

# METODOLOGÍA PARA EL CÁLCULO DE LA INCERTIDUMBRE EN LA DETERMINACIÓN DE COBRE POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

## METHODOLOGY FOR THE UNCERTAINTY OF COOPER DETERMINATION BY ATOMIC ABSORPTION SPECTROSCOPY

Ángel de J. Morales-Ramírez<sup>1</sup>, Elías Rángel-Salinas<sup>2</sup>, Adán Ramírez-López<sup>3</sup>,  
Héctor J. Dorantes-Rosales<sup>2</sup>

(1) Instituto Politécnico Nacional- CIITEC- Dpto. de Posgrado, Cerrada de Cecati S/N,  
Col. Santa Catarina Azcapotzalco, México D.F.

(2) Instituto Politécnico Nacional (I.P.N.-ESIQIE), Laboratorio de Análisis Metalúrgicos, Edif. "6" y Edif. "Z"  
Unidad Profesional Adolfo López Mateos, Zacatenco, México D.F. CP07738

(3) Universidad Autónoma Metropolitana (UAM-Azc.), Departamento de Materiales. Edif. "P", Av. San Pablo #180,  
Col. Reynosa, México D.F. CP02200  
(e-mail: adaramil@yahoo.com.mx)

*Recibido: 22/11/2011 - Evaluado: 19/12/2011 - Aceptado: 03/04/2012*

### RESUMEN

El presente estudio se enfoca en el desarrollo de una metodología de fácil aplicación para la determinación de la incertidumbre para laboratorios de ensayo que utilicen la técnica de absorción atómica, siguiendo los criterios y recomendaciones de las normas ISO (International Organization for Standardization). La metodología desarrollada se aplicó para la determinación de cobre, y se consideraron las cuatro principales fuentes de incertidumbre: las involucradas en la curva de calibración del equipo, las atribuidas al pesaje de la muestra, las debidas a dos medidas de volumen en la solución final analizada y las atribuidas a las operaciones de dilución. El análisis químico fue de  $50.85 \pm 0.62$  (%P) de Cu, y del análisis de los coeficientes de sensibilidad se establece que la principal fuente de incertidumbre la representan las mediciones de volumen, por lo que un laboratorio que desee mejorar la confiabilidad en sus mediciones deberá de mejorar este aspecto.

### ABSTRACT

The present study focuses on the development of an easily applicable methodology for determination of testing laboratories uncertainty which use atomic absorption technique, following the criteria and recommendations of the ISO (International Organization for Standardization). The developed methodology was applied to the determination of copper, and it was considered the four main sources of uncertainty: those involved in the calibration of equipment, those related to the weighing of the sample, and related to two measures of volume in the final analyzed solution and those involved in the dilution operations. Chemical analysis was  $50.85 \pm 0.62$  Cu (W%), from the analysis of the sensitivity coefficients is established that the main source of uncertainty is represented by the measurement of volume, so that a laboratory looking for improvement in their measurements reliability must improve certainty.

Palabras clave: calculo de incertidumbre; espectroscopia de absorción atómica; análisis químico; control de calidad  
Keywords: uncertainty calculation; atomic absorption spectrometry; chemical analysis; quality control

## INTRODUCCIÓN

El análisis químico tiene gran importancia durante la toma de decisiones en toda la industria química y metalmeccánica, por lo que es de gran importancia contar con resultados confiables que permitan tomar las decisiones adecuadas. Adicionalmente, durante las últimas décadas, la rapidez y el aumento del comercio internacional han provocado que se haga necesario la estandarización de los métodos de medición, así como la manera de interpretar los resultados, asegurando la validez y confiabilidad de los mismos (Ramachandran, 1999). De esta manera, la ISO (International Organization for Standardization) plantea a la incertidumbre (ISO, 1993) como el parámetro de medición para determinar la confianza para los laboratorios de ensayo, al considerar a la incertidumbre como el parámetro asociado al resultado de una medición, que caracteriza la dispersión de los valores que podrían atribuirse razonablemente a la medición (Fernandez & Mazziota, 2005). Para el cálculo de la incertidumbre de un método de medición, se considera que ésta dependerá de una serie de valores de entrada, los cuales se encuentran en función del proceso de medición en sí mismo, el cual debe de ser sujeto de ser modelado por una relación funcional que considere tanto las variables de entrada como las de salida. Sin embargo, el cálculo de la incertidumbre no siempre es sencillo, especialmente en el caso de métodos de medición en los cuales se vean involucradas diversas variables.

Para el planteamiento del modelo matemático, se deberá de calcular finalmente la Incertidumbre Estándar (IE), lo cual puede ser realizado mediante dos métodos propuestos (EWG, 1995), dependiendo de la forma en que la variable es estimada. La IE puede ser de Tipo A, cuando se determina como la desviación estándar obtenida a través de métodos experimentales, o de Tipo B, para métodos no experimentales. Es bien conocido que para el Tipo A, la incertidumbre se encuentra definida por la ecuación (1):

$$\mu = t_{n-1} \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (1)$$

Donde  $\mu$ =incertidumbre,  $t$ = t de student,  $s$ = desviación estándar de la medición, y  $n$ = número de experimentos realizados; mientras que para el Tipo B, la incertidumbre se calcula utilizando la ecuación (2):

$$\mu = \frac{\text{semiintervalo}}{\sqrt{n}} \quad (2)$$

Donde el intervalo usualmente lo representa un valor conocido, y  $n$  puede tomar el valor de 3, si se considera una distribución rectangular, o de 6 si es una triangular. Por otro lado, la contribución a la IE de la medición es estimada por la IE de cada magnitud de entrada multiplicada por un coeficiente de sensibilidad, el cual se calcula a partir de la derivada parcial del modelo mencionado anteriormente. Finalmente, la IE será obtenida al combinar de manera adecuada todas las contribuciones obtenidas de cada uno de los parámetros involucrados. Esta metodología es la recomendada por diversos organismos internacionales, y ya se ha implementado en diversas mediciones del área de la química (EWG, 1995; Shimadzu, 2002), principalmente para la determinación mediante técnicas de Espectroscopia de Plasma (Yenisoy-Karakas, 2012; Chudzinska *et al.*, 2011; D'Illio *et al.*, 2010).

En el caso particular de las mediciones por Espectroscopia de Absorción Atómica (EAA) diversos autores han propuesto metodologías de cálculo específicas para aplicaciones particulares, particularmente para aplicaciones en alimentos (Milde & Linhartová, 2011; Abete *et al.*, 2007) o en análisis de aguas residuales (Pinto *et al.*, 2012). La razón de lo anterior es que se considera que la preparación de la muestra para sistemas orgánicos es particular para cada caso de estudio, lo que lleva a que la incertidumbre relacionada con dichas determinaciones se vea afectada por este factor. Por otro lado, poca atención se ha prestado para la determinación de metales en aleaciones, a pesar de que comercialmente representa un tema de mayor interés.

En el caso de muestras sólidas, siempre y cuando la disolución ácida sea completa (Krata & Bulbska, 2005; Vale *et al.*, 2001), es posible considerar que este factor no afectará en la incertidumbre, siendo esto especialmente válido para el caso del análisis de aleaciones en las que se desea determinar metales. Por ejemplo, para el caso particular de la determinación de Cu en aguas (Duta, 2007), se consideran, las siguientes fuentes de incertidumbre:

1. Estabilización de la muestra de agua
2. Preparación de los estándares usados en la calibración del equipo
3. Procedimiento de calibración
4. Inyección de la muestra acuosa al equipo
5. Lectura del cobre a partir de la curva de calibración
6. Cálculo del contenido de Cu

Ahora bien, es evidente que para el caso de muestras sólidas, el primer factor no afectará a la medición. Por otro lado, el factor 4 es complicado de determinar, debido a que implica determinar de manera continua el flujo de gases que entran a la cámara de combustión, sin embargo, es posible considerar que la incertidumbre de esta componente se encontrará incluido en la propia lectura tanto de los estándares como de la muestra. Además, no se considera el peso de la muestra, al ser una muestra líquida. Finalmente, se ha demostrado para el análisis de Fe (Dubilliené *et al.*, 2010) que las principales fuentes de incertidumbre para este tipo de análisis son las relacionadas a las debidas a la medición en sí misma de la solución. Por lo tanto, el objetivo del presente trabajo es establecer una metodología para el cálculo de la incertidumbre en mediciones por EAA. Las condiciones que cumplirá la metodología propuesta es que pueda ser fácilmente aplicada para laboratorios de análisis cuyas muestras a analizar sean aleaciones metálicas, de tal manera que involucre solamente las variables que pueden ser comúnmente monitoreadas en dichas instalaciones. Con el fin de explicar más detalladamente el método propuesto, se utilizará a modo de ejemplo el análisis de Cu en una aleación metálica.

## DESARROLLO EXPERIMENTAL

Se utilizó una metodología convencional para el análisis de una muestra metálica por EAA de 1.3 g de muestra que son perfectamente homogenizados, y se les agrega 20 mL de agua regia para disolverla por calentamiento. La mezcla es diluida con agua destilada caliente y se filtra para obtener un volumen de 100 mL, de ésta se toma una alícuota de 5 mL y se afora a 100 mL, se toma otra alícuota de 10 mL y se afora a 100 mL, la cual se analiza por EAA obteniéndose un resultado de  $C_0 = 3.532 \text{ mg L}^{-1}$  de Cu. Todos los reactivos utilizados son de grado analítico. La solución es analizada en un Espectrofotómetro de Absorción Atómica Perkin Elmer AAnalyst 300, utilizando las líneas espectrales y la mezcla Aire-Acetileno recomendada por el fabricante para el análisis de cobre. El equipo fue calibrado previamente con una solución patrón de  $5 \text{ mg L}^{-1}$  de Cu, obteniéndose una respuesta en absorción continua. Toda la cristalería utilizada es de clase A y se encuentra debidamente calibrada, al igual que la balanza analítica utilizada (Ohaus Mod. 304), mientras que la solución patrón de Cu fue preparada a partir de una solución estándar de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  de High Purity Standards.

## CÁLCULO DE LA INCERTIDUMBRE

Definición del Mensurando

El primer paso para calcular la incertidumbre es la completa definición del mensurando a determinar, en éste caso la concentración en %Peso del Cu. Para ello, el espectrofotómetro realiza una curva de calibración, que ajusta por mínimos cuadrados, y calcula la concentración de la solución leída mediante la ecuación (3).

$$C_o = \frac{A_o - B}{m} \quad (3)$$

Donde  $C_0$  = Concentración del metal en la solución [ $\text{mg L}^{-1}$ ], A = Absorbancia del metal en absorción atómica, B = Ordenada al origen de la curva de calibración, m = Pendiente de la curva de calibración.

Ahora bien, la concentración en %P, se encontrará definida por la ecuación (4):

$$X = \frac{C_0 \cdot V \cdot d}{w \cdot 1000} \cdot 100 = \frac{C_0 \cdot V \cdot d}{w \cdot 10} \quad (4)$$

Donde X= Concentración en % peso del metal analizado en la muestra, C<sub>0</sub>= Concentración del metal en la solución [mg L<sup>-1</sup>], V= Volumen de la muestra leída en absorción atómica [L] d= Factor de dilución, w= Peso de la muestra [g], 1000= Factor de conversión de [mg] a [g]. Sustituyendo en la anterior ecuación los valores conocidos, se determina el contenido de Cu %P=5.08%.

#### Análisis de las variables involucradas

En la Figura 1 se muestra un análisis de causa-efecto de las variables involucradas en el proceso. Se observa que existen 5 factores que afectan la medición: la incertidumbre debida a la curva de calibración, la medida del volumen de la muestra analizada, las mediciones de volumen de las diluciones y 2 mediciones de peso: el de la muestra y el de la tara de la balanza. Será necesario por lo tanto la determinación de la incertidumbre de cada una de éstas fuentes.

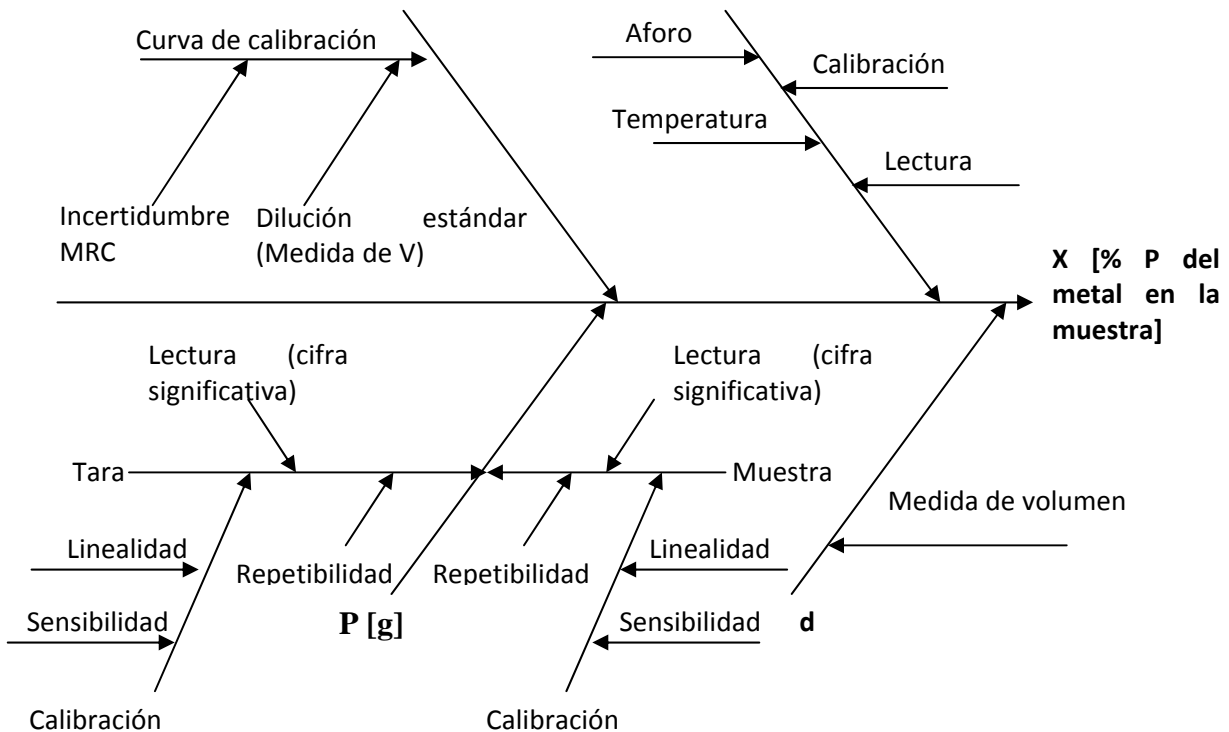


Fig. 1: Diagrama de causa y efecto de las variables involucradas.

La elección de las variables mostradas en el diagrama de causa-efecto se realizó bajo el criterio de que deben de establecerse relaciones de variables que puedan ser fácilmente medidas en la práctica diaria de un laboratorio. Respecto a la curva de calibración, se considera la incertidumbre del Material de Referencia Certificado (MRC) y las diluciones del mismo para realizar la curva de calibración del equipo y el ajuste de la misma durante el proceso de medición. Para el caso de la medida de peso, se considera la repetibilidad, la sensibilidad y la calibración, observando que es necesario considerar dos veces dichos valores, debido a que la operación de pesaje se realiza en sí misma en una primera etapa de tara a cero de la balanza, y una segunda de

pesaje de la muestra en sí misma. Finalmente, se consideran dos mediciones de volumen, una correspondiente al volumen final de la solución analizada, y la debida a las diluciones realizadas para llegar a dicha solución.

#### Definición del Modelo

En la ecuación (5) se muestra el modelo de incertidumbre propuesto para el cálculo, el cual consiste en el mensurado mencionado en la ecuación (3) y que es afectado por las variables mencionadas anteriormente:

$$X = \frac{C_0 \cdot V \cdot d}{w \cdot 10} \bullet f_{curva} \bullet f_{volumenmuestra} \bullet f_{peso} \bullet d_{dilucion} \quad (5)$$

Ya que la incertidumbre es la raíz de la suma cuadrática de las incertidumbres individuales multiplicadas por los coeficientes de sensibilidad, se tendrá como resultado la ecuación (6).

$$u = \sqrt{\left(\frac{\partial X}{\partial C_0}\right)^2 \cdot u_{C_0}^2 + \left(\frac{\partial X}{\partial V}\right)^2 \cdot u_V^2 + \left(\frac{\partial X}{\partial W}\right)^2 \cdot u_W^2 + \left(\frac{\partial X}{\partial d}\right)^2 \cdot u_d^2} \quad (6)$$

Donde  $u$  es la incertidumbre estándar, y las derivadas parciales en el interior de la raíz corresponden a los llamados coeficientes de sensibilidad, que puede interpretarse como la contribución de cada variable del modelo respecto al resultado del mismo. Para el caso particular se tendrán, por lo tanto, los 4 coeficientes mostrados en (6), que corresponden a la medición de la curva de calibración, al volumen final de solución analizada, al peso y a las diluciones respectivamente, tal como se determino en la Figura 1. Estos coeficientes se establecen derivando parcialmente cada variable respecto a  $X$  del modelo (5), estableciéndose por lo tanto las siguientes derivadas parciales:

$$\frac{\partial X}{\partial C_0} = \frac{Vd}{10W} \quad (7)$$

$$\frac{\partial X}{\partial V} = \frac{C_0 d}{10W} \quad (8)$$

$$\frac{\partial X}{\partial W} = -\frac{C_0 V d}{10W^2} \quad (9)$$

$$\frac{\partial X}{\partial d} = \frac{C_0 V}{10W} \quad (10)$$

Finalmente, la incertidumbre expandida, con un factor de cobertura  $k= 95\%$  estará dada por la ecuación (11).

$$U = 2u \quad (11)$$

Donde  $U$  es la incertidumbre expandida, mientras que  $u$  es la incertidumbre estándar.

## INCERTIDUMBRE DE LA MEDICIÓN

### Curva de calibración

Debido a que una de las mayores fuentes de incertidumbre consideradas es la curva de calibración del equipo y su respectiva regresión (Hsu & Chen, 2010), para este estudio se evaluará dicho efecto de la siguiente manera: la curva de calibración se obtuvo a partir de las siguientes soluciones patrón: 1, 2, 3, 4, y 5 mg L<sup>-1</sup>. La recta obtenida, una vez realizado el ajuste por mínimos cuadrados presenta un valor de pendiente  $m = 0.04869$ , y una ordenada al origen de  $b = 0.0020$  con un factor de correlación de  $r^2 = 0.99984$ .

#### a) Ajuste lineal de la curva de calibración

Se considerará la incertidumbre debida al ajuste por mínimos cuadrados del sistema, la cual se calculará de acuerdo a la expresión siguiente:

$$u(C_o) = \frac{S}{m} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(C_o - \bar{C})^2}{S_{xx}}} \quad (12)$$

Donde:  $m$  = Pendiente de la recta realizado por mínimos cuadrados,  $p$  = Número de mediciones para determinar  $C_o$ ,  $n$  = Número de mediciones realizadas en la curva de calibración,  $C_o$  = Concentración del metal medida por el equipo,  $\bar{c}$  = Promedio de los patrones de calibración utilizados durante la realización de la curva de calibración. Además, los factores  $S$  y  $S_{xx}$  es la desviación estándar de los residuales y las debidas a la curva de calibración respectivamente, y se calculan empleando las siguientes ecuaciones:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n A_j - [(b + mC_j)]^2}{n - 2}} \quad (13)$$

$$S_{xx} = \sum_{j=1}^n (c_j - \bar{c})^2 \quad (14)$$

Donde:  $S$  = Desviación estándar de los residuales,  $A$  = Absorbancia de los estándares,  $B$  = Ordenada al origen de la recta ajustada del equipo,  $i$  = Índice de números para los estándares de calibración,  $j$  = Índice para el número de mediciones para obtener la curva de calibración.

Para el caso estudiado, se obtuvieron los datos mostrados en la Tabla 1, y se estimó una incertidumbre  $\mu(C_o) = 0.0215$ .

Tabla 1: Datos de la curva de calibración

Concentración /mg L <sup>-1</sup>	Abs
1	0.051
2	0.101
3	0.15
4	0.198
5	0.243
$\bar{c} = 3$	

b) Estándar

La incertidumbre derivada del uso de la curva de calibración viene expresada por la del material de referencia y por las diluciones necesarias para obtener los diversos puntos de la misma.

• Material de Referencia

Para el caso del estándar de Cu, éste tiene una concentración de 1000 mg L<sup>-1</sup> con una incertidumbre de ±3 mg L<sup>-1</sup>. En este caso, puesto que el certificado no muestra el nivel de confianza, se asumirá una distribución rectangular, por lo que de acuerdo con el siguiente cálculo,  $\mu_{\text{estándar}} = 1.73 \text{ mg L}^{-1}$ :

$$\mu_{\text{estándar}} = \frac{3 \text{ mg L}^{-1}}{\sqrt{3}} = 1.73 \text{ mg L}^{-1} \quad (15)$$

• Preparación de estándares para curva de calibración

Los estándares de calibración preparados son los siguientes: 1, 2, 3, 4 y 5 mgL<sup>-1</sup>, para el caso del estándar de 1 mgL<sup>-1</sup>, si se considera que se han de preparar 100 mL del estándar, tendremos un factor de dilución  $f = V_{\text{final}}/V_{\text{alícuota}} = 1000$ . Por lo tanto, se tendrán dos volúmenes, el del volumen final y el de la toma de las alícuotas, ambos con sus respectivos factores de incertidumbre (repetibilidad, calibración y temperatura), los cuales se calculan de la siguiente manera:

Repetibilidad. Se calcula la repetibilidad a partir de analizar la desviación estándar (s) debida a la medida de volumen de un matraz de 100 mL, realizándose 10 experimentos, por lo que la incertidumbre será:

$$\mu_{\text{rep}} = \frac{s}{\sqrt{n}} = \frac{0.026 \text{ mL}}{\sqrt{10}} = 0.0082 \text{ mL} \quad (16)$$

Calibración del matraz. Para calcular esta componente, se asume la incertidumbre especificada por el fabricante (Matraz volumétrico Tipo A, 0.1 mL) y una distribución triangular, por lo tanto:

$$\mu_{\text{calib}} = \frac{0.1 \text{ mL}}{\sqrt{6}} = 0.0408 \text{ mL} \quad (17)$$

Temperatura. Se asume que la diferencia en temperatura durante el análisis de la muestra es de ±0.8 °C: Además, se sabe que el agua tiene un coeficiente de expansión térmica de  $2.1 \times 10^{-4} \text{ °C}^{-1}$ , por lo que, asumiendo una distribución triangular, tenemos:

$$\mu_{\text{temp}} = \frac{\pm(100 \cdot 8 \cdot 2.1 \times 10^{-4})}{\sqrt{3}} = 0.0970 \text{ mL} \quad (18)$$

En resumen, la Tabla 2 muestran los valores de la incertidumbre calculada para cada uno de los factores para el caso de la medida final del volumen; los cuales se calcularon empleando los métodos de Tipo A o Tipo B respectivamente.

Tabla 2: Incertidumbre debida a la medida de volumen de estándares

Causa	Tipo	Incertidumbre / mL
Repetibilidad	Tipo A, 10 experimentos	0.0082
Calibración	Tipo B, Triangular	0.0408
Temperatura	Tipo B, Triangular	0.0970

Por lo tanto, la incertidumbre derivada de la medida de volumen en el matraz será calculada resolviendo la ecuación (19).

$$u(V) = \sqrt{u(rep)^2 + u(calib)^2 + u(Temp)^2} = \sqrt{0,0082^2 + 0,0408^2 + 0,097^2} = 0,1055mL \quad (19)$$

Donde cada uno de los términos de la raíz representan la incertidumbre debida a la repetibilidad, a la calibración y a la temperatura, respectivamente, y fueron calculados conforme al procedimiento descrito anteriormente y los resultados mostrados en la tabla 2.

Por otro lado, para preparar los estándares es necesario tomar alícuotas. Por ejemplo, para preparar el estándar de  $1 \text{ mgL}^{-1}$ , es necesario tomar 0.1 mL del estándar certificado. En la Tabla 3 se muestran los valores calculados para estas incertidumbres, los cuales fueron calculados siguiendo el mismo procedimiento descrito anteriormente para la medida de volumen.

Tabla 3: Incertidumbre debida a la medida de volumen de dilución de los estándares

Causa	Tipo	Incertidumbre / mL
Repetibilidad	Tipo A, 10 experimentos	$8.22 \times 10^{-6}$
Calibración	Tipo B, Triangular	$4.08 \times 10^{-5}$
Temperatura	Tipo B, Triangular	$9.7 \times 10^{-5}$

Finalmente, la incertidumbre derivada de la alícuota será:

$$u(V_{ali}) = \sqrt{u(rep)^2 + u(calib)^2 + u(Temp)^2} = 1,055 \times 10^{-4} \text{ mL} \quad (20)$$

Y la incertidumbre derivada de la dilución será:

$$u(f) = \sqrt{\left(\frac{u_v}{V}\right)^2 + \left(\frac{u_{al}}{V_{al}}\right)^2} = \sqrt{\left(\frac{0,1055mL}{100mL}\right)^2 + \left(\frac{1,055 \times 10^{-4} \text{ mL}}{0,1mL}\right)^2} = 1,49 \times 10^{-3} \quad (21)$$

Donde los términos de la raíz representan la incertidumbre debida a la medición del volumen del estándar y a la de las alícuotas, respectivamente.

Finalmente, la incertidumbre generada por el patrón de  $1 \text{ mgL}^{-1}$ , será:

$$u(1ppm) = \sqrt{\left(\frac{u_{est}}{c_{est}}\right)^2 + \left(\frac{u_f}{f}\right)^2} = \sqrt{\left(\frac{1,73}{1000}\right)^2 + \left(\frac{1,49 \times 10^{-3}}{1000}\right)^2} = 0.00173 \text{ mgL}^{-1} \quad (22)$$

Donde  $\mu_{est}$  = incertidumbre del estándar a preparar (15),  $c_{est}$  = concentración del material de referencia ( $1000 \text{ mg L}^{-1}$ ),  $\mu_f$  = incertidumbre del factor de dilución (21), y  $f$  = factor de dilución

De manera análoga, al calcular las incertidumbres para los estándares de 2, 3, 4 y 5  $\text{mgL}^{-1}$ , se observa que estas cambian únicamente en el valor derivado de la incertidumbre de la temperatura, y por lo tanto, realizando la misma secuencia se llega a la conclusión de que es la misma incertidumbre para todos los estándares, es decir,  $0.00173 \text{ mgL}^{-1}$ , debido a que el componente mayor lo representa la incertidumbre debida al material de referencia.



Finalmente se obtendrá la incertidumbre debida a la calibración,  $C_0$  empleando la ecuación (23).

$$u(C_0) = \sqrt{u_{ajuste}^2 + 5u_{est}^2} = \sqrt{(0.0215\text{mgL}^{-1})^2 + 5(0.0017\text{mgL}^{-1})^2} = 0.0218\text{gL}^{-1} \quad (23)$$

### Volumen

De los cálculos mostrados anteriormente para la preparación de los estándares, resulta evidente que la medida de volumen que se analiza en el equipo, después de las diluciones pertinentes, resulta un término de gran importancia, debido a que es en ella misma donde se concentra el mayor error, como se demostrará posteriormente. Para el volumen analizado en el espectrofotómetro (100 mL) se tiene la misma secuencia de cálculo mostrada anteriormente, al ser una medida de volumen similar y se encuentra resumida en la Tabla 4 con una incertidumbre de 0.1055 mL ( $1.055 \times 10^{-4}$  L).

Tabla 4: Incertidumbre debida a la medida de volumen de la solución analizada.

Causa	Tipo	Incertidumbre / mL
Repetibilidad	Tipo A, 10 experimentos	0.0082
Calibración	Tipo B, Triangular	0.0408
Temperatura	Tipo B, Triangular	0.0970

### Peso

Puesto que la concentración de cualquier analito depende de la cantidad de materia que se analice, la incertidumbre derivada de la toma de peso deberá de considerarse en un análisis de la incertidumbre de dicha determinación. Para el cálculo de la incertidumbre debida al peso, se considerarán los siguientes factores: repetibilidad de la muestra y la linealidad de la balanza, ya que otros factores que afectan éste tipo de mediciones, tal como la escala o la sensibilidad, están incluidas en el cálculo de repetibilidad. Los valores calculados se muestran en la Tabla 5, y la incertidumbre final es 0.0005 g.

Tabla 5: Incertidumbre debida a la medida de volumen de la solución medida.

Causa	Tipo	Incertidumbre / g
Repetibilidad	Tipo A, 10 experimentos	0.0005
Calibración	Tipo B, Triangular	0.0009

### Factor de dilución

Se le llama factor de dilución a la serie de operaciones que tienen como objetivo diluir una solución, para lo cual se realizan operaciones de toma de alícuotas y su dilución en volúmenes determinados. Puesto que involucra la toma de volúmenes, se considera un factor importante para el cálculo de la incertidumbre. Para el caso del ejemplo estudiado, tenemos que, con el fin de disminuir la concentración del Cu de la muestra original para que pueda ser analizada por el EAA, se realizó una dilución de 10 mL en 100 mL, y de esta solución se realizó una segunda dilución de 5 mL en 100 mL, por lo tanto el factor de dilución será:

$$f = \frac{100}{10} \cdot \frac{100}{5} = 200 \quad (24)$$

La incertidumbre estaría dada por la medición de 4 volúmenes: 2 matraces de 100 mL, una pipeta de 5 mL y una de 10 mL. Como se mencionó anteriormente, la incertidumbre de las medidas de volumen se encuentra definida por la repetibilidad, la calibración y la temperatura. En el caso de los matraces de 100 mL, la

incertidumbre es de 0,1055 mL como se calculo anteriormente. Mientras tanto, para las pipetas de 10 mL y 5 mL, los componentes de incertidumbre se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6: Incertidumbre debida a la medida de volumen de pipetas

Causa	Tipo	10 mL	5 mL
		Incertidumbre / mL	Incertidumbre / mL
Repetibilidad	Tipo A, 10 experimentos	0.0008	0.0004
Calibración	Tipo B, Triangular	0.0082	0.0061
Temperatura	Tipo B, Triangular	0.0097	0.0049

Por lo tanto, la incertidumbre de las pipetas de 10 mL y 5 mL será, siguiendo el mismo procedimiento utilizado anteriormente para el cálculo de incertidumbre de volumen, 0.0127 y 0.0078 mL respectivamente. Finalmente, en concordancia con Shimadzu (2002), la incertidumbre del factor de dilución estará en función del material utilizado para dicha operación, es decir para este caso:

$$u(f) = \sqrt{\left(\frac{\mu_{matraz100mL}}{100mL}\right)^2 + \left(\frac{\mu_{matraz100mL}}{100mL}\right)^2 + \left(\frac{\mu_{pipeta10mL}}{10mL}\right)^2 + \left(\frac{\mu_{pipeta5mL}}{5mL}\right)^2} \quad (25)$$

Sustituyendo con los valores calculados anteriormente, se tiene:

$$u(f) = \sqrt{\left(\frac{0,1055mL}{100mL}\right)^2 + \left(\frac{0,1055mL}{100mL}\right)^2 + \left(\frac{0,0127mL}{10mL}\right)^2 + \left(\frac{0,0078mL}{5mL}\right)^2} = 0,0025mL \quad (26)$$

#### Cálculo de incertidumbre combinada

Resolviendo los coeficientes de sensibilidad mostrados en las ecuaciones 7-10, tenemos los valores mostrados en la Tabla 7. Es claro que el mayor coeficiente de sensibilidad es la medida del volumen analizado seguido de la toma de peso de la muestra.

Tabla 7: Evaluación de coeficientes de sensibilidad.

Coficiente	Ecuación	Resultado
Concentración $C_0$	$\frac{\partial X}{\partial C_0} = \frac{(0.1)(200)}{10(1.39)}$	1.4391 mgL <sup>-1</sup>
Volumen analizado	$\frac{\partial X}{\partial V} = \frac{(3.532)(200)}{10(1.39)}$	50.82 L
Peso	$\frac{\partial X}{\partial W} = -\frac{(3.532)(200)(0.1)}{10(1.39)^2}$	3.656 g
Factor de dilución	$\frac{\partial X}{\partial d} = \frac{(3.532)(0.1)}{10(1.39)}$	0.0254

La Tabla 8 muestra el resumen de los valores de las incertidumbres calculadas para los diversos factores involucrados en la medición de Cu por EAA mediante el procedimiento propuesto.

Tabla 8: Valores e incertidumbres en la determinación de Cu por EAA.

Variable	Descripción	Valor medido experimentalmente (X)	Incertidumbre estándar ( $\mu$ )	Incertidumbre estándar relativa ( $\mu/X$ )
$C_0$	Concentración leída en EAA	3.532 mg L <sup>-1</sup>	0.0218 mg L <sup>-1</sup>	0.0062
V	Volumen analizado	100 mL	0.1055 mL	0.0011
W	Peso	1.39 g	0.005 g	0.0038
f	Factor de dilución	200	0.0025	1.25X10 <sup>-4</sup>
P	% Cu	5.08	0.1464	0.028

Donde el valor de la incertidumbre del análisis de Cu por EAA utilizando el método propuesto (P) mostrado al final de la Tabla 8, se calcula a partir de la ecuación (6) utilizando los valores los coeficientes de sensibilidad (Tabla 7) y los de la incertidumbre estándar relativa (Tabla 8), de tal manera se tendrá:

$$u = \sqrt{(1.4391)^2 \left(\frac{0.0218}{3.532}\right)^2 + (50.82)^2 \left(\frac{0.1055}{100}\right)^2 + (3.656)^2 \left(\frac{0.005}{1.39}\right)^2 + (0.02541)^2 \left(\frac{0.0025}{200}\right)^2} \quad (22)$$

$$u = 0.1464$$

Por lo tanto, considerando el factor de cobertura  $k=2$ , la incertidumbre de la medición es  $\mu=0.62\%$ , y finalmente el resultado de la medición es:

% Peso Cu=5.08  $\pm$ 0.2928%.

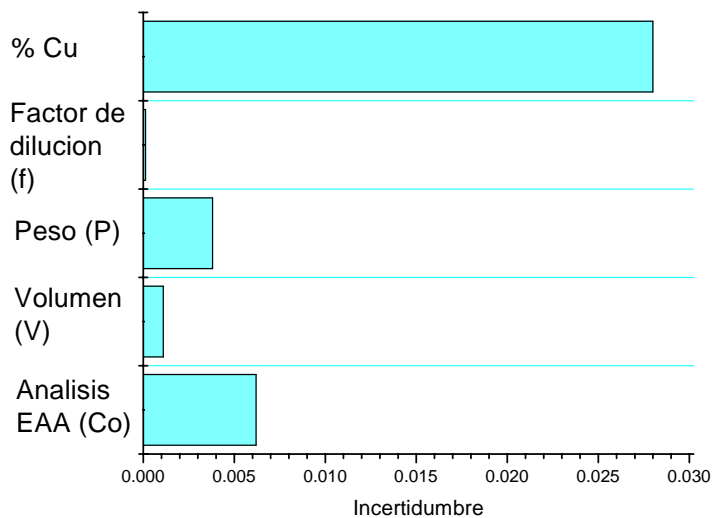


Fig. 2: Contribución de las variables en la incertidumbre de la prueba.

La Figura 2 muestra las contribuciones que tienen cada una de las variables ( $C_o$ ,  $W$ ,  $V$  y  $f$ ) en el valor de la incertidumbre de  $P$  para el análisis de  $Cu$  por EAA. Se observa que el factor de dilución prácticamente no afecta, y esto es porque mientras se mantengan las operaciones de dilución dentro de la repetibilidad de las mismas, no deberán de afectar de manera significativa el análisis. Sin embargo, lograr este objetivo requiere que el analista se mantenga en los niveles de confiabilidad necesarios en las mediciones de volumen. Lo mismo aplica para el volumen final  $V$  medido. Por otro lado, el peso afecta aproximadamente un 14% del valor total de la incertidumbre, por lo que la correcta práctica de laboratorio es una vez necesaria, lo que incluye particularmente la calibración de la balanza. El factor que en mayor medida contribuye a la incertidumbre es la medición propia del EAA, lo cual es de esperar puesto que ahí es donde más operaciones se ven involucradas, desde la medición en sí misma hasta la preparación de los estándares y su ajuste lineal. Es imperativo, por lo tanto, que con el fin de mantener esta componente en el menor nivel posible, deberá prestarse especial cuidado en la elección de los estándares de la curva de calibración, además, entre mayor sea el número de éstos menos será la incertidumbre de la prueba.

## CONCLUSIONES

Se desarrolló una metodología simple para el cálculo de la incertidumbre de mediciones por EAA para el caso de  $Cu$ . Los resultados muestran que el principal componente de incertidumbre son las mediciones en el equipo, lo cual es de esperarse puesto que en el método propuesto se concentran ahí la mayor cantidad de variables aleatorias del proceso, por lo que un laboratorio que desee disminuir su incertidumbre puede mejorar las prácticas de laboratorio en éste punto, seleccionando una mayor cantidad de estándares, asegurándose de trabajar con MRC certificados y poner especial atención a que los ajustes de la curva de calibración sean aceptables. Finalmente, el método propuesto para el cálculo de incertidumbre de EAA puede ser fácilmente aplicado a otros elementos y tipos de muestra.

## REFERENCIAS

1. Abete, M.C., Prearo, M., Gavinelli, S., Tarasco, R., Marchis, D. & Squadrone, S. (2007). Detection of selenium in feed: validation of an ETA-AAS method according to EC regulation 882/2004. *American Laboratory*, 39, 16-18.
2. Chudzinska, M., Debska, A. & Baralkiewicz, D. (2011). Method validation for determination of 13 elements in honey samples by ICP-MS. *Accreditation and Quality Assurance*, 17, 65-73.
3. D'Ilio, S., Majorani, C., Petrucci, F., Violante, N. & Senofonte, O. (2010). Method validation for the quantification of As, Cd, Hg and Pb in blood by ICP-MS for monitoring purposes. *Analytical Methods*, 2, 2049-2054.
4. Dubiliené, J., Raudiené, E. & Zilinskas, R.P. (2010). Uncertainty of measurement in spectronic analysis: A study case. *Measurement*, 43, 113-121.
5. Duta, S., Robouch, P., Barbu, L. & Taylor, P. (2007). Practical aspects of the uncertainty and traceability of spectrochemical measurement results by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B*, 62, 337-343.
6. EWG-Eurachem Working Group (2000). Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, Laboratory of Government Chemist, Teddington, 2<sup>nd</sup> Edition. <http://www.eurachem.org/guides/pdf/QUAM2000-1.pdf>
7. Fernandez Espina, D. & Mazziota, D. (2005). Gestión de la Calidad en el Laboratorio Clínico, pp. 378-379. 1<sup>a</sup> ed. España: Ed. Médica Panamericana.
8. ISO (2005). Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, Geneva. 2<sup>nd</sup> Edition.

9. Krata, A. & Bulbska, E. (2005). Critical evaluation of analytical performance of atomic absorption spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry for mercury determination. *Spectrochimica Acta Part B*, 60, 345-350.
10. Hsu, K. & Chen, C. (2010). The effect of calibration equations on the uncertainty of UV-Vis spectrophotometric measurements. *Measurement*, 43, 1525-1531.
11. Milde, D. & Linhartová, A. (2010). Determination of arsenic in nuts by AAS - method verification and uncertainty estimation. *Chemické Listy*, 105, 707-711.
12. Pinto, J.J., García-Vargas, M. & Moreno, C. (2012). Enhanced spectrophotometric methods for trace metal determination in waters: Zinc as an example. *Analytical Methods*, 4, 147-152.
13. Ramachandran, R. (1999). Uncertainty of measurement in spectrophotometric analysis: case study. *The Analyst*, 124, 1099-1103.
14. Shimadzu Co (2002). Estimation of uncertainty in flame absorption spectrophotometry, *Boletín No. A313*. <http://www2.shimadzu.com/apps/appnotes/app312.pdf>
15. Vale, M.G.R., Silva, M.R., Welz, B. & Lima, E.C. (2001). Determination of cadmium, copper and lead in mineral coal using solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B*, 56, 1859-1873.
16. Yenisoy-Karakas, S. (2012). Estimation of uncertainties of the method to determine the concentrations of Cd, Cu, Fe, Pb, Sn and Zn in tomato paste samples analysed by high resolution ICP-MS. *Food Chemistry*, 132, 1555-1561

