



JORNADAS DE DESARROLLO E INNOVACION

OCTUBRE 2000

Instrumentación, Control y Metrología

Precompetitivo

Desarrollo Tecnológico

Cálculo de incertidumbre para curvas de calibración

Celia Puglisi, DPNM
cpuglisi@inti.gov.ar

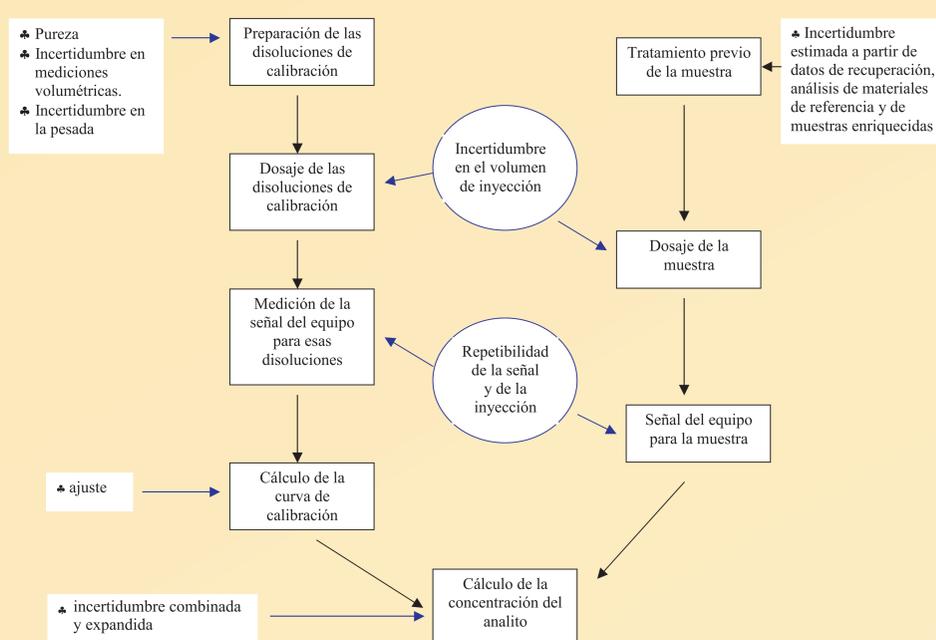
Fernando Kornblit, CEFIS
ferk@inti.gov.ar

La evaluación de la incertidumbre de medición en la química analítica ha despertado en los últimos años un marcado interés y ha promovido muchas discusiones. Se acepta en general que para evaluar si un resultado de análisis es apto para el propósito al cual se lo destinará, es indispensable realizar una estimación de la incertidumbre de medición y compararla con el nivel de confianza requerido. La GUM requiere que se identifiquen todas las posibles fuentes de incertidumbre asociadas con el proceso de medición y que se estime su magnitud con datos obtenidos experimentalmente o con los que se encuentren en la literatura. Posteriormente se combinan estas incertidumbres individuales para obtener las incertidumbres estándar y expandida para el proceso total. Sin embargo el método usualmente utilizado por los químicos analíticos para calcular incertidumbres hace uso del concepto de "comportamiento global del método", usando parámetros como precisión y recuperación obtenidos mediante la validación del método o por estudios colaborativos. Este procedimiento también está contemplado en la GUM, pero el análisis de las distintas fuentes de incertidumbre permite evaluar las etapas del proceso de medición y por lo tanto distinguir las que pueden ser críticas para controlarlas y mejorarlas si eso fuera posible.

Un proceso de medición típico en la química analítica instrumental puede por lo general dividirse en dos etapas, una en la cual la muestra se somete a un proceso previo que puede ser de concentración, de disgregación, calcinación, extracción, etc., tendiente a aislar el analito de interés y a separarlo lo mejor posible de la matriz, y otra etapa en la cual la muestra así procesada se somete a la medición en algún equipo previamente calibrado.

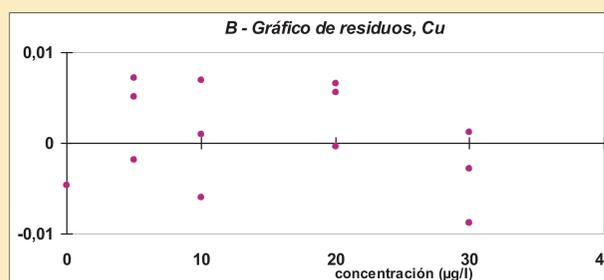
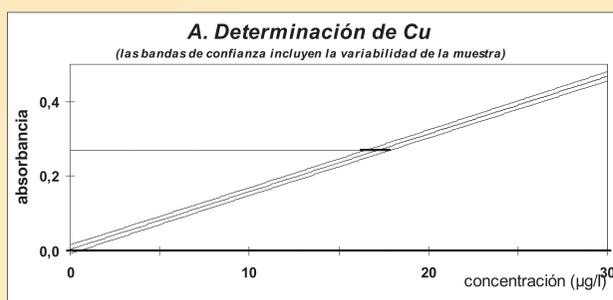
La calibración involucra establecer una relación entre la respuesta del instrumento (por lo general lineal) y uno o más valores de referencia. El método estadístico más utilizado para esto es el de la regresión por cuadrados mínimos

El proceso puede resumirse en el siguiente esquema:



PARA LA CORRECTA EVALUACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE DEL RESULTADO SE HA DESARROLLADO UN PROCEDIMIENTO PARA COMBINAR TODAS LAS CONTRIBUCIONES MENCIONADAS EN EL ESQUEMA. EN PARTICULAR LAS CONTRIBUCIONES ASOCIADAS A LAS CONCENTRACIONES DE LAS SOLUCIONES DE CALIBRACIÓN, LAS CUALES NO FUERON TENIDAS EN CUENTA HASTA AHORA EN LA BIBLIOGRAFÍA. SE HA DESARROLLADO UN SOFTWARE QUE PERMITE EFECTUAR ESTE CÁLCULO

SE MUESTRAN A CONTINUACIÓN EJEMPLOS DE APLICACIÓN PARA MEDICIONES REALIZADAS POR EL MÉTODO DE ABSORCIÓN ATÓMICA, CON DATOS SUMINISTRADOS POR EL LABORATORIO DE ANÁLISIS DE TRAZAS DEL CEQUIPE, A QUIEN SE LE AGRADECE LA COLABORACIÓN.



Caso 1. Determinación de Cobre. Se muestra el gráfico correspondiente a la recta de calibración incluyendo las bandas de predicción del 95% de confianza para la concentración de la muestra (gráfico A) y el gráfico de residuos correspondientes, es decir los desvíos respecto de la recta de calibración (gráfico B)

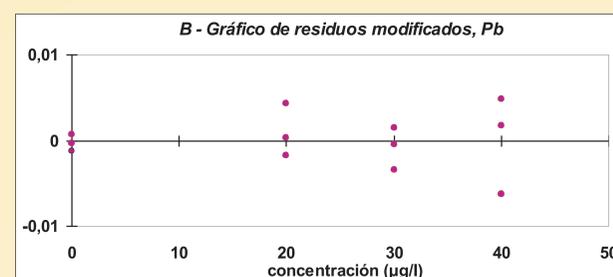
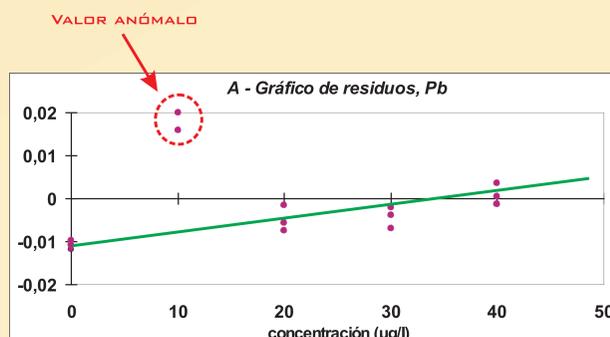
Se evalúa que los componentes dominantes de incertidumbres están asociados a la falta de repetibilidad del sistema, incluyendo el proceso de inyección. La evaluación de incertidumbre es de Tipo A, de acuerdo a la fórmula siguiente:

$$u_{x_o} = \frac{y_o - a}{b} \cdot t_{n-2, 2} \cdot \frac{s_e}{b} \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{x_o - \bar{x}}{nS_x^2}}$$

Caso 2: Determinación de Plomo. El gráfico de residuos (A), obtenido a partir de la recta de calibración, permite detectar que los puntos correspondientes a la solución de calibración de 10 µg/L se aparta significativamente de la linealidad (línea verde en el gráfico).

Debieran tomarse algunas de las siguientes medidas:

- Repetir la medición de ese punto de ser posible
- Eliminarlo de la recta de calibración. En el gráfico (B) se observa como mejora el ajuste eliminando ese punto.
- Otra opción es analizar la incertidumbre asociada a los valores de x, es decir a las concentraciones de las soluciones de calibración y combinarla adecuadamente con la incertidumbre asociada al ajuste. Este apartamiento solo puede explicarse por desvíos en los valores asignados a x.



TENIENDO EN CUENTA ESTA TERCERA OPCIÓN, LA INCERTIDUMBRE DE LA MUESTRA FUE CALCULADA DE ACUERDO A LA SIGUIENTE FÓRMULA:

$$u_{x_o} = \sqrt{\frac{1}{b^2} + \frac{1}{n} \frac{x_o - \bar{x}}{nS_x^2} + u_y^2 + b^2 u_x^2 + \frac{u_{oy}^2}{mb^2}}$$

Caso 3: Determinación de Cobre. En este ejemplo se observa que las diferencias entre puntos de medición correspondientes a concentraciones diferentes resultan significativamente mayores que las diferencias entre señales replicadas de la misma concentración. Para evaluar la significancia estadística de las diferencias inter-grupos se realizó un Análisis de la Varianza (ANOVA) con los residuos. Similarmente al caso 2, las diferencias inter-grupos sólo pueden ser explicadas por los desvíos en el valor asignado a las concentraciones de referencia, las cuales deben ser contempladas, ya que de otro modo, la incertidumbre final resultaría subestimada.

