

APLICACIÓN PRÁCTICA PARA ESTIMAR LA INCERTIDUMBRE DE MEDICIÓN DE pH EN UN INSTRUMENTO MULTIFUNCIONES

Carlos Antonio Rivera Orozco ⁽¹⁾, Sandra Luz Suastes Acosta ⁽²⁾, María del Rosario Rodríguez Báez ⁽¹⁾,

(1) Bufete de ingenieros industriales, S.C. Francisco Pimentel 4104 B Chihuahua Chih. C.P. 31100
Teléfono 614- 419 3700; correo electrónico: info@bii.com.mx

(2) Instituto de Estudios Superiores de Tamaulipas, A.C. Av. Dr. Burton E. Grossman No. 501 Pte
Col. Tampico – Altamira, Sector 1, Altamira Tamaulipas C.P. 89605
Teléfono 833- 230 2561; correo electrónico: citsa@iest.edu.mx

Resumen: Los medidores de pH multifunciones se ajustan y se calibran por medio de la lectura directa de los valores convencionales en materiales de referencia; las mediciones de pH se realizan, también, por lectura directa del dispositivo indicador. Esta tecnología permite renovar el enfoque para estimar la incertidumbre de la medición de pH considerando que el modelo matemático es una acumulación directa de las incertidumbres de los materiales de referencia, repetibilidad y resolución del instrumento (en la calibración); y resolución y repetibilidad (en la medición).

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad existen en el mercado instrumentos multifunciones con capacidad para medir potencial eléctrico [mV], oxígeno disuelto [O₂]; conductividad [mS/m]; temperatura [°C] y unidades de pH; con respecto a esta última magnitud, los sistemas de medida incluyen la función de ajustarse por medio de la lectura directa de un MRC¹ en uno², dos y tres puntos, la mayoría de los instrumentos tienen integrado el compensador de temperatura que se alimentan con la señal que reciben del sensor instalado en el electrodo integrado.

La calibración se realiza con el instrumento ajustado, por medición directa del valor convencional de pH en un MRC.

El método B de la norma ASTM D1293³ [1] incluye los siguientes requisitos para el ajuste y calibración de los medidores de pH: (i) ajuste del instrumento en dos puntos que abarquen el valor de medida; (ii) calibración del instrumento en dos puntos que abarquen el valor de medida; (iii) la lectura de calibración por punto es aceptable cuando el rango de dos lecturas consecutivas es menor o igual a 0,02 unidades de pH; (iv) el equipo califica para su

¹ MRC se refiere a los materiales de referencia certificados.

² Esto se logra con la interpolación lineal entre el valor conocido y el origen. Algunos instrumentos permiten manipular la pendiente de la calibración en un valor deseado.

³ Se seleccionó esta norma porque es explícita en señalar las condiciones operativas para la calificación metrológica del medidor de pH.

uso cuando el promedio de las dos lecturas en un punto se observa dentro del error tolerado del MRC. El método también incluye el requisito de ajustar la temperatura del MRC a $\pm 2^\circ\text{C}$ de la muestra problema y obtener un rango menor o igual a 0,05 unidades de pH en dos lecturas consecutivas realizadas a la muestra problema.

Este trabajo considera un enfoque de medición directa para estimar la incertidumbre de la calibración en el medidor de pH dónde las especificaciones del procedimiento de medición aporta las fuentes de incertidumbre: error tolerado del MRC E_i ⁴, rango tolerado de la repetibilidad T_i , la resolución del instrumento R_i .

2. ESTIMACIÓN DE LAS INCERTIDUMBRES

Se considera que el resultado de medición de pH corresponde a la interpolación que hace el instrumento entre los valores de los MRC utilizados, esta relación “no requiere que la respuesta del electrodo de vidrio obedezca a la ley de Nerst”⁵ [2], por esta razón se descarta esta fuente de incertidumbre. Por otra parte, se puede considerar

⁴ Es común que las soluciones buffer de tipo comercial sean etiquetadas con los valores convencionales a diferentes temperaturas y un intervalo de error tolerado; para fines prácticos estos valores son los que se toman como la fuente de incertidumbre del MRC en esta aplicación.

⁵ También se requiere que la eficiencia electromotriz sea mayor o igual a 95% [2], esto se incluye como una definición operativa para la calificación del instrumento de medida.

que la temperatura de la calibración y la medición se mantiene constante, “por lo tanto, su contribución a la incertidumbre combinada es despreciable” [3].

La **tabla 1** presenta las variables del modelo de incertidumbre bajo los criterios de esta aplicación donde se considera que la incertidumbre de la resolución interviene tres veces porque se trata de eventos de lectura independientes: calibración en punto uno, calibración en punto dos y medición de la muestra.

Fuente	Tipo	Var.	Distribución
Rango tolerado de repetibilidad MRC1	B	T1	Triangular
Resolución del instrumento, lectura del MRC1	B	R1	Rectangular
Error tolerado MRC1	B	E1	Rectangular
Rango tolerado de repetibilidad MRC2	B	T2	Triangular
Resolución del instrumento, lectura del MRC2	B	R2	Rectangular
Error tolerado MRC2	B	E2	Rectangular
Resolución del instrumento, lectura de la muestra	B	Rm	Rectangular
Error tolerado en la muestra	B	Em	Triangular

Tabla 1. Fuentes de incertidumbre, todas las variables se presentan en unidades de pH.

Bajo el enfoque de medición directa el resultado de medición se obtiene de un proceso donde no existe una relación funcional entre las variables presentadas en la **tabla 1**, por lo tanto el modelo del mensurando que se presenta en la **ecuación 1** representa la propiedad aditiva de las fuentes de incertidumbre de cada magnitud involucrada; este planteamiento es coherente con la aclaración de la cláusula 4.1.2 de la GUM que ante la complejidad de hacer explícita la relación entre las magnitudes de una medición directa, prevé utilizar el modelo matemático en un ‘contexto amplio’ [4].

$$pH = T1 + R1 + E1 + T2 + R2 + E2 + Rm + Em \quad (1)$$

La **tabla 1** presenta –para esta aplicación– que todas las incertidumbres son tipo B, los valores que alimentan la repetibilidad de las mediciones en la calibración de cada punto se toman del rango

tolerado proporcionado por la norma ASTM D1293 y se asocia a una distribución de probabilidad triangular por el criterio tomado de la GUM [5], considerando que el rango es móvil centrado en el promedio de las lecturas de la calibración, por ejemplo el rango de 0,02 unidades de pH está integrado por dos semi-intervalos de $\pm 0,01$; para este caso la incertidumbre estándar se calcula $u(T_i) = 0,02 \cdot 24^{-1/2}$ (como se muestra en la **tabla 2**) que es lo mismo que $u(T_i) = 0,01 \cdot 6^{-1/2}$ (como aparece con frecuencia en la literatura sobre el tema). Los valores de resolución del instrumento son asociados a la distribución rectangular por el criterio de la GUM [6], los valores del error tolerado del MRC son asociados a la distribución rectangular por el criterio tomado de la guía EURACHEM [7].

La incertidumbre estándar combinada de esta aplicación se representa en la **ecuación 2**.

$$u^2(pH) = \left[\frac{\partial pH}{\partial T1} \cdot T1 \right]^2 + \left[\frac{\partial pH}{\partial R1} \cdot R1 \right]^2 + \left[\frac{\partial pH}{\partial E1} \cdot E1 \right]^2 + \left[\frac{\partial pH}{\partial T2} \cdot T2 \right]^2 + \left[\frac{\partial pH}{\partial R2} \cdot R2 \right]^2 + \left[\frac{\partial pH}{\partial E2} \cdot E2 \right]^2 + \left[\frac{\partial pH}{\partial Rm} \cdot Rm \right]^2 + \left[\frac{\partial pH}{\partial Em} \cdot Em \right]^2 \quad (2)$$

La serie de **ecuaciones 3** muestra los coeficientes de sensibilidad que se obtienen al calcular las derivadas parciales en el modelo matemático de la **ecuación 1**; cabe recordar que en estos cálculos las variables que no son de interés se consideran constantes y su derivada es cero de allí que los valores para cada coeficiente sea 1.

$$\frac{\partial pH}{\partial T1} = 1 + 0 + 0 + 0 + 0 + 0 + 0 + 0 = 1 \quad (3.a)$$

$$\frac{\partial pH}{\partial R1} = 0 + 1 + 0 + 0 + 0 + 0 + 0 + 0 = 1 \quad (3.b)$$

$$\frac{\partial pH}{\partial E1} = 0 + 0 + 1 + 0 + 0 + 0 + 0 + 0 = 1 \quad (3.c)$$

$$\frac{\partial pH}{\partial T2} = 0 + 0 + 0 + 1 + 0 + 0 + 0 + 0 = 1 \quad (3.d)$$

$$\frac{\partial pH}{\partial R2} = 0 + 0 + 0 + 0 + 1 + 0 + 0 + 0 = 1 \quad (3.e)$$

$$\frac{\partial pH}{\partial E2} = 0 + 0 + 0 + 0 + 0 + 1 + 0 + 0 = 1 \quad (3.f)$$

$$\frac{\partial pH}{\partial Rm} = 0+0+0+0+0+0+1+0=1 \tag{3.g}$$

$$\frac{\partial pH}{\partial Em} = 0+0+0+0+0+0+0+1=1 \tag{3.h}$$

La incertidumbre estándar combinada de esta aplicación se calcula con la **ecuación 4** que presenta la sustitución de los coeficientes de sensibilidad de las **ecuaciones 3** en la **ecuación 2**.

$$u^2(pH) = u^2(T1) + u^2(R1) + u^2(E1) + u^2(T2) + u^2(R2) + u^2(E2) + u^2(Rm) + u^2(Em) \tag{4}$$

La **tabla 2** presenta los valores de las incertidumbres tomados de los requisitos para el método B de la norma ASTM D1293, además se considera un medidor de pH con resolución 0,01 y 0,01 *unidades de pH* del error tolerado del MRC por ser éste un valor típico encontrado en soluciones buffer de clase comercial.

Variables	Información	Valor	$u_i(y)$
T1	D1293	0,02	$0,02 \cdot 24^{-1/2}$
R1	Instrumento	0,01	$0,01 \cdot 3^{-1/2}$
E1	MRC	0,01	$0,01 \cdot 3^{-1/2}$
T2	D1293	0,02	$0,02 \cdot 24^{-1/2}$
R2	Instrumento	0,01	$0,01 \cdot 3^{-1/2}$
E2	MRC	0,01	$0,01 \cdot 3^{-1/2}$
Rm	Instrumento	0,01	$0,01 \cdot 3^{-1/2}$
Em	D1293	0,05	$0,05 \cdot 24^{-1/2}$

Tabla 2. Valores de las incertidumbres

3. RESULTADOS DE LA APLICACIÓN

Al sustituir los valores de la **tabla 2** en la **ecuación 4** se obtienen los resultados que siguen:

$$u^2(pH) = 3,04 \times 10^{-4} \text{ unidades de pH}$$

$$u(pH) = 0,017 \text{ unidades de pH}$$

Se considera $k=2$ para un nivel de cobertura aproximado del 95%, entonces el resultado de la incertidumbre expandida es:

$$U(pH) = u(pH) \cdot k$$

$$U(pH) = 0,017 \cdot 2 = 0,034 \text{ unidades de pH}$$

3.1 Validación de la aplicación – ilustrativo

Para ilustrar que la aplicación produce un resultado razonablemente adecuado se propone una prueba de homogeneidad de varianzas por medio de la distribución *F* con el objetivo de demostrar que el

valor obtenido no presenta diferencia significativa con el resultado $u(NMX) = 0,013$ que se presenta en el anexo A de la norma NMX-CH-166-IMNC-2010.

Se considera que esta prueba es apropiada porque se cumplen los supuestos de normalidad de la distribución de datos e independencia de las muestras bajo los criterios que siguen. Primero, cada incertidumbre proviene de distribuciones aproximadamente normales por el Teorema del Límite Central que implica que las distribuciones transformadas convergen hacia la distribución normal en la medida que el número de aportaciones a la varianza aumenta, esto es válido, inclusive, en los casos de distribución rectangular con incertidumbre tipo B [8]. Segundo, la prueba se plantea para dos métodos de cálculo de incertidumbre diferentes para el mismo mensurando, esto permite suponer la independencia de las muestras⁶.

3.1.1 Construcción de la varianza muestral

Considerando lo anterior, cada varianza muestral se construye considerando $u^2(y) = s^2(y)$; asociada a los grados efectivos de libertad $v_{eff}(y)$ que se calculan con la ecuación Welch–Satterthwaite que se muestra en la **ecuación 5** [10].

$$v_{eff} = \frac{u_c^4(y)}{\sum_{i=1}^N \frac{u_i^4(y)}{v_i}} \tag{5}$$

Para el caso de las incertidumbres tipo B, los valores v_i tienden a infinito, por lo tanto $v_{eff}(pH) = \infty$. Por otra parte, el anexo A de la norma NMX-CH-166 muestra $v_{eff}(NMX) = 23$.

3.1.2 Prueba de hipótesis

Las pruebas de hipótesis quedan como siguen:

H_0 : Si $F_{exp} > F_{crit}$ existe diferencia significativa con el criterio seleccionado.

H_1 : Si $F_{exp} \leq F_{crit}$ no existe diferencia significativa con el criterio seleccionado.

⁶ La subcláusula 8.4.9.2.2 de la norma NMX-CH-5725-6-IMNC-2006 presenta una aplicación similar de esta prueba al comparar la precisión de dos métodos nuevos para ser normalizados [9].

Se calcula $F_{exp} = u^2(\text{pH}) \cdot u^2(\text{NMX})$; para el valor F_{crit} se considera $\alpha = 0,05$; $v_1 = \infty$ y $v_2 = 23$; los resultados de la prueba son los que siguen:

$$F_{exp} = 1,71 \quad F_{crit} = 1,76 \quad H_0 = \text{Falsa}$$

La prueba de hipótesis ilustra que el resultado de la aplicación no es muy diferente al ejemplo de la norma NMX-CH-166, aún y cuando se trata de un enfoque diferente al que se presenta en este trabajo.

4. DISCUSIÓN

Esta aplicación fija la incertidumbre de calibración en las condiciones operativas del procedimiento ASTM D1293, sin embargo es posible mantener este enfoque para la aplicación general en laboratorios que miden pH al sustituir los errores tolerados de repetibilidad por intervalos propios.

Se puede observar que la **ecuación 4** aporta un valor de incertidumbre que permanece fijo sin importar el resultado de medida, esto se observa porque las repetibilidades se alinearon a los rangos de error tolerado que dicta el proceso, esto puede resultar muy práctico para laboratorios que no realizan mediciones de alta exactitud pero que requieren mantener y demostrar la trazabilidad de sus mediciones.

Esta aplicación refleja de mejor forma el proceso de medición de las lecturas directas del valor de pH en el instrumento multifunciones, a diferencia de la propuesta por la referencia [2] que tiene como premisa leer el diferencial de potencial eléctrico en la muestra e interpolarlo en una línea recta.

5. CONCLUSIONES

Esta aplicación puede resultar práctica para laboratorios que no realizan mediciones de alta exactitud y utilizan instrumentos multifunciones para lectura directa de los valores de pH pero que requieren mantener y demostrar la trazabilidad de sus mediciones.

6. REFERENCIAS

- [1] ASTM D1293 – 12 Standard Test Methods for pH of Water, USA: 2012, pp.6 – 8 (Test Method B – Routine or Continuous Measurement of pH).
- [2] Norma Mexicana NMX-CH-166-IMCN-2010 Trazabilidad y estimación de la incertidumbre

de la medición de pH – Medidores de pH calibrados en dos puntos empleando materiales de referencia certificados (MRC), México: 2010; cláusula 5.1.f, p.4

- [3] Ibídem, cláusula 6.2, p.5
- [4] JCGM (Working Group) JCGM 100: 2008 GUM 1995 With minor corrections. Evaluation of measurement data – Guide to the Expression of uncertainty in measurement. First Edition. France: 2008, BIPM, subcláusula 4.1.2 en p.9
- [5] Ibídem, subcláusula 4.3.9 en p.14 y figura 2.b en p.17
- [6] Ibídem, subcláusula 4.3.7 en p. 13 y figura 2.a en p.17
- [7] ELLISON & WILLIAMS (Editors) Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. Third Edition. UK: 2012, EURACHEM/CITAC Guide CG4, p.129
- [8] GUM 1995 With minor corrections; Op.cit.; anexo G.2.2, p.71
- [9] Norma Mexicana NMX-CH-5725-6-IMCN-2006 Exactitud (veracidad y precisión) de resultados y métodos de medición – Parte 6: Utilización en la práctica de los valores de exactitud, México: 2006; cláusula 8.4.9.2.2, p.53
- [10] GUM 1995 With minor corrections; Op.cit.; anexo G.4, ecuación G.2b, p.71