madre a partir de la sal cloruro de potasio, se prepara la solución intermedia para un volumen de 100mL y una concentración de  $1000 \text{ mgL}^{-1} \text{ K}^+$ .

- **Instrumental, Materiales y reactivos para la determinación de potasio en agua natural por emisión atómica**

El equipo utilizado para la determinación es: Flamómetro digital, balanza digital.

Los Materiales para la preparación de las soluciones son: Matraz aforado de 10ml, 25ml, 50ml, 100 ml; Micro pipeta 100ul, 1ml, 5ml;



Los Reactivos necesarios son: Sal cloruro de potasio para análisis y ácido clorhídrico para la limpieza de los materiales.

- **Procedimiento para preparar la solución madre**

Se pesa 476.7mg de la sal cloruro de potasio p.a. se afora en un matraz de 250ml con agua des ionizada.

### Modelos matemáticos

$$C_{1000ppm} = \frac{m_{KCl} * M_K * P_{KCl}}{V_{250ml} * M_{KCl}} \quad (7.3.1)$$

Donde  $m_{KCl}$  es la masa de la sal;  $M_K$  y  $M_{KCl}$  peso molecular respectivamente;  $P_{KCl}$  la pureza de la sal y  $V_{250ml}$  el volumen de aforo.

El resultado de la concentración de potasio en muestras de agua natural se determina utilizando la regresión lineal expresado por la ecuación  $y = mb + a$  como también la para determinar la concentración de la muestra.

$$c = \frac{C_P V_P}{V_m} \quad (**)$$

**Incertidumbre combinada para el patrón secundario.** Tenemos la ecuación matemática 7.3.1 y por la ley de propagación tenemos la ecuación 7.3.2 que se muestra a continuación.

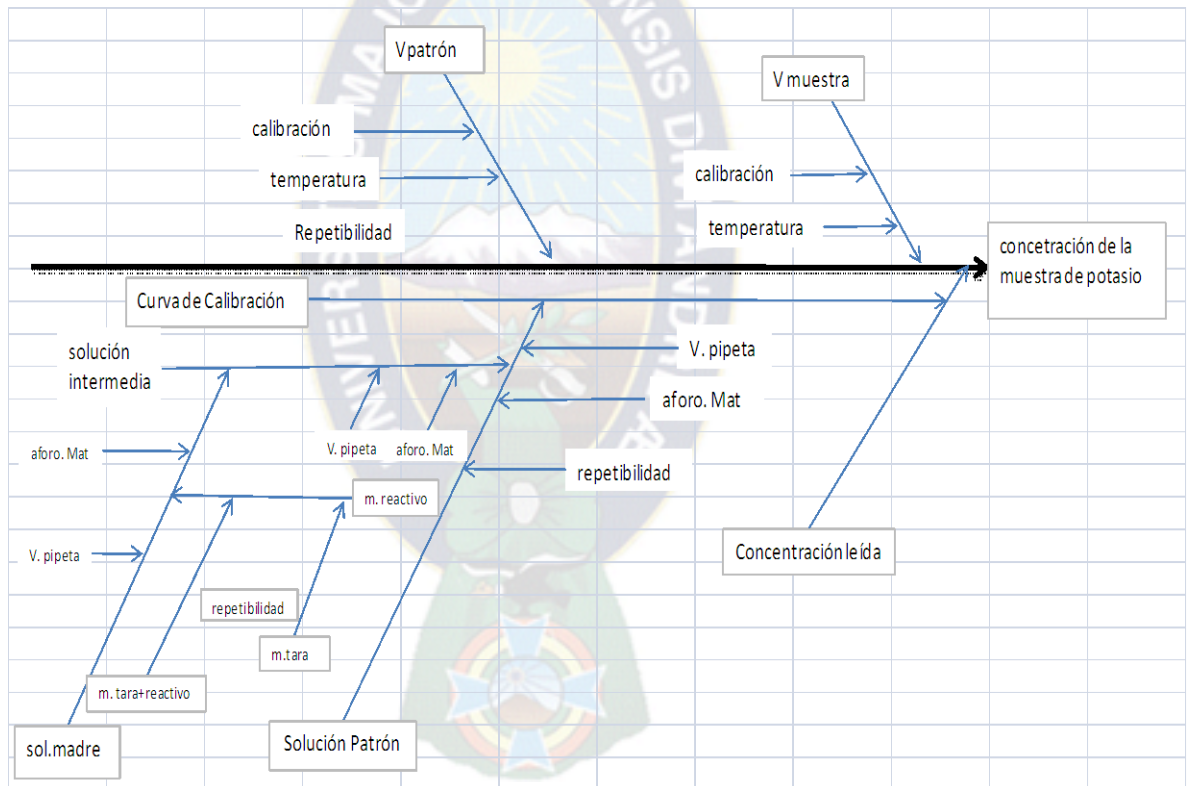
$$\frac{u_c}{c}^2 = \frac{u_m}{m_{KCl}}^2 + \frac{u_V}{V_{250}}^2 + \frac{u_K}{K}^2 + \frac{u_{KCl}}{M_{KCl}}^2 + \frac{u_{P_{KCl}}}{P_{KCl}}^2 \quad 7.3.2$$

Para encontrar la incertidumbre combinada para la concentración de la solución estándar se tomó en cuenta la siguiente ecuación.

$$u_{(c_{1000})} = C * \sqrt{\frac{u_m^2}{m_{KCl}} + \frac{u_V^2}{V_{250}} + \frac{u_K^2}{K} + \frac{u_{KCl}}{M_{KCl}} + \frac{u_{PKCl}}{P_{KCl}}} \quad (7.3.3)$$

### 5.3.2.2. Identificar las fuentes de la incertidumbre.

Para facilitar la identificación de las fuentes de incertidumbre, se utilizó el método o diagrama causa efecto y también la ecuación matemática en este caso se presentó más fuentes de incertidumbre como la pureza del reactivo y la diferencia de masas como se indica a continuación en el gráfico:



Las fuentes de incertidumbre que se presentaron según el diagrama y se analizaron son: la solución intermedia y la masa del reactivo para determinar la incertidumbre de la concentración con la que se encuentra la solución madre, el volumen de las soluciones, la concentración leída por el equipo.

### 5.3.2.3. Cuantificar los componentes de la Incertidumbre

Para la cuantificación de los componentes de la incertidumbre, en la determinación de potasio se considera el método de evaluación Tipo A que está basado en un análisis estadístico de una serie de mediciones o de distribución normal, de modo que el método de evaluación Tipo B comprende todas las demás maneras de estimar la incertidumbre como la distribución triangular y la distribución rectangular como:

#### Etapa I Cálculo de la incertidumbre y concentración del patrón secundario

- **Incertidumbre de la pureza del reactivo.** Se preparó la solución a partir de la sal cloruro de potasio con una pureza del 99.5 % a 100%, su peso molecular especificado en el recipiente de 74.56. En función a que los datos recabados, no presentan una variación específica, se considera la distribución rectangular para el cálculo de la pureza del reactivo.

Para el cálculo de la incertidumbre se consideró el tanto por uno por lo que se tiene 0.005 Este cálculo es muy significativo para toda la medición por lo cual se considera como un factor primordial en la sumatoria de incertidumbres.

$$u_{P_{KCl}} = \frac{0,005}{3} = 0,00289 \quad (7.3.4)$$

- **Incertidumbre repetibilidad de masa.** Para obtener la incertidumbre de la solución se considera la incertidumbre de repetibilidad de la masa, en función los diferentes pesajes efectuados se calculan la desviación estándar.

**Tabla 5. 202 Masa de la sal cloruro de potasio**

Masa de KCl p.a.			Promedio	Desviación
0,4765	0,4765	0,4766	0,47652	4,08248E-05
0,4765	0,4765	0,4765		

$$u_{Rept.m} = 4,0825 * 10^{-5} \quad 7.3.5$$

Nota. Para el cálculo no se tomó el promedio de los promedios se mantiene la desviación estándar como la incertidumbre de la repetibilidad.

- **Incertidumbre de Calibración de masa.** Se consideró el certificado de calibración de la balanza donde se realizó el pesaje del reactivo. La incertidumbre reportada por el IBMETRO<sup>19</sup>, en el certificado de calibración la cual esta expresada como incertidumbre expandida igual a 0,008g, se debe normalizar dividiendo por el factor de cobertura.

$$u_{cal} = \frac{0,008}{2} = 0,004g \quad (7.3.6)$$

- Incertidumbre de la resolución de la balanza que es igual a 0,0001g

$$u_{resol} = \frac{0,0001}{2 \sqrt{3}} = 2,89 * 10^{-5} \quad 7.3.7$$

- **Incertidumbre de la masa del reactivo.** Se efectúa por la siguiente ecuación

$$\begin{aligned} u_{m.react}^2 &= u_{rep.m}^2 + u_{cal.bal}^2 + u_{resol.}^2 \quad (7.3.8) \\ &= 4,082 * 10^{-5}^2 + (0,004)^2 + 2,89 * 10^{-5}^2 \\ &= 1,60 * 10^{-5}g \end{aligned}$$

- **Incertidumbre de la masa molecular del cloruro de potasio.** Se considera según la IUPAC la tolerancia de error para los elementos, se tiene de esta manera el resultado en el siguiente recuadro.

$$u_{MKCl}^2 = u_K^2 + u_{Cl}^2 \quad (7.3.9)$$

Las incertidumbres de las masas atómicas se muestran a continuación.

---

<sup>19</sup> Certificado de calibración anexo G

**Tabla 5. 21 Incertidumbre según IUPAC de KCl**

Elemento	Masa Atómica	Incertidumbre IUPAC	$u(K)^2 = (u(x_i)/\sqrt{3})^2$
K	39,0983	0,0001	3,33E-09
Cl	35,5	0,0002	1,33E-08
suma	<b>74,5983</b>		<b>1,67E-08</b>

$$u_K = \frac{0,001}{\sqrt{3}} = 5,77 * 10^{-5} \text{ }^2 = 3,333 * 10^{-9}$$

$$= 3,33 * 10^{-9} \text{ }^2 + 1,33 * 10^{-8} \text{ }^2 = 1,667 * 10^{-8}$$

- **Incertidumbre del volumen.** Se prepara un volumen de 250ml se considera el certificado de calibración del matraz aforado para calcular la variación.

Anexo G

$$u_v = \frac{0,01}{2} =$$

$$u_v = 0,005ml;$$

**Concentración del patrón secundario.** Se calcula la concentración de solución madre partiendo de la ecuación 7.3.1. y la incertidumbre respectiva.

$$C_{1000ppm} = \frac{476,52_{mg} * 39,0983_K * 0,9975_{KCl}}{0,25_l * 74,5983_{KCl}} = 996,51$$

De la ecuación 7.3.3

$$u_{(c_{1000})}$$

$$= 996,51$$

$$* \frac{1,60e^{-5}^2}{0,47652} + \frac{0,005^2}{250} + \frac{3,333e^{-9}^2}{39,0983} + \frac{1,667e^{-8}^2}{74.5983} + \frac{0,00289^2}{0.9975}$$

$$u_{(c_{1000})} = 2,906$$

Reporte de incertidumbre estándar para el patrón de referencia secundario en  $mgL^{-1} K^+$

$$Y_{co} = 996,51 \pm 2,91$$

## Etapa II. Cálculo de la incertidumbre para la curva de calibración.

Para el desarrollo de los cálculos de la curva de calibración se consideró el mismo procedimiento que se utilizó para el primer patrón, por lo cual se muestran las tablas de trabajo e indicando las ecuaciones necesarias para la obtención de los resultados.

$$U_{Curv.cal.} = u_{ajust.curv}^2 + \frac{u_{0ppm}^2}{c_{0ppm}} + \frac{u_{2ppm}^2}{c_{2ppm}} + \frac{u_{4ppm}^2}{c_{4ppm}} + \dots \dots \dots u_{10ppm}^2$$

$$U_{curv.cal.} = u_{ajust.curv}^2 + \sum_{i=1}^n \frac{u_{ippm}^2}{c_{ippm}}$$

Para la preparación de la curva de calibración se utilizó los mismos materiales, por lo que se considera la tabla para la cuantificación de los componentes, como se observa a continuación:

- **Cuantificación de componentes de incertidumbre para la curva de calibración**

**Tabla 5. 22 Cuantificación de la incertidumbre para cada nivel**

Cuantificación de los componentes de incertidumbre para la curva de calibración									
	Alicuota	[C] mg/L	CAUSA	TIPO	Instrumento	Capacidad (mL)	FACTOR (K)	U cert	Incertidumbre
V O L U M E N	0	0	Calibración	tipo B, triangular	matraz	10	2	0,010	0,00500
				Repetibilidad	tipo A				0,040
	0,02	2	Calibración	tipo B, triangular	matraz	10	2	0,010	0,00500
				Repetibilidad	tipo A				0,095
	0,04	4	Calibración	tipo B, triangular	matraz	10	2	0,010	0,00500
				Repetibilidad	tipo A				0,098
	0,06	6	Calibración	tipo B, triangular	matraz	10	2	0,010	0,00500
				Repetibilidad	tipo A				0,137
	0,08	8	Calibración	tipo B, triangular	matraz	10	2	0,010	0,00500
				Repetibilidad	tipo A				0,147
	0,1	10	Calibración	tipo B, triangular	matraz	10	2	0,010	0,00500
				Repetibilidad	tipo A				0,198

Con la ecuación 7.6 se realizaron los cálculos correspondientes a cada estándar de la curva, se consideró el mismo volumen para ambos patrones y las mismas alícuotas para cada estándar respectivamente, la variación se presentó en la repetibilidad de medición y la solución madre.

#### 5.2.3.4. Cálculo de la incertidumbre combinada para cada nivel de la curva de calibración

$$u_{(2ppm)} = \sqrt{\frac{u_v}{V_v}^2 + \frac{u_{al}}{V_{al}}^2 + \frac{u_{st}}{C_{st}}^2 + \frac{u_{rep}}{C_r}^2} \quad (b)$$

Entonces tenemos la siguiente tabla:

**Tabla 5. 23 Incertidumbre de la curva de calibración para las diferentes concentraciones**

INCERTIDUMBRE DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN					
C(mg/L)	$\left(\frac{u}{C}\right)^2$	$\left(\frac{u}{C}\right)^2$	$\left(\frac{u}{C}\right)^2$	$\left(\frac{u}{C}\right)^2$	incertidumbre u(i)
0,01	2,50E-07		8,51E-06	6,94E-05	1,11E-04
2,06	2,50E-07	6,25E-04	8,51E-06	1,08E-07	5,18E-02
4,06	2,50E-07	1,56E-04	8,51E-06	7,96E-08	5,22E-02
6,09	2,50E-07	6,94E-05	8,51E-06	4,09E-08	5,39E-02
8,16	2,50E-07	3,91E-05	8,51E-06	3,59E-08	5,64E-02
10,15	2,50E-07	2,50E-05	8,51E-06	5,16E-09	5,90E-02

**Tabla 5. 3 Incertidumbre total de la curva de calibración para cada nivel**

Promedio	u (mg/L)	(u/C)^2
0,01 ±	0,00	7,82E-05
2,06 ±	0,05	6,34E-04
4,06 ±	0,05	1,65E-04
6,09 ±	0,05	7,82E-05
8,16 ±	0,06	4,79E-05
10,15 ±	0,06	3,38E-05
	sumatoria	0,001037014

- **Ajuste de curva de calibración.** La curva de calibración es uno de los elementos con notable aporte a la incertidumbre y la determinación de este se efectúa mediante las siguientes ecuaciones. Tomando como referencia los



datos de la linealidad que son considerados en la validación de la metodología.

$$u = \frac{S}{m} \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{1}{p} + \frac{y_o - y^2}{S_{xx}}}$$

Donde  $S = \frac{\sum_{j=1}^n [l - (b + mC_j)]^2}{n-2}$  y  $S_{xx} = \sum_{j=1}^n (C_j - C)^2$

Considerando las ecuaciones se tienen la incertidumbre de la curva de calibración, que nos indica que variación existe entre las diferentes concentraciones del estándar o los puntos que se presentan en la linealidad.

O de las mismas ecuaciones que se presentan en la metodología en el 6.27, 6.28 nos ayudo a obtener la siguiente tabla.

**Tabla 5. 25 Incertidumbre de ajuste de curva**

Concentración			Incertidumbre de ajuste de curva			
n	Teorica	y(l)			Variable	Resultado
			l-(b+mC)	Sxx		
1	0	0,01	1,07E-05	25	S =	1,63E-02
2	2	2,06	1,29E-04	9	m=	1,01E+00
3	4	4,06	1,32E-04	1	p=	5,00E+00
4	6	6,09	8,73E-05	1	n=	8,00E+00
5	8	8,16	5,78E-04	9	Co=	2,50E+00
6	10	10,15	1,28E-04	25	F =	5,00E+00
promedio	5	5,09	1,07E-03	70	L =	1,07E-03
b=	0,01577381		S	0,016321	u(a.c)	1,23E+00
m=	1,014553571				[u(ajt.c)/Co]^2	2,43E-01
r=	0,999993					

Para el cálculo de la incertidumbre total de la curva de calibración se obtuvo la incertidumbre para cada estándar o cada nivel y el ajuste de curva, utilizando las siguientes ecuaciones se tiene:

Utilizando los resultados de la tabla 5.24 la sumatoria de las incertidumbres de las diferentes concentraciones de los estándares y la incertidumbre del ajuste de curva de calibración la tabla 5.25. Obtenemos a la incertidumbre de calibración de la curva.

$$(U_{Cal.curv})^2 = 0,24251 + 0,01037 = 0,2529$$

### Etapa III: Preparación de la muestra

- Se aforo la muestra en una matraz de 10ml
- Se realizó las lecturas como se muestra en el cuadro.

**Tabla 5. 26 Lectura de muestra de agua natural e incertidumbre**

n	lectura				Co=	desv. St=	Incertidumbre	(u st./Co)^2
1	2,7	2,5	2,5	2,5	2,50	0,09258	0,032732684	0,00017143
2	2,5	2,4	2,4	2,5				

Utilizando las ecuaciones 7.11 tenemos como resultado de la incertidumbre de la concentración de la muestra en

$$U_{Co} = \sqrt{\frac{u_v^2}{V_v} + U_{CC}^2 + \frac{u_{st}^2}{C_{st}} + \frac{u_{st}^2}{Co}} \quad (7.11)$$

$$U_{(Co)} = \sqrt{2,5 * 10^{-7} + 0.2529 + 8,51 * 10^{-6} + 0.00017143} = 0,4940 \quad (7.12)$$

### Estimación de la incertidumbre expandida

$$U_{co} = 0,4940 * 2 = 0,9882 \quad (7.13)$$

**Reporte de la incertidumbre.** Tomamos en cuenta la variabilidad que se presenta en la curva de calibración para el reporte de la incertidumbre y el de la muestra en  $mgL^{-1} K^+$

$$Y_{co} = 2,58 \pm 0,99 \quad (7.14)$$

#### 5.4. Documentación necesaria según la norma 17025 y forma de cálculo

En las diferentes normas existentes en la ISO (Organización Internacional de Normalización) se tiene la norma 17025 requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración, que buscan la mejora y la eficacia en la organización, donde se emplee la normativa utilizando el procedimiento documentado o procedimiento escrito. Considerando las linealidades que tienen el documento y los puntos de identificación que se encuentran en el capítulo de la metodología en el punto 4.4 se realizó algunos cambios y modificaciones a los documentos:

- Como resultado de los cambios o aportes, se tiene el siguiente modelo para la identificación del documento.

	<b>INSTITUTO BOLIVIANO DE TECNOLOGÍA NUCLEAR</b>	<b>Código:</b> CIAN-PRT-CC 01/00
	<b>PROCEDIMIENTO DE ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE EN LA “DETERMINACIÓN DE POTASIO EN AGUA NATURAL POR EMISIÓN ATÓMICA”</b>	<b>Versión:</b> 1ra
		Página --- de 11

- Para el personal que emite, revisa y aprueba

	Nombre	Puesto	Firma	Fecha
<b>Elaborado:</b>	<b>GLADYS CHAMBI</b>			

<b>Revisado:</b>				
<b>Aprobado:</b>				
<b>Localización del documento:</b>				

Los lineamientos establecidos para la documentación requerida según los incisos 5.2 de la norma ISO/TEC 17025 u otra normativa indica que la documentación escrita se presente en un formato delimitado en este caso por la institución así tenemos a continuación:

- Procedimientos documentados que cuenten con los puntos como:

### **1. OBJETO**

Estimar la incertidumbre en la determinación de potasio en agua natural por emisión atómica y reporta el resultado de la medición con precisión, ofreciendo garantías y calidad al cliente.

### **2. ALCANCE.**

Este procedimiento es para la estimación de la incertidumbre en la determinación de potasio en muestras de agua natural por emisión atómica.

### **3. DEFINICIONES.**

- Incertidumbre de medida. Parámetro asociado al resultado de una medición, que caracteriza la dispersión de los valores que podrían ser razonablemente atribuidos al mensurado.
- Mensurando. Magnitud particular sometida a medición
- Repetibilidad de los resultados de la medición. Proximidad entre los resultados de medición sucesivas al mismo mensurando, realizadas bajo las mismas condiciones de medición.
- Limite de detección. Es la menor cantidad que puede ser distinguida del fondo con cierto nivel de confianza especificado.

- Limite de cuantificación. Es la menor cantidad que puede ser determinada cuantitativamente con una incertidumbre asociada, para dado nivel de confianza.
- Soluciones patrón. Es la disolución que contiene una concentración conocida de un elemento o sustancia.

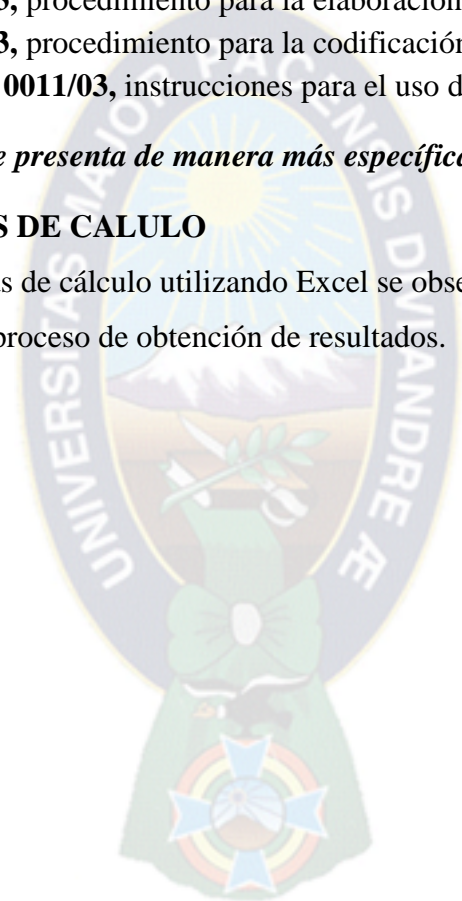
#### **4. REFERENCIAS**

- **CIAN – PRT- CC 01/00**, procedimiento para determinar de potasio en agua natural por emisión atómica.
- **PRC4.2/03/03**, procedimiento para la elaboración de procedimientos técnicos.
- **PRC4.2/02/03**, procedimiento para la codificación de los documentos
- **CIAN – IN – 0011/03**, instrucciones para el uso del flamómetro

*La documentación se presenta de manera más específica en el anexo H.*

#### **5.4.1. FORMAS DE CALULO**

Las formas de cálculo utilizando Excel se observa en la metodología y a lo largo del proceso de obtención de resultados.



## 6. CONCLUSIONES

Los resultados, el análisis y las conclusiones encontradas en las diferentes pruebas de medición para la “Estimación de la incertidumbre en la muestra de agua natural por espectrofotometría de emisión atómica” se realizaron en dos partes con el patrón de referencia primario (certificado) y la otra con el patrón secundario (sal KCl p.a.):

### 6.1. Para la identificación de las fuentes de incertidumbre, se realizó el análisis de la gráfica de causa – efecto.

Se llegó a la conclusión que los componentes específicos que afectan a la cuantificación de la concentración de la muestra de potasio para ambos patrones, es la calibración de los materiales utilizados, la curva de calibración y concentración del patrón.

Posteriormente al revisar y analizar las dos gráficas de causa efecto para determinar la concentración de potasio, se llega a la conclusión que sí existe alguna variación en el procedimiento, está puede ser de incidencia para la estimación de la incertidumbre, que las fuentes de incertidumbre siempre variaran, según la manipulación del operador, por eso es necesario realizar una revisión semestral de todas las fuentes encontradas en el método.

### 6.2. Parámetros de validación para la determinación de potasio en muestras de agua natural

Se realizó la evaluación del método con algunos parámetros de la validación como ser: rango de trabajo, límites de detección, cuantificación, linealidad y la repetibilidad que se consideró como fuente de incertidumbre para cada estándar en la curva de calibración. Presentando los resultados finales de los parámetros de validación (Véase la tabla 6.1) de ambos patrones se tiene:

**Tabla 6. 1 Comparación de los parámetros de Validación**

Parámetro	Resultado
Rango de trabajo	0,00 a 10,00 $mgL^{-1}K$
Límite de detección patrón primario	0,37 $mgL^{-1}K$
Límite de cuantificación patrón primario	0,99 $mgL^{-1}K$
Linealidad patrón primario	r=0,9997
Límite de detección patrón secundario	0,06 $mgL^{-1}K$
Límite de cuantificación patrón secundario	0,18 $mgL^{-1}K$
Linealidad patrón secundario	r=0,9999

- Para los límites de cuantificación, detección y linealidad, se establece que ambos parámetros de medida están dentro de los valores aceptables por el laboratorio de UACA - IBTEN. Sin embargo se observa en la tabla 6.1 mejor resultado de linealidad con el patrón secundario (sal KCl p.a.), considerando que la sal fue preparada en el laboratorio según las especificaciones del Método Estándar y calculada su incertidumbre siguiendo la secuencia de la metodología, la diferencia que se presenta respecto al patrón primario (certificado), véase tabla 6.2.

### 6.3. Estimación de la incertidumbre

Las fuentes de incertidumbre con incidencia, para la determinación de potasio en muestras de agua natural:

**Tabla 6. 2 Comparación del patrón primario y secundario**

Parámetro	Resultado – incertidumbre
Patrón primario (certificado)	1000 ± 10 $mgL^{-1}K$
Patrón secundario (sal KCl p.a.)	996,51 ± 2,91 $mgL^{-1}K$

- Los resultados finales de la repetibilidad son aquellos que se utilizaron para la estimación de la incertidumbre de la curva de calibración conjuntamente con la incertidumbre del material volumétrico que fue calibrado y certificado por

IBMETRO y la incertidumbre de las demás fuentes como masa, considerando los resultados encontrados se llega a la conclusión que el mayor grado de incertidumbre se encuentra en la curva de calibración que a medida que la concentración se incrementa, el grado de incertidumbre aumenta, se analizó las curvas de calibración que se muestran a continuación:

**Tabla 6. 3 Incertidumbre de curva de calibración patrón primario de potasio**

Promedio		u (mg/L)K
0,02	±	0,00
2,05	±	0,05
4,03	±	0,06
5,94	±	0,06
7,88	±	0,07
9,64	±	0,07

**Tabla 6. 4 Incertidumbre de la curva de calibración patrón secundario de potasio**

Promedio		u (mg/L) K
0,01	±	0,00
2,06	±	0,05
4,06	±	0,05
6,09	±	0,05
8,16	±	0,06
10,15	±	0,06

En estas tablas se observa la diferencia que existe entre los patrones de referencia, el patrón primario en la tabla 6. 3 muestra variación en función a la concentración.

- Analizamos el ajuste de la curva de calibración :

**Tabla 6. 4 Ajuste de curva de calibración**

Parámetro	Incertidumbre
<b>Patrón primario</b>	0,23
<b>Patrón secundario</b>	0,25

El mayor aporte a la incertidumbre es de la curva de calibración lo que hace notar probablemente que los intervalos con los que se trabajó no son del todo lineales y el resultado de la incertidumbre final es mayor, por la inestabilidad que presenta el instrumento de medición.

- Para obtener los resultados finales de la muestra de agua natural se consideró la sumatoria de todas las fuentes de incertidumbre y el nivel de confianza del 95% (K=2) obteniendo valores similares que nos indican que el valor verdadero se encuentra en este rango. Los resultados encontrados indican la concentración del analito de potasio en la muestra de agua y su incertidumbre (véase tabla 6.5).



**Tabla 6. 5 Concentración de la muestra de agua natural e incertidumbre**

Parámetro	Resultado e incertidumbre ( mg/L) de potasio
Patrón primario	2,58 ± 0,98
Patrón secundario	2,58 ± 0,99

#### **6.4. Documentación y cálculo en Excel**

Para presentar la documentación necesaria según la norma 17025, se realizó la revisión de documentos con los que cuenta la institución IBTEN a los cuales se realizó el aporte y se presentó el documento de la estimación de la incertidumbre. Se realizó algunas modificaciones al procedimiento de estimación de la incertidumbre en la “determinación de potasio en muestras de agua natural por emisión atómica”. Se efectuó la mejora incorporando las tablas de cálculo de la estimación y las especificaciones necesarias para conocer el resultado y su incertidumbre, logrando mayor fiabilidad, los cambios o el resumen de toda la parte de la estimación se encuentran en el *Anexo H como producto de todo el desarrollo del proyecto.*

Las formas de cálculo utilizando las hojas de Excel facilitaron la obtención de los resultados y se fueron desarrollando en todo el proyecto y llegando de esa forma a todos los objetivos propuestos para la estimación.

Es importante hacer notar para facilitar la estimación de la incertidumbre que se debe contar con material calibrado certificado, material de referencia o soluciones patrón con la debida especificación de la incertidumbre y que estos se han convenientes para realizar la cuantificación del analito, es conveniente que todo material de referencia cuente con un grado menor de incertidumbre y no sea de gran incidencia en el resultado. Pero también identificar la mayor cantidad de fuentes de incertidumbre, que dará certeza que el valor real se encuentra dentro del rango de estimación, consiguiendo de esa forma una valoración precisa y confiable, entonces se considera que la metodología presentada es una referencia para realizar pruebas y garantizar la certeza del resultado.

## **Bibliografía**

APHA, A.W (2005) *Standard Methods For The Examination Of Water And Wastewater*.

DIAZ DE SANTOS. () *Metodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales*.

GUÍA ISO/IEC 98-3. (2008).

Guide to the expression of uncertainty in measurement. (1995).

ISO 3534-1. (1995). *Estadística vocabulario y símbolos parte 1: terminos relativos a probabilidades y estadística general*.

ISO 3534-2. (2006). *Estadística vocabulario y símbolos parte 2: aplicación estadística*.

MOYA, D. (2001). *Incertidumbre de la medición*. maracay estado aragua.

NORMA ISO 3534-1 (2006) *estadística vocabulario y símbolos parte 1*.

NB/ISO/IEC 17025:2005. (2005). *Requisitos generales para la competencia de los Laboratorio de Ensayo y Calibración*

Quantifying Uncertainty in analytical measurement. (2000). srl ellison.

SOLANO, J. C. (2004). *Prácticas recomendadas para determinar y reportar la incertidumbre*. U. costa rica.

Wayta, A. . (n.d.). *Medidas y errores*.

**ANEXO A. Procedimientos en la determinación de potasio en aguas por emisión atómica. Documento interno CIN-DOC**

**TITULO. DETERMINACIÓN DE POTASIO EN AGUAS POR EMISIÓN ATÓMICA.**

**OBJETO**

Este procedimiento contiene todas las acciones necesarias para el análisis de potasio en aguas por espectroscopia de emisión atómica, siguiendo los lineamientos de Garantía de Calidad.

**1. ALCANCE**

Este procedimiento es válido para analizar Potasio en aguas potables, superficiales, residuales. Además también se aplica el método para análisis de soluciones de muestras de suelos, material vegetal, sedimentos, muestras geológicas.

**2. DEFINICIONES**

**Material geológico:**

Cualquier tipo de mineral, roca, sedimento y suelo, de origen natural.

**3. REFERENCIAS**

Documentación Aplicable

- **CIN-MC-005** Manual de Sistema de Control de Calidad
- **PRC4.2/03/03** Procedimiento para la elaboración de procedimientos Técnicos.
- **PRC4.3/02/03** Procedimiento para la codificación de los documentos.
- **CIN-IN-0011/ 03** Instrucciones para el uso del Flamómetro.

Antecedentes

- **METODOS NORMALIZADOS PARA EL ANALISIS DE AGUAS POTABLES Y RESIDUALES;** APHA, AWWA, WPCF. 17 Edición 1992.
- **STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WASTE AND WASTEWATER;** APHA, AWWA, WPCF. 20 TH Edition 1998.
- **Análisis de aguas,** Jaime Rodier, 1998.
- **Official Methods of Analysis;** Association of Official Analytical Chemists (AOAC) 15<sup>th</sup> edition, 1990.
- **Statistics for Analytical Chemistry,** J.C.MILLER y J.N.MILLER, John Wiley & Sons, 1988.
- **Guide to the expression of uncertainty in Measurement.** BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP, OIML. International Organization for Standardization, Switzerland, 1995.

#### 4. RESPONSABILIDADES

El presente procedimiento se encarga de llevarlo adelante la División de Química.

#### 5. ACCIONES

##### Instrumental

- Flamómetro digital GALLENKAMP.
- Balanza de precisión
- Centrifugadora

##### Material

- Erlenmeyer de 125 ml.
- Matraces aforados de 10 ml.
- Dispensador de vidrio de 2 L
- Viales de vidrio de 22 ml.
- Pipetas graduadas
- Micro pipetas
- Papel filtro cuantitativo

## Reactivos

- Soluciones patrón de:
- 1000 ppm Potasio
- Patrones de referencia
- QCSPX- Min

## Requisitos Previos

### 1. PREPARACIÓN DE LA MUESTRA

La muestra es filtrada con papel filtro cuantitativo.

No se adiciona preservantes.

### 2. PREPARACION DE PATRONES

Se preparan de acuerdo ha: **CIN-IN-027/01**

## Descripción del Análisis

- a) Se toma el recipiente con agua, y se agita vigorosamente.
- b) Si es necesario, utilizando papel filtro cuantitativo, se filtra a viales de vidrio de 22 ml.
- c) Se lleva al Flamómetro para su lectura correspondiente.
- d) Se lee los patrones de referencia tratados de la misma manera.
- e) Se leen los patrones estándar.

## Limitaciones

- Se debe leer el potasio en las siguientes 72 horas de la toma de muestras.
- El rango de trabajo del método es de 1 – 12 ppm.

## Precauciones

Especial precaución debe tomarse con el Límite de Detección.

## **Almacenamiento y archivo de las muestras**

Se procede al almacenamiento y archivo de las muestras y resultados creando los registros respectivos.

## **Expresión de Resultados**

Cálculos. Los resultados se expresan en miliequivalentes por 100 gramos de muestra, que se obtiene mediante la interpolación de datos a partir de la curva de calibración obtenida con el método de los mínimos cuadrados.

### Límite de detección

No se aplica en este procedimiento.

### Control de Procedimiento

- Se utilizan patrones de referencia.
- Se hacen duplicados.
- Control estadístico de datos.

## **6. DOCUMENTACIÓN**

### Informe de Análisis

El encargado de análisis, anota en su cuaderno, los resultados se presentan al Responsable de Laboratorio quién procede al tratamiento de datos para su respectivo control y reporte.

## **7. REGISTROS**

- Se generan registros de determinación de potasio en aguas.

## **8. VALIDACIÓN DE LA METODOLOGÍA.**

Este documento esta detallado en el INFORME TECNICO CIAN-PRT 059/01. Se realizara el seguimiento y revisión de todo el procedimiento.

## ANEXO B. TABLA DE TEST DE COCHRAN'S

### VALORES TABULADOS DE "C" PARA EL TEST DE COCHRAN'S A 1% Y 5% DE PROBABILIDAD

p	n=2		n=3		n=4		n=5		n=6	
	1%	5%	1%	5%	1%	5%	1%	5%	1%	5%
2	---	---	0,995	0,975	0,979	0,939	0,959	0,906	0,937	0,877
3	0,993	0,967	0,942	0,871	0,883	0,798	0,834	0,746	0,793	0,707
4	0,968	0,906	0,864	0,768	0,781	0,684	0,721	0,629	0,676	0,590
5	0,928	0,841	0,788	0,684	0,696	0,598	0,633	0,544	0,588	0,506
6	0,883	0,781	0,722	0,616	0,626	0,532	0,564	0,480	0,520	0,445
7	0,838	0,727	0,664	0,561	0,568	0,480	0,508	0,431	0,466	0,397
8	0,794	0,680	0,615	0,516	0,521	0,438	0,463	0,391	0,423	0,360
9	0,754	0,638	0,573	0,478	0,481	0,403	0,425	0,358	0,387	0,329
10	0,718	0,602	0,536	0,445	0,447	0,373	0,393	0,331	0,357	0,303
11	0,684	0,570	0,504	0,417	0,418	0,348	0,366	0,308	0,332	0,281
12	0,653	0,541	0,475	0,392	0,392	0,326	0,343	0,288	0,310	0,262
13	0,624	0,515	0,450	0,371	0,369	0,307	0,322	0,271	0,291	0,243
14	0,599	0,492	0,427	0,352	0,349	0,291	0,304	0,255	0,274	0,232
15	0,575	0,471	0,407	0,335	0,332	0,276	0,288	0,242	0,259	0,220
16	0,553	0,452	0,388	0,319	0,316	0,262	0,274	0,230	0,246	0,208
17	0,532	0,434	0,372	0,305	0,301	0,250	0,261	0,219	0,234	0,198
18	0,514	0,418	0,356	0,293	0,288	0,240	0,249	0,209	0,223	0,189
19	0,496	0,403	0,343	0,281	0,276	0,230	0,238	0,200	0,214	0,181



ANEXO C. TABLA DE DATOS PATRÓN PRIMARIO

TABLA DE DATOS				Fecha																					
ENSAYISTA	PRUEBA	valor real (concentración del PATRON)								valor real (concentración del PATRON)								valor real (concentración del PATRON)							
		0				2				4				6				8				10			
		NIVEL								NIVEL								NIVEL							
		1				2				3				4				5				6			
1	1	0,0	0,1	0,0	0,0	1,9	1,9	1,9	1,9	3,9	3,9	3,9	4,0	5,7	5,8	5,7	5,8	7,6	7,5	7,6	7,7	9,4	9,5	9,6	9,5
	2	0,0	0,0	0,0	0,0	2,0	2,0	2,0	2,1	4,0	4,0	4,0	4,0	6,0	5,9	6,0	6,0	8,1	8,0	8,1	8,0	9,3	9,3	9,3	9,3
	3	0,1	0,0	0,0	0,0	2,0	2,1	2,0	2,0	4,0	4,1	4,1	4,1	6,1	6,0	6,0	6,0	8,0	8,2	8,3	8,2	9,4	9,3	9,3	9,3
	4	0,0	0,0	0,0	0,0	2,1	2,0	2,1	2,0	4,0	4,0	4,0	4,0	6,0	6,1	6,0	6,1	8,1	8,2	8,1	8,1	9,3	9,2	9,2	9,3
	5	0,0	0,0	0,0	0,0	2,1	1,9	2,1	2,1	4,0	4,0	4,0	4,0	6,0	6,0	6,0	6,0	8,0	7,9	8,0	8,0	9,9	9,9	9,7	9,8
	6	0,0	0,0	0,0	0,1	2,1	2,0	2,1	2,0	4,1	4,1	4,1	4,0	5,9	6,0	6,1	6,0	8,1	8,1	8,2	8,0	9,5	9,5	9,5	9,4
2	7	0,0	0,0	0,0	0,0	2,0	2,0	2,0	2,0	4,0	4,0	4,0	4,1	6,2	6,0	6,0	6,0	8,0	8,0	8,0	8,0	9,8	9,9	9,9	9,9
	8	0,1	0,1	0,1	0,1	1,8	2,0	2,0	2,0	4,0	4,0	4,0	4,0	6,1	6,0	6,0	6,1	7,8	7,9	7,9	7,9	9,6	9,6	9,7	9,8
	9	0,0	0,0	0,0	0,0	2,0	2,0	2,0	2,0	4,2	4,1	4,1	4,1	5,9	5,8	6,0	5,8	7,9	8,0	7,9	8,0	9,6	9,6	9,6	9,5
	10	0,0	0,0	0,0	0,1	2,1	2,1	2,1	2,1	4,3	4,1	4,0	4,0	6,2	6,2	6,1	6,2	8,0	8,1	8,1	8,0	9,4	9,5	9,6	9,6
	11	0,0	0,1	0,1	0,0	2,1	2,1	2,1	2,1	3,9	3,9	3,9	3,9	5,7	5,7	5,7	5,7	7,5	7,5	7,5	7,5	9,4	9,5	9,6	9,6
	12	0,0	0,0	0,0	0,0	2,0	2,0	2,0	2,0	4,0	4,0	4,0	4,0	6,0	6,0	6,0	6,1	8,0	8,0	8,0	8,1	9,8	10,0	9,9	10,0



TABLA DE LAS DESVIACIONES ESTANDAR Y REPETIBILIDAD (Sr) NIVEL 1 AL NIVEL 3

PRUEBA p	TABLA DE DESVIACIONES ESTANDAR											
	NIVEL 1 ( 1ppm)		T3 - p	T5	NIVEL 2 ( 2ppm)		T3 - p	T5	NIVEL 3		T3 - p	T5
	Sij	Sij^2	(nij-1)	Sij^2*(nij-1)	Sij	Sij^2	(nij-1)	Sij^2*(nij-1)	Sij	Sij^2	(nij-1)	Sij^2*(nij-1)
1	0,050	0,003	3,0	0,008	0,000	0,000	3,0	0,000	0,050	0,003	3,0	0,0075
2	0,000	0,000	3,0	0,000	0,050	0,003	3,0	0,008	0,000	0,000	3,0	0,0000
3	0,050	0,003	3,0	0,008	0,050	0,003	3,0	0,008	0,050	0,002	3,0	0,0075
4	0,000	0,000	3,0	0,000	0,058	0,003	3,0	0,010	0,000	0,000	3,0	0,0000
5	0,000	0,000	3,0	0,000	0,100	0,010	3,0	0,030	0,000	0,000	3,0	0,0000
6	0,050	0,003	3,0	0,008	0,058	0,003	3,0	0,010	0,050	0,002	3,0	0,0075
7	0,000	0,000	3,0	0,000	0,000	0,000	3,0	0,000	0,050	0,002	3,0	0,0075
8	0,000	0,000	3,0	0,000	0,100	0,010	3,0	0,030	0,000	0,000	3,0	0,0000
9	0,000	0,000	3,0	0,000	0,000	0,000	3,0	0,000	0,050	0,003	3,0	0,0075
10	0,050	0,003	3,0	0,008	0,000	0,000	3,0	0,000	0,141	0,020	3,0	0,0600
11	0,058	0,003	3,0	0,010	0,000	0,000	3,0	0,000	0,000	0,000	3,0	0,0000
12	0,000	0,000	3,0	0,000	0,000	0,000	3,0	0,000	0,000	0,000	3,0	0,0000
	sumatoria		36,0	0,0400			36,0	0,0950			36,0	0,0975
			Sr^2	0,00111			Sr^2	0,00264			Sr^2	0,00271
	repetibilidad		Sr	0,03333			Sr	0,05137			Sr	0,05204

**TABLA DE LAS DESVIACIONES ESTANDAR Y REPETIBILIDAD (sr) DEL NIVEL 4 AL NIVEL 6**

PRUEBA p	TABLA DE DESVIACIONES				TABLA DE DESVIACIONES							
	nivel 4 6mg/L K		T3 - p	T5	nivel 5 8mg/L K		T3 - p	T5	nivel 6 mg/L K		T3 - p	T5
	Sij	Sij^2	(nij-1)	Sij^2*(nij-1)	Sij	Sij^2	(nij-1)	Sij^2*(nij-1)	Sij	Sij^2	(nij-1)	Sij^2*(nij-1)
1	0,0577	0,0033	3	0,0100	0,0816	0,0067	3	0,0200	0,0816	0,0067	3	0,0200
2	0,0500	0,0025	3	0,0075	0,0577	0,0033	3	0,0100	0,0000	0,0000	3	0,0000
3	0,0500	0,0025	3	0,0075	0,1258	0,0158	3	0,0475	0,0500	0,0025	3	0,0075
4	0,0577	0,0033	3	0,0100	0,0500	0,0025	3	0,0075	0,0577	0,0033	3	0,0100
5	0,0000	0,0000	3	0,0000	0,0500	0,0025	3	0,0075	0,0957	0,0092	3	0,0275
6	0,0816	0,0067	3	0,0200	0,0816	0,0067	3	0,0200	0,0500	0,0025	3	0,0075
7	0,1000	0,0100	3	0,0300	0,0000	0,0000	3	0,0000	0,0500	0,0025	3	0,0075
8	0,0577	0,0033	3	0,0100	0,0500	0,0025	3	0,0075	0,0957	0,0092	3	0,0275
9	0,0957	0,0092	3	0,0275	0,0577	0,0033	3	0,0100	0,0500	0,0025	3	0,0075
10	0,0500	0,0025	3	0,0075	0,0577	0,0033	3	0,0100	0,0957	0,0092	3	0,0275
11	0,0000	0,0000	3	0,0000	0,0000	0,0000	3	0,0000	0,0957	0,0092	3	0,0275
12	0,0500	0,0025	3	0,0075	0,0500	0,0025	3	0,0075	0,0957	0,0092	3	0,0275
			36,0	0,1375			36,0	0,1475			36,0	0,1975
			Sr^2	0,00382			Sr^2	0,00410			Sr^2	0,00549
			Sr	0,06180			Sr	0,06401			Sr	0,07407

**ANEXO D. Prueba con el patrón secundario cloruro de potasio p.a.**

TABLA DE DATOS		Fecha																							
PRUEBA	concentración del patrón (mg/L)K																								
	0				2				4				6				8				10				
	NIVEL								NIVEL								NIVEL								
	1		2		3		4		5		6														
1	0,0	0,1	0,0	0,0	2,0	2,1	2,1	2,1	4,0	4,0	4,1	4,1	6,1	6,1	6,3	6,1	8,0	8,2	8,2	8,3	9,9	10,0	9,9	10,0	
2	0,0	0,0	0,0	0,0	2,1	2,3	2,1	1,9	4,0	4,5	4,2	4,1	6,1	6,4	6,4	6,0	8,2	8,4	8,5	8,6	10,7	10,5	10,6	10,6	
3	0,0	0,0	0,0	0,0	2,0	2,0	2,0	2,0	4,0	4,0	4,0	4,1	6,0	6,0	6,1	6,1	8,0	8,0	8,1	8,3	10,0	10,0	10,0	10,3	
4	0,0	0,1	0,0	0,0	2,0	2,0	2,1	2,1	4,0	4,0	4,0	3,9	6,0	6,0	5,9	5,9	8,0	8,0	7,9	7,8	10,0	10,0	9,9	10,0	

En la tabla se observa los valores de las diferentes lecturas del analito en muestra, cuando se trabaja con la solución de cloruro de potasio p.a. Se introducen los datos de las concentraciones 0, 2, 4, 6, 8 y 10  $mgL^{-1} K^+$ , y se los clasifica por niveles.

**Tabla 4 Promedios parciales del patrón secundario**

TABLA B	PROMEDIO PARCIAL					
	NIVEL					
PRUEBA	1	2	3	4	5	6
1	0,03	2,08	4,05	6,15	8,18	9,95
2	0,00	2,10	4,20	6,23	8,43	10,60
3	0,00	2,00	4,03	6,05	8,10	10,08
4	0,03	2,05	3,98	5,95	7,93	9,98
Promedio T	0,01	2,06	4,06	6,09	8,16	10,15

Tabla Desviaciones parciales del patrón secundario

TABLA C		DESVIACIÓN PARCIAL					
		NIVEL					
ENSAYISTA		1	2	3	4	5	6
1	1	0,05	0,05	0,06	0,10	0,13	0,06
	2	0,00	0,16	0,22	0,21	0,17	0,08
	3	0,00	0,00	0,05	0,06	0,14	0,15
	4	0,05	0,06	0,05	0,06	0,10	0,05
Desviación total		0,03	0,09	0,14	0,15	0,22	0,29
MÁXIMOS		0,05	0,16	0,22	0,21	0,17	0,15
Cochram		2,14	3,35	2,52	1,82	0,59	0,28

Tabla Intervalo lineal y cálculo de los límites de detección y cuantificación

Concentración					
n	Teórica	Intensidad promedio			
1	0	0,01			
2	2	2,06	Intercepto	<b>b=</b>	0,01577381
3	4	4,06	Pendiente	<b>m=</b>	1,014553571
4	6	6,09	coef. Correl.	<b>r=</b>	0,999993
5	8	8,16			
6	10	10,15			
Cálculo de los límites de detección y cuantificación					
CÁLCULO DE LA VARIANZA RESIDUAL O ERROR TIPICO XY					
		<b>Syx=</b>	<b>0,0163</b>	<b>%CV</b>	1,6321
		<b>LD =</b>	<b>0,0647</b>	cálculo de los límites por regresión lineal	
		<b>LC =</b>	<b>0,179</b>		


REPETIBILIDAD NIVELES 1,2 Y 3

PRUEBA p	TABLA DE DESVIACIONES													
	NIVEL 1 ( 0mg/L)K		T3 - p	T5	NIVEL 2 ( 2mg/L)K		T3 - p	T5	NIVEL 3 ( 4mg/L)K		T3 - p	T5		
	Sij	Sij <sup>2</sup>	(nij-1)	Sij <sup>2</sup> *(nij-1)	Sij	Sij <sup>2</sup>	(nij-1)	Sij <sup>2</sup> *(nij-1)	Sij	Sij <sup>2</sup>	(nij-1)	Sij <sup>2</sup> *(nij-1)		
1	0,050	0,003	3,0	0,008	0,050	0,003	3,0	0,008	0,058	0,003	3,0	0,0100		
2	0,000	0,000	3,0	0,000	0,163	0,027	3,0	0,080	0,216	0,047	3,0	0,1400		
3	0,000	0,000	3,0	0,000	0,000	0,000	3,0	0,000	0,050	0,002	3,0	0,0075		
4	0,050	0,003	3,0	0,008	0,058	0,003	3,0	0,010	0,050	0,003	3,0	0,0075		
sumatoria			12,0	0,0150			12,0	0,0975			12,0	0,1650		
			Sr <sup>2</sup>	0,00125				Sr <sup>2</sup>	0,00813				Sr <sup>2</sup>	0,01375
repetibilidad			Sr	0,03536				Sr	0,09014				Sr	0,11726

CALCULO DE LA REPETIBILIDAD NIVEL 4, 5 Y 6

				TABLA DE DESVIACIONES							
NIVEL 4 (6mg/L)K		T3 - p	T5	NIVEL 5 (8mg/L)K		T3 - p	T5	NIVEL 6 (10mg/L)K		T3 - p	T5
Sij	Sij <sup>2</sup>	(nij-1)	Sij <sup>2</sup> *(nij-1)	Sij	Sij <sup>2</sup>	(nij-1)	Sij <sup>2</sup> *(nij-1)	Sij	Sij <sup>2</sup>	(nij-1)	Sij <sup>2</sup> *(nij-1)
0,1000	0,0100	3,0000	0,0300	0,1258	0,0158	3,0000	0,0475	0,0577	0,0033	3,0000	0,0100
0,2062	0,0425	3,0000	0,1275	0,1708	0,0292	3,0000	0,0875	0,0816	0,0067	3,0000	0,0200
0,0577	0,0033	3,0000	0,0100	0,1414	0,0200	3,0000	0,0600	0,1500	0,0225	3,0000	0,0675
0,0577	0,0033	3,0000	0,0100	0,0957	0,0092	3,0000	0,0275	0,0500	0,0025	3,0000	0,0075
		12,0	0,1775			12,0	0,2225			12,0	0,1050
		Sr <sup>2</sup>	0,01479			Sr <sup>2</sup>	0,01854			Sr <sup>2</sup>	0,00875
		Sr	0,12162			Sr	0,13617			Sr	0,09354

## ANEXO F. REGISTRO DE DATOS

	<b>INSTITUTO BOLIVIANO DE TECNOLOGÍA NUCLEAR</b>	Código: CIAN-REG-CC 01/00
	<b>REGISTROS CURVA DE CALIBRACIÓN DE POTASIO</b>	Versión: 1ra
		Página 1 de 3

REGISTRO CURVA DE CALIBRACIÓN DE POTASIO										
ESTANDAR		1000mgL-1								
N	FECHA	T (°C)- %H	V (ml)	Conc. ppm	LECTURAS				Dilución	OBSERVACIONES
					1	2	3	4		
1	08/10/2014	12°C - 67%	10	0	0,0	0,1	0,0	0,0		GCH - bien
2	08/10/2014	12°C - 67%	10	0	0,0	0,0	0,0	0,0		GCH - bien
3	08/10/2014	12°C - 67%	10	0	0,1	0,0	0,0	0,0		GCH - bien
4	08/10/2014	12°C - 67%	10	0	0,0	0,0	0,0	0,0		GCH - bien
5	08/10/2014	12°C - 67%	10	0	0,0	0,0	0,0	0,0		GCH - bien
6	08/10/2014	12°C - 67%	10	0	0,0	0,0	0,0	0,1		GCH - bien
7	08/10/2014	12°C - 67%	10	2	1,9	1,9	1,9	1,9		GCH - bien
8	08/10/2014	12°C - 67%	10	2	2,0	2,0	2,0	2,1		GCH - bien
9	08/10/2014	12°C - 67%	10	2	2,0	2,1	2,0	2,0		GCH - bien
10	08/10/2014	12°C - 67%	10	2	2,1	2,0	2,1	2,0		GCH - bien
11	08/10/2014	12°C - 67%	10	2	2,1	1,9	2,1	2,1		GCH - bien
12	08/10/2014	12°C - 67%	10	2	2,1	2,0	2,1	2,0		GCH - bien
13	08/10/2014	12°C - 67%	10	4	3,9	3,9	3,9	4,0		GCH - bien
14	08/10/2014	12°C - 67%	10	4	4,0	4,0	4,0	4,0		GCH - bien
15	08/10/2014	12°C - 67%	10	4	4,0	4,1	4,1	4,1		
16	08/10/2014	12°C - 67%	10	4	4,0	4,0	4,0	4,0		las lecturas varían
17	08/10/2014	12°C - 67%	10	4	4,0	4,0	4,0	4,0		inestabilidad
18	08/10/2014	12°C - 67%	10	4	4,1	4,1	4,1	4,0		
19	08/10/2014	12°C - 67%	10	6	5,7	5,8	5,7	5,8		
20	08/10/2014	12°C - 67%	10	6	6,0	5,9	6,0	6,0		
21	08/10/2014	12°C - 67%	10	6	6,1	6,0	6,0	6,0		
22	08/10/2014	12°C - 67%	10	6	6,0	6,1	6,0	6,1		
23	08/10/2014	12°C - 67%	10	6	6,0	6,0	6,0	6,0		
24	08/10/2014	12°C - 67%	10	6	5,9	6,0	6,1	6,0		
25	08/10/2014	12°C - 67%	10	8	7,6	7,5	7,6	7,7		
26	08/10/2014	12°C - 67%	10	8	8,1	8,0	8,1	8,0		
27	08/10/2014	12°C - 67%	10	8	8,0	8,2	8,3	8,2		
28	08/10/2014	12°C - 67%	10	8	8,1	8,2	8,1	8,1		
29	08/10/2014	12°C - 67%	10	8	8,0	7,9	8,0	8,0		
30	08/10/2014	12°C - 67%	10	8	8,1	8,1	8,2	8,0		
31	08/10/2014	12°C - 67%	10	10	9,4	9,5	9,6	9,5		
32	08/10/2014	12°C - 67%	10	10	9,3	9,3	9,3	9,3		
33	08/10/2014	12°C - 67%	10	10	9,4	9,3	9,3	9,3		Datos inestables
34	08/10/2014	12°C - 67%	10	10	9,3	9,2	9,2	9,3		
35	08/10/2014	12°C - 67%	10	10	9,9	9,9	9,7	9,8		
36	08/10/2014	12°C - 67%	10	10	9,5	9,5	9,5	9,4		



**INSTITUTO BOLIVIANO DE  
TECNOLOGÍA NUCLEAR**

**REGISTROS CURVA DE  
CALIBRACIÓN DE POTASIO**

Código:  
CIAN-REG-CC 01/00

Versión: 1ra

Página 2 de 3

ESTANDAR		REGISTRO CURVA DE CALIBRACIÓN DE POTASIO								analista
N	FECHA	T (°C) - %H	V (ml)	Conc. ppm	LECTURAS				Dilución	OBSERVACION
					1	2	3	4		
1	14/10/2014	18°C - 34%	10	0	0,0	0,0	0,0	0,0		Franco C.
2	14/10/2014	18°C - 34%	10	0	0,1	0,1	0,1	0,1		Franco C.
3	14/10/2014	18°C - 34%	10	0	0,0	0,0	0,0	0,0		Franco C.
4	14/10/2014	18°C - 34%	10	0	0,0	0,0	0,0	0,1		Franco C.
5	14/10/2014	18°C - 34%	10	0	0,0	0,1	0,1	0,0		Franco C.
6	14/10/2014	18°C - 34%	10	0	0,0	0,0	0,0	0,0		Franco C.
7	14/10/2014	18°C - 34%	10	2	2,0	2,0	2,0	2,0		Franco C.
8	14/10/2014	18°C - 34%	10	2	1,8	2,0	2,0	2,0		Franco C.
9	14/10/2014	18°C - 34%	10	2	2,0	2,0	2,0	2,0		Franco C.
10	14/10/2014	18°C - 34%	10	2	2,1	2,1	2,1	2,1		Franco C.
11	14/10/2014	18°C - 34%	10	2	2,1	2,1	2,1	2,1		Franco C.
12	14/10/2014	18°C - 34%	10	2	2,0	2,0	2,0	2,0		Franco C.
13	14/10/2014	18°C - 34%	10	4	4,0	4,0	4,0	4,1		
14	14/10/2014	18°C - 34%	10	4	4,0	4,0	4,0	4,0		
15	14/10/2014	18°C - 34%	10	4	4,2	4,1	4,1	4,1		Existe inestabil
16	14/10/2014	18°C - 34%	10	4	4,3	4,1	4,0	4,0		las lecturas varí
17	14/10/2014	18°C - 34%	10	4	3,9	3,9	3,9	3,9		para esta conce
18	14/10/2014	18°C - 34%	10	4	4,0	4,0	4,0	4,0		
19	14/10/2014	18°C - 34%	10	6	6,2	6,0	6,0	6,0		
20	14/10/2014	18°C - 34%	10	6	6,1	6,0	6,0	6,1		
21	14/10/2014	18°C - 34%	10	6	5,9	5,8	6,0	5,8		
22	14/10/2014	18°C - 34%	10	6	6,2	6,2	6,1	6,2		
23	14/10/2014	18°C - 34%	10	6	5,7	5,7	5,7	5,7		
24	14/10/2014	18°C - 34%	10	6	6,0	6,0	6,0	6,1		
25	14/10/2014	18°C - 34%	10	8	8,0	8,0	8,0	8,0		
26	14/10/2014	18°C - 34%	10	8	7,8	7,9	7,9	7,9		
27	14/10/2014	18°C - 34%	10	8	7,9	8,0	7,9	8,0		
28	14/10/2014	18°C - 34%	10	8	8,0	8,1	8,1	8,0		
29	14/10/2014	18°C - 34%	10	8	7,5	7,5	7,5	7,5		
30	14/10/2014	18°C - 34%	10	8	8,0	8,0	8,0	8,1		
31	14/10/2014	18°C - 34%	10	10	9,8	9,9	9,9	9,9		
32	14/10/2014	18°C - 34%	10	10	9,6	9,6	9,7	9,8		
33	14/10/2014	18°C - 34%	10	10	9,6	9,6	9,6	9,5		Datos inestable
34	14/10/2014	18°C - 34%	10	10	9,4	9,5	9,6	9,6		
35	14/10/2014	18°C - 34%	10	10	9,4	9,5	9,6	9,6		









CERTIFICADO DE CALIBRACIÓN

CC - LV - 944 - 2014

Laboratorio : Volumen Telefono: (591-2) 2372046 int. 108

Solicitante: Instituto Boliviano de Ciencia y Tecnología Nuclear

Dirección: Localidad de Viacha - Av. Simon Bolivar S/N La Paz - Bolivia

Instrumento: Matraz Capacidad: 10 ml Clase: A Tipo: Cuello estrecho

Marca y Procedencia: KIMAX

Modelo: NS 14/23

Numero de serie: No indica

Identificación interna: UACA-MA-5

Lugar de calibración: Laboratorio Volumetría - IBMETRO La Paz

Fecha de calibración: 2014-09-01

Fecha de emisión: 2014-09-05

Número de páginas del certificado: 2

Elaborado por: Autorizado por:

Ing. Elisa Sañtalla Maydana Responsable Laboratorio de Volumen



Ing. Abelardo Reyeros Rivera Director Metrología Industrial y Científica

Factura N° : 107086

Calibración: DMIC-COT-1198/14

ADVERTENCIA: El presente certificado autoriza el uso del instrumento para fines propios del solicitante. No constituye autorización legal de uso para la certificación metrológica a terceros...

Patrones de medición y trazabilidad: Método gravimétrico con trazabilidad a patrones de masa Clase E1, con Certificado de Calibración N° 1273236/MET.

Condiciones ambientales: Temperatura ambiente: 18,6 °C ± 0,5 °C Presión atmosférica: 666 mbar ± 2 mbar Humedad Relativa: 48 %HR ± 3 %HR

Procedimiento utilizado: Procedimiento del IBMETRO PE-LV-02 "Procedimiento para Calibración de Matrazes de un solo trazo" y según Norma ISO 1042. Hoja de registro LV-1030-2014.

Resultados de medición:

a) Valor Verdadero Convencional

Table with 4 columns: VALOR NOMINAL, VOLUMEN CONTENIDO, INCERTIDUMBRE EXPANDIDA, TOLERANCIA PERMITIDA. Row 1: 10 ml, 10 ml + 0,01 ml, ± 0,01 ml, ± 0,04 ml

Incertidumbre:

La incertidumbre declarada fue estimada con un factor de cobertura de k=2 con un Nivel de Confianza aproximado del 95 %, de acuerdo a la "Guía BIPM/ISO GUM para la expresión de la incertidumbre en las mediciones"

Observaciones:

Ninguna.

Nota 1. Se recomienda la recalibración del instrumento en un plazo no mayor a 24 meses. El usuario es responsable de mandar a recalibrar el instrumento de medición dentro de intervalos de tiempo apropiados.

Nota 2. Los resultados contenidos en el presente certificado se refieren al momento y condiciones en que se realizaron las mediciones. El laboratorio que lo emite no se responsabiliza por los posibles cambios que puedan derivarse del uso inadecuado o por efectos de transporte del instrumento.

Fin del Certificado de Calibración.



ADVERTENCIA: El presente certificado autoriza el uso del instrumento para fines propios del solicitante. No constituye autorización legal de uso para la certificación metrológica a terceros...



CERTIFICADO DE CALIBRACIÓN

CC-LM-1221-2014

Laboratorio : Masa y Balanzas Teléfono: (591-2) 2372046 Int. : 116 / 122

Solicitante: INSTITUTO BOLIVIANO DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA NUCLEAR

Dirección: Final Av. Simón Bolívar S/N - Viacha La Paz - Bolivia

Instrumento: Balanza Digital Qmax = 500 g ; d = 0,01 g Qmin = 0,2 g ; e = 0,01 g

Fabricante: OHAUS

Modelo: TS 400 D

Número de serie: 1094

Identificación Interna: ELQ-171

Lugar de calibración: Sala de Balanzas

Fecha de calibración: 2014-07-01

Fecha de emisión: 2014-09-22

Número de páginas del informe: 3

Elaborado por:

Autorizado por:

Signatures and stamps of Ing. E. Boris Escalante Vargas and Ing. Abelardo Reyes Rivera, including the IBMETRO logo and official titles.

Factura N°



ADVERTENCIA: El presente certificado autoriza el uso del instrumento para fines propios del solicitante. No constituye autorización legal de uso para la certificación metrologica a terceros...

Patrones de medición y trazabilidad Pesas Patrón Clase M1 con trazabilidad a Pesas Patrón Clase E1 con Certificado de calibración N° 1273236/MET LATU-Uruguay 2013-16

Condiciones Ambientales 12,7 °C ; HR 35 %

Procedimiento Empleado PE-LM-05 "Procedimiento de Calibración de Instrumentos de Pesaje no Automáticos", elaborado en base a la Norma Técnica Boliviana NB 23001 Hoja de Registro : LP-/14

Resultados de medición

EXCENTRICIDAD

Table with 3 columns: CARGA, ERROR MÁXIMO ENCONTRADO, ERROR MÁXIMO PERMISIBLE NB 23001. Row 1: 100 g, 0,00 g, ± 0,02 g

REPETIBILIDAD

Table with 4 columns: CARGA, REPETIBILIDAD (Desviación Estándar), ERROR ENCONTRADO, ERROR MÁXIMO PERMISIBLE NB 23001. Rows for 0,2 g, 200 g, 400 g.

LINEALIDAD

Table with 4 columns: CARGA, ERROR ENCONTRADO, ERROR MÁXIMO PERMISIBLE NB 23001, INCERTIDUMBRE EXPANDIDA. Rows for 0,2 g, 1 g, 5 g, 20 g, 50 g, 100 g, 150 g, 200 g, 250 g, 300 g, 400 g.



ADVERTENCIA: El presente certificado autoriza el uso del instrumento para fines propios del solicitante. No constituye autorización legal de uso para la certificación metrologica a terceros...

**Incertidumbre:**

La incertidumbre declarada fue estimada con un factor de cobertura de  $k=2$  con un Nivel de Confianza aproximado del 95 %, de acuerdo a la "Guía BIPM/ISO GUM para la expresión de la incertidumbre en las mediciones"

Se recomienda la recalibración del instrumento en un plazo no mayor a 6 meses. El usuario es responsable de mandar a recalibrar el instrumento de medición dentro de intervalos de tiempo apropiados.

Los resultados contenidos en el presente certificado se refieren al momento y condiciones en que se realizaron las mediciones. El laboratorio que lo emite no se responsabiliza por los posibles cambios que puedan derivarse del uso inadecuado o por efectos de transporte del instrumento.

**Observaciones:** Ninguna.

**Fin del Certificado de Calibración**



**ADVERTENCIA:** El presente certificado autoriza el uso del instrumento para fines propios del solicitante. No constituye autorización legal de uso para la certificación metrológica a terceros y no puede ser reproducido sin la autorización escrita del IBMETRO, salvo que la reproducción sea total. El presente documento se emite de acuerdo a la Ley Nacional de Metrología (DL15380 de 1978-03-28).

**Certificado de Calidad**  
**Certificate of Performance**

---

**Matraz Volumétrico - KIMAX ® - Volumetric Flask**

Numero de LOTE	LOT number	71885
Catálogo KIMAX ®	KIMAX ® Catalog	28020L-100
Clase	Class	"A"
Volumen Nominal (ml)	Nominal volume (ml)	100
Tolerancia ± (ml)	Tolerance ± (ml)	0.100
<b>Estándar Volumétrico empleado / Volumetric Standard used</b>		
Medida (ml)	Meas value (ml)	99.9997
Desviación Estándar ± (ml)	Standard deviation ± (ml)	0.00517
Fecha de Calibración	Calibration date	28/Ago/2006
<b>Identificación equipo de medición usado / Measurement equipment (ID) used</b>		
Balanza	Balance	FC-1427
Junco de Pesas	Set of Weights	P-03.P-04.P-05
Termómetro	Thermometer	FC-2584

Note: La calibración de estos equipos es anual en todos los países, a través de organismos acreditados ante Entidad Mexicana de Acreditación (EMA).  
Note: These equipments are calibrated annually in all cases, thru an approved entity by Entidad Mexicana de Acreditación (EMA).

El patrón volumétrico de Kimble-Chase es rastreado al Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST). El número de set de pesas calibradas rastreado al NIST (comprando a la prueba No. 822/8629-01).

Kimble-Chase's volumetric standard is traceable to National Institute of Standards and Technology (NIST). Kimble-Chase's master calibration weight set number traceable to NIST is 822/8629-01.

**Kordas Mielke, S. de R.L. de C.V.**  
Proceso No. 113 febrero 08  
 Zona Industrial Santa Juana 181/205  
 Guadalupe, Querétaro, México


ISO 9001:2008

Certificado por:  
Certified By:

IRPL

27/Jul/2016  
Fecha Expedición /  
Certification Date:

## ANEXO H. DOCUMENTO DE ESTIMACIÓN DE INCERTIDUMBRE

	<b>INSTITUTO BOLIVIANO DE TECNOLOGÍA NUCLEAR</b>	Código: CIAN- <b>PRT-CC 01/00</b>
	PROCEDIMIENTO DE ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE EN LA "DETERMINACIÓN DE POTASIO EN AGUA NATURAL POR EMISIÓN ATÓMICA"	Versión: 1ra Página 1 de 11

### ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE EN EL PROCEDIMIENTO DETERMINACIÓN DE POTASIO EN AGUAS NATURALES POR EMISIÓN ATÓMICA

CIAN - PRT - ESI

	Nombre	Puesto	Firma	Fecha
Elaboró:	GLADYS CHAMBI MAMANI			
Revisó:				
Aprobó:				
Localización del documento:				

	<b>INSTITUTO BOLIVIANO DE TECNOLOGÍA NUCLEAR</b>	<b>Código:</b> CIAN-PRT-CC 01/00
	<b>PROCEDIMIENTO DE ESTIMACION DE LA INCERTIDUMBRE EN LA “DETERMINACIÓN DE POTASIO EN AGUA NATURAL POR EMISIÓN ATÓMICA”</b>	<b>Versión:</b> 1ra
		Página 2 de 11

## 1. OBJETO

Estimar la incertidumbre en la determinación de potasio en agua natural por emisión atómica y reporta el resultado de la medición con precisión, ofreciendo garantías y calidad al cliente.

## 2. ALCANCE.


Este procedimiento es para la estimación de la incertidumbre en la determinación de potasio en muestras de agua natural por emisión atómica.

## 3. DEFINICIONES.

- Incertidumbre de medida. Parámetro asociado al resultado de una medición, que caracteriza la dispersión de los valores que podrían ser razonablemente atribuidos al mensurado.
- Mensurando. Magnitud particular sometida a medición
- Repetibilidad de los resultados de la medición. Proximidad entre los resultados de medición sucesivas al mismo mensurando, realizadas bajo las mismas condiciones de medición.
- Limite de detección. Es la menor cantidad que puede ser distinguida del fondo con cierto nivel de confianza especificado.
- Limite de cuantificación. Es la menor cantidad que puede ser determinada cuantitativamente con una incertidumbre asociada, para dado nivel de confianza.
- Soluciones patrón. Es la disolución que contiene una concentración conocida de un elemento o sustancia.

## 4. REFERENCIAS

- CIAN – PRT- CC 01/00, procedimiento para determinar de potasio en agua natural por emisión atómica.
- PRC4.2/03/03, procedimiento para la elaboración de procedimientos técnicos.
- PRC4.2/02/03, procedimiento para la codificación de los documentos
- CIAN – IN – 0011/03, instrucciones para el uso del flamómetro

	<b>INSTITUTO BOLIVIANO DE TECNOLOGÍA NUCLEAR</b>	Código: CIAN-PRT-CC 01/00
	<b>PROCEDIMIENTO DE ESTIMACION DE LA INCERTIDUMBRE EN LA “DETERMINACIÓN DE POTASIO EN AGUA NATURAL POR EMISIÓN ATÓMICA”</b>	Versión: 1ra Página 3 de 11

## 5. RESPONSABILIDADES.

El encargado del equipo es a su vez el encargado de los análisis, por lo tanto es el responsable de la preparación periódica de las disoluciones patrón, así como de vigilar su adecuada conservación, esta persona debe guardar todos los datos obtenidos de los análisis de manera segura y confiable.

## 6. PREREQUISITOS

El encargado del equipo debe de ser debidamente capacitado en todo lo referente al manejo y funcionamiento del equipo, análisis de las muestras o controles de calidad, relacionadas con esta técnica, antes de recibir el cargo. La persona responsable de dicha capacitación será aquella que este desempeñando dicho cargo con anterioridad.

## 7. PRECAUCIONES.

Se debe de revisar el funcionamiento correcto del equipo flamómetro, revisar la entrada de gas como de aire, revisar que la sílice se encuentre activada, para que no exista inestabilidad en las lecturas.

## 8. MUESTRO Y ALMACENAMIENTO

Las muestras deben de ser conservadas, tratadas y analizadas en un tiempo menor a las 72 horas y las lecturas en un lapso no mayor a las dos semanas para tener resultados mucho más precisos.

## 9. DESARROLLO

### 9.1 EQUIPO


El Equipo utilizado para la determinación es: Flamómetro digital Gallenkamp – (Fotómetro de llama de lectura directa).

### 9.2 MATERIALES

Los Materiales para la preparación de las soluciones son: Matraz aforado de 10ml, 25ml, 50ml, 100 ml; Micropipeta 100ul, 1ml, 5ml;

### 9.3 REACTIVOS

Los Reactivos necesarios son: Solución patrón de  $1000 \text{ mgL}^{-1} \text{K}^+$

	<b>INSTITUTO BOLIVIANO DE TECNOLOGÍA NUCLEAR</b>	Código: CIAN-PRT-CC 01/00
	<b>PROCEDIMIENTO DE ESTIMACION DE LA INCERTIDUMBRE EN LA “DETERMINACIÓN DE POTASIO EN AGUA NATURAL POR EMISIÓN ATÓMICA”</b>	Versión: 1ra Página 4 de 11

#### 9.4 PREPARACIÓN

Preparación de la solución curva patrón y la calibración del equipo.

- Conectado el instrumento, flamómetro (15 minutos antes de comenzar a leer)
- Preparar los patrones utilizando solamente material calibrado y lavado con HCl (diluciones para la curva patrón): 0, 2, 4, 6, 8, 10 ppm de potasio diluyendo a partir de la solución estándar 1000mg/L de potasio.
- Etiquetar con claridad los matraces con las soluciones patrón.
- Ajustar los flujos de gas (6 vueltas) y aire.
- Colocar el prisma de potasio en operación.
- Ajustar el control ZERO a 0
- Con la soluciones patrón comenzar a calibrar el equipo
- Aspirar los patrones de mayor concentración y utilizando el control fino, ajustar el valor de la intensidad al valor numérico correspondiente al estándar.
- Una vez que se han ajustado los valores de la intensidad a todas las soluciones patrón, el equipo está calibrado y listo para operarlo.

#### 9.5 PROCEDIMIENTO

- Las muestras de agua natural deben de estar previamente filtradas para que no presente ninguna interferencia en la lectura.
- La muestra se toma en un matraz de 10ml o vial adecuado.
- Si la muestra presenta una concentración fuera del rango a la curva de calibración, se debe de realizar una dilución.


#### 10 EXPRESIÓN DEL RESULTADO

El trabajo desarrollado se efectuó con una solución certificada de una concentración de 1000  $mgL^{-1}K^{+}$ , con materiales debidamente calibrados como matraces aforados y micropipetas de diferentes capacidades. Este procedimiento es aplicable para analizar potasio en muestras de agua natural. Expresión del resultado– modelo matemático

$$C_{\square} = \frac{C_F * V_F}{V_m}$$

Las variables de entrada para el modelo matemático aplicado son la concentración de la solución patrón, el volumen de la solución patrón y el volumen de la muestra.



	<b>INSTITUTO BOLIVIANO DE TECNOLOGÍA NUCLEAR</b>	Código: CIAN-PRT-CC 01/00
	<b>PROCEDIMIENTO DE ESTIMACION DE LA INCERTIDUMBRE EN LA “DETERMINACIÓN DE POTASIO EN AGUA NATURAL POR EMISIÓN ATÓMICA”</b>	Versión: 1ra Página 5 de 11

La curva de calibración se ajusta por mínimos cuadrados y se calcula la concentración leída mediante la ecuación.

$$y = bx + a$$

Donde  $y$  es la lectura de la intensidad,  $b$  es la pendiente,  $x$  la concentración teórica y  $a$  la ordenada en el origen de la curva de calibración.

## 11 CÁLCULO

### 11.1 Cuantificaciones de los componentes de incertidumbre

- **Incertidumbre del Material de referencia.** Se considero la concentración de la solución certificada o solución patrón de  $1000 \text{ mgL}^{-1}\text{K}^+$  de potasio con una incertidumbre  $\pm 1\%$ . En este caso, puesto que el certificado no presenta un nivel de confianza se considera una distribución rectangular por lo que de acuerdo al siguiente cálculo se tiene que para una solución de  $1000 \text{ mgL}^{-1}\text{K}^+$  su variación se encuentra en un parámetro de  $10 \text{ mgL}^{-1}\text{K}^+$  y se expresa de la siguiente manera:


$$u_{\text{estandar}} = \frac{10}{\sqrt{3}} = 5,77 \text{ ppm}$$

- **Incertidumbre del volumen de los estándares para la curva de calibración.** Los estándares de calibración preparados fueron los siguientes: 0, 2, 4, 6, 8, 10  $\text{mgL}^{-1}\text{K}^+$ ; para el caso del estándar de  $2 \text{ mgL}^{-1}\text{K}^+$  se considera sus respectivos factores de incertidumbre (calibración y temperatura), los cuales se calcularon de la siguiente manera:

Temperatura. La variación de la temperatura no se considera para esta etapa, porque no se presenta diferencia para la preparación de los estándares de calibración.

Incertidumbre de Calibración. Para la preparación de la solución de  $2 \text{ mgL}^{-1}\text{K}^+$  se trabajo con un matraz de capacidad de 10ml, la toma de la alícuota se efectuó con micro pipeta de capacidad 0.1 ml utilizando la ecuación de incertidumbre de calibración. Material calibrado y certificado por IBMETRO, debido a que se cuenta con el factor de cobertura el cálculo es:

$$u_{\text{cal.matraz}} = \frac{0,01}{2} = 0,005 \text{ ml} ;$$

	<b>INSTITUTO BOLIVIANO DE TECNOLOGÍA NUCLEAR</b>	Código: CIAN-PRT-CC 01/00
	<b>PROCEDIMIENTO DE ESTIMACION DE LA INCERTIDUMBRE EN LA “DETERMINACIÓN DE POTASIO EN AGUA NATURAL POR EMISIÓN ATÓMICA”</b>	Versión: 1ra
		Página 6 de 11

$$u_{cat.pipeta} = \frac{1}{2} = 0,5ul = 0,0005ml$$


Los componentes de incertidumbre se evaluaron de acuerdo al tipo y las características y son expresados en la siguiente tabla. Para todas las concentraciones de la curva de calibración.

**Tabla 1 Cuantificación de los componentes de la incertidumbre**

Cuantificación de los componentes de incertidumbre para la curva de calibración									
Alícuota	[C] ppm	Causa	TIPO	Instrumento	V (mL)	Factor (K)	U cert	incertidumbre	
V O L U M E N	0	0	Calibración	tipo B, triangular	matraz	10	2	0,010	0,00500
			Repetibilidad	tipo A					0,083
	0,02	2	Calibración	tipo B, triangular	matraz	10	2	0,010	0,00500
			Repetibilidad	tipo B, triangular	micro pipeta	0,1	2	0,001	0,00050
	0,04	4	Calibración	tipo B, triangular	matraz	10	2	0,010	0,00500
			Repetibilidad	tipo B, triangular	micro pipeta	0,1 ml	2	0,001	0,00050
	0,06	6	Calibración	tipo B, triangular	matraz	10	2	0,010	0,00500
			Repetibilidad	tipo B, triangular	micro pipeta	0,1 ml	2	0,001	0,00050
	0,08	8	Calibración	tipo B, triangular	matraz	10	2	0,010	0,00500
			Repetibilidad	tipo B, triangular	micro pipeta	0,1 ml	2	0,001	0,00050
	0,1	10	Calibración	tipo B, triangular	matraz	10	2	0,010	0,00500
			Repetibilidad	tipo B, triangular	micro pipeta	0,1 ml	2	0,001	0,00050
				tipo A				0,074	0,00015

En la tabla se introdujeron los datos necesarios para determinar sus respectivas incertidumbres estándares

Repetibilidad. Las condiciones de para la repetibilidad se consideran según las lecturas de la concentración y sus respectivas duplicaciones como se observa en la tabla. O los resultados encontrados en la validación.

	<b>INSTITUTO BOLIVIANO DE TECNOLOGÍA NUCLEAR</b>	Código: CIAN-PRT-CC 01/00
	<b>PROCEDIMIENTO DE ESTIMACION DE LA INCERTIDUMBRE EN LA “DETERMINACIÓN DE POTASIO EN AGUA NATURAL POR EMISIÓN ATÓMICA”</b>	Versión: 1ra
		Página 7 de 11

11.2 **Cálculo de la Incertidumbre de la curva de calibración.** La curva de calibración es uno de los elementos con notable aporte a la incertidumbre y la determinación de este se efectúa mediante las siguientes ecuaciones. Tomando como referencia los datos de la linealidad que son considerados en la validación de la metodología.

$$U_{cal.curv} = \sqrt{\frac{u_{ajust.curv}^2}{C_0} + \frac{u_{(0ppm)}^2}{c_{0ppm}} + \frac{u_{(2ppm)}^2}{c_{2ppm}} + \frac{u_{(4ppm)}^2}{c_{4ppm}} + \dots \dots \dots u_{(10ppm)}^2}$$

- **Incertidumbre de la curva de calibración para cada nivel**

Una vez identificados las fuentes de incertidumbre, finalmente la incertidumbre para el patrón de  $2\text{mgL}^{-1}\text{K}^+$  será calculado con la siguiente ecuación:

$$u_{(2ppm)} = C_{2ppm} * \sqrt{\left(\frac{u_v}{V_v}\right)^2 + \left(\frac{u_{al}}{V_{al}}\right)^2 + \left(\frac{u_{st}}{C_{st}}\right)^2 + \left(\frac{u_{rep}}{C_r}\right)^2}$$

Entonces tenemos:


$$u_{(2ppm)} = 2,05 * \sqrt{\left(\frac{0,005}{10}\right)^2 + \left(\frac{0,0005}{0,02}\right)^2 + \left(\frac{5,77}{1000_{st}}\right)^2 + \left(\frac{0,00856}{2,05_{st}}\right)^2} = 0,0526$$

A continuación se presenta las incertidumbres para cada estándar

	<b>INSTITUTO BOLIVIANO DE TECNOLOGÍA NUCLEAR</b>	Código: CIAN-PRT-CC 01/00
	<b>PROCEDIMIENTO DE ESTIMACION DE LA INCERTIDUMBRE EN LA “DETERMINACIÓN DE POTASIO EN AGUA NATURAL POR EMISIÓN ATÓMICA”</b>	Versión: 1ra
		Página 8 de 11

INCERTIDUMBRE DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN					
C(ppm) valor medio	$\left(\frac{u_{V_1}}{V_1}\right)^2$	$\left(\frac{u_{V_2}}{V_2}\right)^2$	$\left(\frac{u_{C_{ref}}}{C_{ref}}\right)^2$	$\left(\frac{u_{rep}}{C_{ref}}\right)^2$	$u(l) = c(l) \sqrt{u^A}$
0,02	2,50E-07		3,33E-05	2,71E-06	1,13E-04
2,05	2,50E-07	6,25E-04	3,33E-05	1,28E-09	5,26E-02
4,03	2,50E-07	1,56E-04	3,33E-05	3,48E-10	5,55E-02
5,94	2,50E-07	6,94E-05	3,33E-05	3,19E-10	6,03E-02
7,88	2,50E-07	3,91E-05	3,33E-05	2,09E-10	6,72E-02
9,64	2,50E-07	2,50E-05	3,33E-05	2,50E-10	7,38E-02

Para el cálculo de la incertidumbre se considero las incertidumbres de entrada de la calibración del material volumétrico y el de la alicuota; la solución patrón de  $1000 \text{ mgL}^{-1} \text{K}^+$  y su respectiva incertidumbre; y la repetibilidad de las lecturas de concentración.

	<b>INSTITUTO BOLIVIANO DE TECNOLOGÍA NUCLEAR</b>	Código: CIAN-PRT-CC 01/00
	<b>PROCEDIMIENTO DE ESTIMACION DE LA INCERTIDUMBRE EN LA “DETERMINACIÓN DE POTASIO EN AGUA NATURAL POR EMISIÓN ATÓMICA”</b>	Versión: 1ra Página 9 de 11

Promedio	u	sum
0,02 ±	1,13E-04	3,63E-05
2,05 ±	5,26E-02	6,59E-04
4,03 ±	5,55E-02	1,90E-04
5,94 ±	6,03E-02	1,03E-04
7,88 ±	6,72E-02	7,26E-05
9,64 ±	7,38E-02	5,86E-05
	suma	1,12E-03
u <sub>cal.curv</sub> <sup>2</sup>	=	0,240416

La tabla muestra la incertidumbre para cada estándar, se observa que existe variación para cada patrón se considero esta forma de cálculo debido a que el equipo es de lectura directa y no tiene ninguna forma de verificación más que la curva de calibración y de esta forma calcular la incertidumbre de la curva de calibración.

Finalmente se obtendrá la incertidumbre combinada debida a la calibración, se emplea la ecuación:

$$U_{\text{cal.curv}} = \sqrt{\left(\frac{u_{a.c}}{Co}\right)^2 + \sum_{i=1}^n \left(\frac{u_{i ppm}}{c_{i ppm}}\right)^2}$$

#### - Incertidumbre del ajuste de curva de calibración


Esta tabla indica los cálculos correspondientes al ajuste de curva de calibración

Se obtuvieron de las ecuaciones:

$$u_{(cc)} = \frac{S}{m} \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{1}{p} + \frac{(y_o - \bar{y})^2}{S_{xx}}}$$

*m* = es la pendiente de la recta,

*p* = número de mediciones para determinar *Co*,

	<b>INSTITUTO BOLIVIANO DE TECNOLOGÍA NUCLEAR</b>	Código: CIAN-PRT-CC 01/00
	<b>PROCEDIMIENTO DE ESTIMACION DE LA INCERTIDUMBRE EN LA “DETERMINACIÓN DE POTASIO EN AGUA NATURAL POR EMISIÓN ATÓMICA”</b>	Versión: 1ra
		Página 10 de 11

$n$  = número de mediciones realizadas en la curva de calibración,

$y_0 = C_0$  = concentración del analito leída por el equipo,

$\bar{y} = \bar{C}$  = promedio de los patrones de calibración

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n [I - (b + mC_j)]^2}{n-2}}$$


donde  $I$  es la lectura de las intensidades;  $b$  intercepto de la curva de calibración

$C_j$  concentración para obtener la curva de calibración

$$S_{xx} = \sum_{j=1}^n (C_j - \bar{C})^2$$

Incertidumbre de ajuste de curva		Variable	Resultado
$I - (b + mC)$	$S_{xx}$	$s =$	0,08847774
0,007552	25	$m =$	0,96428571
0,000249	9	$p =$	5
0,004686	1	$n =$	8
0,002744	1	$C_0 =$	2,58
0,003759	9	$\bar{C} =$	5
0,012324	25	$S_{xx} =$	0,03131324
0,03131324	70	$u(a.c)$	1,25849495
$S$	0,08847774	$[u(a.c)/C_0]^2$	0,23886278

Se tiene los resultados de las tablas de la curva de calibración y el ajuste de curva, para calcular la incertidumbre de la curva de calibración, estos resultados se calculan con la siguiente ecuación en y tenemos como resultado.  $U_{cal,curv}^2 = 0,2392 + 0,0011 = 0,2404$  (7.10)

	<b>INSTITUTO BOLIVIANO DE TECNOLOGÍA NUCLEAR</b>	Código: CIAN-PRT-CC 01/00
	<b>PROCEDIMIENTO DE ESTIMACION DE LA INCERTIDUMBRE EN LA "DETERMINACIÓN DE POTASIO EN AGUA NATURAL POR EMISIÓN ATÓMICA"</b>	Versión: 1ra
		Página 11 de 11

### Etapa II: Incertidumbre de la concentración de potasio

La muestra de agua natural se filtro previamente para que no presente ninguna interferencia en la lectura.

- Se aforo la muestra en una matraz de 10ml
- Se realizo las lecturas como se muestra en tabla

n	lectura				Co=	desv. St =	Incertidumbre	(u st./Co)^2
1	2,5	2,6	2,7	2,7	2,58	0,10351	0,036596253	0,00020198
2	2,4	2,5	2,6	2,6				

Se tiene la incertidumbre de la concentración de potasio en la muestra mediante el cálculo de las siguientes ecuaciones.

$$U_{(Co)} = \sqrt{\left(\frac{u_v}{V_p}\right)^2 + (U_{cc})^2 + \left(\frac{u_{st}}{C_{st}}\right)^2 + \left(\frac{u_{rsp}}{C_r}\right)^2}$$

$$U_{(Co)} = \sqrt{2,5 \times 10^{-7} + 0,2404 + (3,33 \times 10^{-7})^2 + 0,0020} = 0,49056 \quad (7.12)$$


### Estimación de la incertidumbre expandida

$$U_{co} = 0,49056 \times 2 = 0,9811 \quad (7.13)$$

### Reporte de la incertidumbre

Tomamos en cuenta la variabilidad que se presenta en la curva de calibración para el reporte de la incertidumbre y el de la muestra en partes por millón  $mgL^{-1}K^+$

$$Y_{co} = 2,58 \pm 0,98 \quad (7.14)$$

	<b>INSTITUTO BOLIVIANO DE TECNOLOGÍA NUCLEAR</b>	Código: CIAN-PRT-CC 01/00
	<b>PROCEDIMIENTO DE ESTIMACION DE LA INCERTIDUMBRE EN LA “DETERMINACIÓN DE POTASIO EN AGUA NATURAL POR EMISIÓN ATÓMICA”</b>	Versión: 1ra
		Página 12 de 11

### 12 REGISTROS

- CIAN – REG – CC 01/00, registro para la curva de calibración de potasio
- CIAN –REG- m registro de la muestra analizada

	Nombre	Puesto	Firma	Fecha
Elaborado:	GLADYS CHAMBI MAMANI			
Revisado:				
Aprobado:				
<b>Localización del documento:</b>				





## ANEXO I. FOTOGRAFIAS

Fotografía 1



Balanza analítica

Fotografía 2

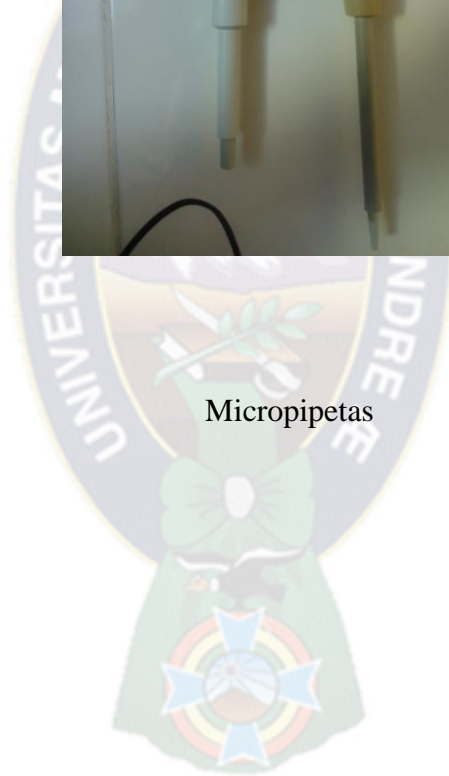


Flamómetro digital

### Fotografía 3



Micropipetas



Fotografía 4



Solución de referencia certificado

