

Incertidumbre de medición en química analítica. Evaluación numérica de las contribuciones a la recta de calibración

Castro, L.⁽¹⁾; Kornblit, F.⁽²⁾; Puglisi, C.⁽¹⁾

⁽¹⁾INTI-Programa de Metrología en Química

⁽²⁾INTI-Física y Metrología

Introducción

La calibración de los equipos utilizados en las mediciones químicas requiere por lo general graficar la señal generada por el instrumento en función de valores conocidos del mesurando, y ajustar la curva en base a un modelo de regresión lineal o no lineal. Los valores conocidos del mesurando son realizados mediante patrones de calibración (por ejemplo, soluciones de calibración preparadas a partir de compuestos puros, materiales de referencia, etc). El cálculo de incertidumbres asociadas a la curva de calibración y a la utilización de esta para la medición de muestras, por lo general, sólo tiene en cuenta componentes de incertidumbre estimables estadísticamente como la repetibilidad de las señales y la falta de ajuste^{[1][2][3]}. Es necesario, sin embargo, evaluar si la influencia de la incertidumbre en las concentraciones de los materiales de calibración es o no despreciable frente a los componentes estadísticos, y, en caso afirmativo, incluirla. En trabajos anteriores^[4], se ha presentado una metodología general para resolver este problema, desde el punto de vista teórico.

En este trabajo, se encara el mismo problema utilizando el método de Monte Carlo para la evaluación de las incertidumbres de medición^{[5][6]}. Se realizaron estudios por simulación numérica para cuantificar el efecto producido por la incertidumbre de los materiales de calibración en la incertidumbre total, y de esta manera, dotar a los analistas de un criterio para decidir, en cada caso específico, si la incertidumbre asociada a los patrones debe ser tomada en cuenta o no.

Metodología

Se simularon gran cantidad de rectas de calibración, basándose en resultados analíticos, a saber:

- Se consideraron 5 patrones, con concentraciones del orden de: $x_1=0,01\%$, $x_2=0,025\%$, $x_3=0,1\%$, $x_4=0,25\%$, $x_5=1\%$ (% m/m). Cada x se representó con una distribución gaussiana cuyos valores medios son los que se indican mas arriba, y su dispersión es la incertidumbre de los patrones.

- Para cada uno de los valores de x , fueron generadas señales simuladas computacionalmente, de acuerdo a distribuciones gaussianas, con un valor medio

$$a + b \cdot x_i$$

que simula el valor alineado sobre la recta teórica, donde a y b son los parámetros de dicha recta

y una dispersión σ_e

que simula la desviación standard residual del análisis en cuestión. Como valores teóricos para a , b y σ_e fueron utilizados datos típicos obtenidos en ensayos cromatográficos.

- Una vez generada esta recta, se simuló una señal analítica en el centro del rango de trabajo, y se calculó la correspondiente concentración de una muestra incógnita simulada.

- Todo el proceso anterior fue repetido gran cantidad (N) de veces, obteniendo la incertidumbre del resultado analítico como la desviación standard de los N resultados simulados obtenidos

- A su vez, todo el proceso anterior fue realizado con distintos valores de incertidumbre asignados a los patrones, desde 0,1% al 1% de sus concentraciones (incertidumbre relativa)

- Además, es necesario evaluar el efecto de las posibles correlaciones entre patrones. Por ejemplo, en el caso en que las soluciones de calibración son obtenidas por diluciones a partir de una única solución madre. El componente de incertidumbre asociado a esta última genera efectos correlacionados sobre los distintos valores de x . En ocasiones, esta correlación no resulta despreciable. En este trabajo, el proceso de simulación fue realizado con diferentes valores de correlación entre sí de las concentraciones patrones, variando aquellos entre 0 y 1.

- Finalmente, se evaluaron las incertidumbres en cada caso, y se compararon los resultados obtenidos con la fórmula presentada en ^[4]

Resultados

En la siguiente tabla se observan las incertidumbres obtenidas, por el cálculo del modelo anterior^[4] (A) y por simulación (S), para una posible muestra cuya concentración corresponda al centro del rango de linealidad considerado, ($c=0.25g/100g$), para distintos valores de incertidumbres en las soluciones de calibración (1ª.col.). Se consideró correlación nula. Para facilitar la comparación entre ambos métodos de estimación de incertidumbre, los resultados se presentan con tres cifras significativas.

ur(x)	u(x)/σ _e	u(x) (g/10000g)	
		A	S
0.06%	0.2	0.070	0.069
0.08%	0.3	0.071	0.071
0.10%	0.4	0.072	0.070
0.12%	0.5	0.073	0.072
0.14%	0.5	0.074	0.073
0.16%	0.6	0.075	0.073
0.18%	0.7	0.077	0.078
0.20%	0.7	0.079	0.079
0.23%	0.8	0.081	0.080
0.25%	0.9	0.083	0.084
0.28%	1.0	0.086	0.089
0.31%	1.1	0.089	0.084
0.34%	1.2	0.093	0.091
0.38%	1.4	0.099	0.101
0.43%	1.6	0.106	0.104
0.50%	1.8	0.115	0.116
0.59%	2.2	0.130	0.127
0.75%	2.7	0.155	0.155
1.09%	4.0	0.213	0.215

En el gráfico 1 se muestra como varía la incertidumbre analítica total, calculada por ambos métodos, en función del peso relativo de la incertidumbre de los patrones, esto es, de la relación entre este componente y la incertidumbre asociada al ajuste estadístico:

$$u(x)/\sigma_e$$

(esta relación se muestra también en la segunda columna de la tabla anterior). Finalmente, en el gráfico 2 se muestra el efecto en la incertidumbre total de las correlaciones entre las incertidumbres de los diferentes patrones.

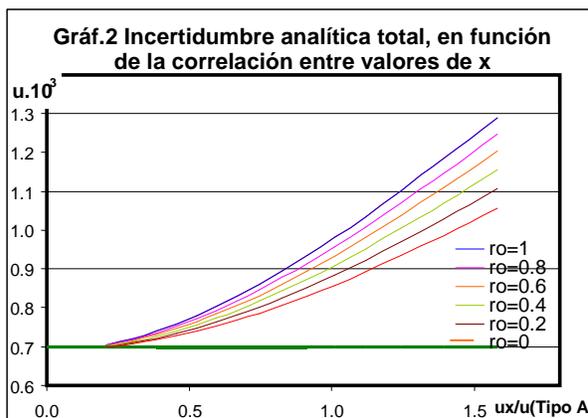
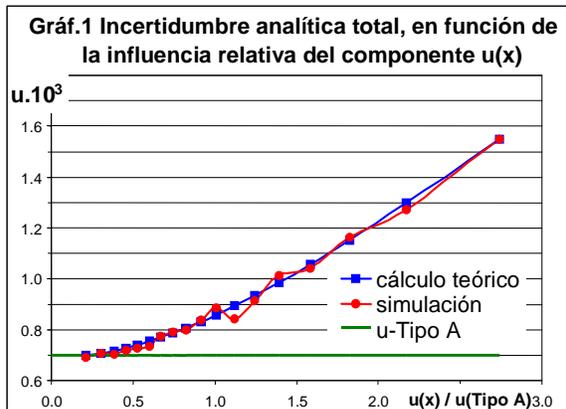
Conclusiones

1. Los resultados obtenidos por simulación numérica son casi idénticos a los calculados mediante las fórmulas mostradas en ^[4], por lo tanto, este trabajo puede ser entendido como validación de aquéllas.
2. Se puede concluir que, si la correlación entre las concentraciones de los distintos materiales de calibración es inexistente o despreciable, la incertidumbre de éstos sólo comienza a tener

influencia en la incertidumbre total cuando adquieren valores del orden del 50% de la incertidumbre estadística. En caso contrario, las mismas pueden ser ignoradas en la combinación de incertidumbres

3. A medida que aumenta la correlación entre las incertidumbres de los patrones, la influencia de estos en la incertidumbre total crece. Esto significa que se debe tener especial cuidado en estos casos.

4. El método de simulación numérica para cálculos de incertidumbre asociada a rectas de calibración se muestra como una herramienta vigorosa en la práctica metrológica en química.



Referencias

- [1] Quantifying uncertainty in analytical measurement, Published on behalf of EURACHEM by Laboratory of the Government Chemist, London, 1995 ISBN0-948926-08-2
- [2] Anderson. *Practical Statistics for Analytical Chemistry*, Van Nostrand Reinhold Co., N.Y.
- [3] Cálculo de incertidumbres para curvas de calibración. C.Puglisi, F. Kornblit. 3as Jornadas de Desarrollo e Innovación, INTI, octubre de 2000.
- [4] Incertidumbre de medición en química analítica. Recta de calibración. C.Puglisi, F. Kornblit. InfoSIM n° 8, 2002.
- [5] Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, Supplement 1: Numerical Methods for the Propagation of Distributions. 2004, JCGM (Joint Committee for Guides in Metrology)
- [6] Fernando Kornblit, Comentarios Al Suplemento 1 de La Guía De La Propagación De Incertidumbres A La Propagación De Distribuciones. Publicado en INFOSIM, Buenos Aires, agosto 2004

Para mayor información contactarse con: cpuuglisi@inti.gov.ar, ferk@inti.gov.ar, lcastro@inti.gov.ar