

Mediciones para baja conductividad, por calibración de celda

Nancy Antonieta. Ito A, Jose Luis. Rosales Saavedra, y Juan Francisco. Velazco Diaz

LO JUSTO S.A.C., Jr. Huánuco N° 204, Semi Rural Pachacutec, Cerro Colorado, Arequipa, Perú. CP 04017.

La medición a baja conductividad eléctrica de muestras acuosas, presenta dos desventajas a considerar, la primera, el incremento de la misma motivado al equilibrio químico entre el dióxido de carbono del aire y la muestra, y la segunda, la disponibilidad de Materiales de Referencia Certificados estables para la calibración del conductímetro en el rango de trabajo. El presente trabajo de investigación tiene por objeto mostrar como el Laboratorio de Calibración de Volumen de **LO JUSTO S.A.C.**, sugirió a unos de sus clientes la evaluación de la conductividad eléctrica de su agua grado 3 (conductividad menor o igual a $5 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$), con trazabilidad al sistema internacional, empleando para ello una medición por calibración de celda, definiendo la medición en términos únicamente de valores de conductividad y transfiriendo directamente del Material de Referencia Certificado a la muestra, lo que permitió mediciones rápidas, trazables y reproducibles a ser realizadas por un laboratorio de procesos o evaluación de la calidad, donde la obtención de resultados oportunos y confiables es de vital importancia para la producción.

1. INTRODUCCION

Hoy la industria farmacéutica y la industria alimenticia, requieren el uso de agua ultra pura, destilada o desionizada, siendo la conductividad electrolítica (CE), una de las mediciones para el control de calidad.

La medición a baja conductividad, presenta dos desventajas a considerar:

- a) Incremento de la conductividad del agua (muestra), motivado al equilibrio químico entre el dióxido de carbono del aire y la muestra, siendo necesaria mediciones rápidas.
- b) Disponibilidad de Materiales de Referencia Certificados estables para la calibración del conductímetro en el rango de trabajo.

El presente trabajo tiene por objeto plantear un método de evaluación de la conductividad electrolítica del agua destilada grado 3, que tiene como uno de sus requisitos una conductividad electrolítica menor o igual a $5 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, con trazabilidad al sistema internacional, definiendo la medición en términos únicamente de valores de conductividad y transfiriendo directamente del Material de Referencia Certificado a la muestra, tal como lo recomienda al Guía Técnica de Trazabilidad Metroológica e Incertidumbre de Medida en las Mediciones Analíticas que Emplean la Técnica de Medición de Conductividad Electrolítica [1].

Para la verificación del método de medición y estimación de la repetibilidad de las mediciones por el laboratorio, así como la reproducibilidad parcial, se aplicó análisis **ANOVA**, a un diseño experimental de ocho periodos dos repeticiones, sugerido por la guía técnica Eurachem -La Adecuación al Uso de los Métodos Analíticos[2]; empleando un conductímetro calificado, ejecutando las mediciones por personal del laboratorio, y empleando dos MRC, uno como referencia y otro simulando la muestra. La estimación de la incertidumbre de la medición fue realizada a través de la Ley General de propagación de la incertidumbre a partir de una medición indirecta.

De esta forma el laboratorio de **LO JUSTO** propone un método de medición para la determinación de la conductividad electrolítica del agua destilada grado 3, determinada a través de la medición indirecta, mismo que no requiere la calibración del conductímetro en el rango de medición, transfiriendo la trazabilidad del MRC a la muestra.

La evaluación de los resultados obtenidos de la técnica de medición implantada, permite la medición de la conductividad electrolítica, a través de una medición indirecta, de fácil implantación, transfiriendo la trazabilidad del MRC a la muestra, con mediciones rápidas, trazables y reproducibles, adicionalmente permite establecer la conformidad de uso

considerando la especificación requerida, conductividad menor o igual a $5 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, empleando una regla de decisión conservadora.

2. DESARROLLO / DESCRIPCIÓN

2.1. Generalidades

A solicitud de algunos clientes, para evaluar la calidad de su agua destilada grado 3, en conductividad electrolítica, **LO JUSTO S.A.C**, propuso la medición en términos únicamente de valores de conductividad, transfiriendo directamente del Material de Referencia Certificado a la muestra, tal como se representa en la Ecuación 1:

$$k_x = k_{Mx} \cdot \frac{k_s}{k_{Ms}} + \delta_{repro} \quad (\text{Ec } 1)$$

Donde:

k_x = Conductividad electrolítica de la muestra x

k_s = Conductividad electrolítica del MRC

k_{Ms} = Conductividad electrolítica medido del MRC

k_{Mx} = Conductividad electrolítica medido de la muestra

Para implantar la medición es indispensable que el laboratorio verifique el método de medición antes de su uso, para ello se determinaron los parámetros de desempeño en repetibilidad parcial, reproducibilidad parcial e incertidumbre experimental, mediante análisis ANOVA a un diseño de experimentos de ocho periodos dos repeticiones, según se muestra en la Tabla 1.

| Nivel | P. 1 | P. 2 | P. 3 | P. 4 | P. 5 | P. 6 | P. 7 | P. 8 |
|----------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Nivel CE | R ₁₁ | R ₂₁ | R ₃₁ | R ₄₁ | R ₅₁ | R ₆₁ | R ₇₁ | R ₈₁ |
| | R ₁₂ | R ₂₂ | R ₃₂ | R ₄₂ | R ₅₂ | R ₆₂ | R ₇₂ | R ₈₂ |

Nivel: Punto de medición; R_{ij}: i periodo, j repetición
Ocho grados de libertad dentro de grupos y siete grados de libertad entre grupos

Tabla N° 1, Esquema de diseño experimental para estimación de la reproducibilidad parcial del procedimiento de medición

Vale aclarar que la verificación aquí planteada no es de uso universal y cada laboratorio deberá verificar el método antes de usarlo para estimar los parámetros de desempeño a obtener, no podrá usar esto datos, el trabajo se muestra a modo de ejemplo para los posibles pasos a seguir. Para el desarrollo experimental se emplearon dos MRC, uno de valor $76,6 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 20°C y otro de valor $4,78 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 20°C , este último es usado como muestra suprimiendo en la medida de lo posible, la inestabilidad de la misma, vale aclarar que la necesidad exige conductividades eléctricas menores o iguales a $5 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Teniendo el aporte por reproducibilidad, que debe ejecutar el laboratorio, la estimación de la incertidumbre de la medición es realizada a través de la ley de propagación de la incertidumbre sustentada en la ecuación matemática o fundamental, según se muestra en la Ecuación 2:

$$u_{k_x} = \sqrt{(c_{k_{Mx}} \cdot u_{k_{Mx}})^2 + (c_{k_s} \cdot u_{k_s})^2 + (c_{k_{Ms}} \cdot u_{k_{Ms}})^2 + u_{repro}^2} \quad (\text{Ec. } 2)$$

Donde:

u_{k_x} = Incertidumbre estándar combinada de la medición k_x

$c_{k_{Mx}}$ = Coeficiente de correlación asociado a k_{Mx}

$u_{k_{Mx}}$ = Incertidumbre estándar asociado a k_{Mx}

c_{k_s} = Coeficiente de correlación asociado a k_s

u_{k_s} = Incertidumbre estándar asociado a k_s

$c_{k_{M_S}}$ = Coeficiente de correlación asociado a k_{M_S}
 $u_{k_{M_S}}$ = Incertidumbre estándar asociado a k_{M_S}

2.2. Equipos y reactivos

Conductímetro: DeltaOHM, modelo HD 2306.0, Numero de serie 21037103.
 Resolución variable: 0,01 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, hasta 19,99 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
 Sensor del Conductímetro: DeltaOHM / SPT01G
 MRC-1 Solución $76,6 \pm 0,8 \mu\text{S}/\text{cm}^{-1}$ Lote: P2-COND682561 INORGANIC VENTURES
 MRC-2 Solución $4,78 \pm 0,13 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ Lote: S2-COND703024 INORGANIC VENTURES
 Baño termostático: Marca JULABO, Modelo MW-BASIS N° Serie 100558120

2.2. Ejecución experimental

Para llevar a cabo la verificación del método y la posterior estimación de la incertidumbre de la medición, se seleccionaron dos Materiales de Referencia Certificados, MRC-1 que corresponde a un estándar de fácil adquisición y estable, (para el caso evaluado $76,6 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 20°C), y puede ser usado para constantes de celdas de $0,1 \text{ cm}^{-1}$, (Longitud/Sección transversal); permitiendo la medición de conductividades que van desde $1 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a $200 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, el MRC-2 será usado como muestra a evaluar y al mismo tiempo determinar la exactitud del valor medido o el sesgo respecto al valor convencionalmente verdadero ($4,78 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 20°C).

Vale aclarar que sería conveniente emplear como material de referencia, un valor nominal lo más cercano posible a la muestra y reconocido como tal, Material de Referencia Certificado valor nominal de $14,69 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (valor más bajo reconocido como estándar secundario por la OIML R-56 [3])

Para el desarrollo experimental se realizó la medición directa siguiendo la secuencia:

Periodo n (realizado por un analista en el menor tiempo posible, permitido por el método)

- Paso 1: Colocar MRC-1 y MRC-2 fresco en sus respectivos viales para medición directa de la conductividad y temperar a 20°C
- Paso 2: Medir MRC-2 de menor valor nominal, lavar el sensor con agua destilada, y medir posteriormente el MRC-1 de mayor valor nominal
- Paso 3. Inmediatamente culminado el paso 2, repetir los pasos 1 y 2, para la repetibilidad del periodo n
- Culminado el paso 3, se inicia con el periodo n+1, repitiendo desde el paso 1 y cambiando cualquier condición (analista o tiempo entre periodos), así sucesivamente hasta culminar 8 ocho periodos ($n = 8$)

La data primaria así obtenida se presenta en la Tabla N° 2:

| P. 1 | | P. 2 | | P. 3 | | P. 4 | | P. 5 | | P. 6 | | P. 7 | | P. 8 | |
|--|------------------|----------------------------------|------------------|----------------------------------|------------------|----------------------------------|------------------|----------------------------------|------------------|----------------------------------|------------------|----------------------------------|------------------|----------------------------------|------------------|
| $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ | $^\circ\text{C}$ | $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ | $^\circ\text{C}$ | $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ | $^\circ\text{C}$ | $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ | $^\circ\text{C}$ | $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ | $^\circ\text{C}$ | $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ | $^\circ\text{C}$ | $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ | $^\circ\text{C}$ | $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ | $^\circ\text{C}$ |
| 4,55 | 19,9 | 4,65 | 19,9 | 4,48 | 19,9 | 4,57 | 20,0 | 4,40 | 20,0 | 4,45 | 20 | 4,45 | 20,1 | 4,61 | 20 |
| 75,3 | 19,9 | 74,2 | 19,9 | 74,4 | 19,9 | 73,8 | 19,8 | 73,7 | 19,9 | 73,3 | 19,9 | 73,8 | 20 | 74,2 | 20 |
| 4,67 | 20,0 | 4,64 | 19,9 | 4,53 | 19,9 | 4,65 | 19,9 | 4,45 | 20,0 | 4,5 | 20 | 4,46 | 20,1 | 4,58 | 20,1 |
| 74,6 | 19,9 | 74,4 | 19,9 | 74,7 | 20,0 | 73,6 | 19,9 | 73,4 | 19,9 | 76,4 | 20,2 | 73,9 | 19,9 | 74,4 | 20 |
| MRC-1 Solución $76,6 \pm 0,8 \mu\text{S}/\text{cm}^{-1}$ Lote: P2-COND682561 INORGANIC VENTURES | | | | | | | | | | | | | | | |
| MRC-2 Solución $4,78 \pm 0,13 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ Lote: S2-COND703024 INORGANIC VENTURES | | | | | | | | | | | | | | | |

Tabla N° 2: Resultados de las mediciones directas de los MRC-1 y MRC-2

2.3. Cálculos

Los datos del diseño permiten la obtención de la reproducibilidad tanto por medición directa como por medición indirecta, en nuestro caso trabajaremos solo con medición indirecta, sin embargo, la repetibilidad del laboratorio en la medición directa de los MRC-1 y MRC-2, fueron determinados también por el diseño y son considerados para la estimación de la incertidumbre de la medición

Los resultados considerando la técnica de medición indirecta de la conductividad del MRC-2, usado para simular muestra de agua, son mostrados en la Tabla N° 3:

| P. 1 | | P. 2 | | P. 3 | | P. 4 | | P. 5 | | P. 6 | | P. 7 | | P. 8 | |
|---|--------------------|-----------------------|--------------------|-----------------------|--------------------|-----------------------|--------------------|-----------------------|--------------------|-----------------------|--------------------|-----------------------|--------------------|-----------------------|--------------------|
| $\mu\text{S.cm}^{-1}$ | $^{\circ}\text{C}$ | $\mu\text{S.cm}^{-1}$ | $^{\circ}\text{C}$ | $\mu\text{S.cm}^{-1}$ | $^{\circ}\text{C}$ | $\mu\text{S.cm}^{-1}$ | $^{\circ}\text{C}$ | $\mu\text{S.cm}^{-1}$ | $^{\circ}\text{C}$ | $\mu\text{S.cm}^{-1}$ | $^{\circ}\text{C}$ | $\mu\text{S.cm}^{-1}$ | $^{\circ}\text{C}$ | $\mu\text{S.cm}^{-1}$ | $^{\circ}\text{C}$ |
| 4,59 | 19,9 | 4,76 | 19,9 | 4,58 | 19,9 | 4,71 | 19,9 | 4,54 | 20,0 | 4,61 | 20,0 | 4,58 | 20,0 | 4,59 | 19,9 |
| 4,76 | 19,9 | 4,74 | 19,9 | 4,61 | 19,9 | 4,80 | 19,9 | 4,61 | 20,0 | 4,48 | 20,0 | 4,59 | 20,0 | 4,76 | 19,9 |
| Solución $4,78 \pm 0,13 \mu\text{S.cm}^{-1}$ Lote: S2-COND703024 INORGANIC VENTURES | | | | | | | | | | | | | | | |
| Ecuación matemática fundamental: $k_x = k_{Mx} \cdot \frac{k_s}{k_{Ms}} + \delta_{repro}$ | | | | | | | | | | | | | | | |

Tabla N° 3 Diseño experimental empleando la técnica de medición indirecta

Los parámetros de desempeño por precisión son mostrados a continuación, la reproducibilidad parcial aquí obtenida, es usada para estimar la incertidumbre expandida del laboratorio, en la medición de la conductividad eléctrica.

| Descripción | Resultado Medición indirecta | Observación |
|---|---------------------------------|---|
| Análisis de varianza entre grupos. Promedio de los cuadrados. | 0,013 9 $\mu\text{S.cm}^{-1}$. | Fuente de variación entre grupos en términos del mesurado, basado en 7 grados de libertad |
| Análisis de varianza dentro de grupos. Promedio de los cuadrados. | 0,004 0 $\mu\text{S.cm}^{-1}$. | Fuente de variación dentro grupos (residuales) en términos del mesurado, basado en 8 grados de libertad |
| Repetibilidad (S_r) | 0,063 1 $\mu\text{S.cm}^{-1}$. | Desviación estándar de la repetibilidad S_r , se obtiene calculando la raíz cuadrada del término del cuadrado medio dentro del grupo, que representa la varianza intra-grupo: |
| Reproducibilidad (S_R) | 0,094 6 $\mu\text{S.cm}^{-1}$. | La precisión intermedia puede, calcularse combinando los componentes de la varianza intra-grupo y entre grupos. Se debe considerar, La contribución a la variación total del factor de agrupamiento |

Tabla N° 4. Parámetros de desempeño por precisión.

La estimación de la incertidumbre fue desarrollada, siguiendo la Ley general de propagación de la incertidumbre de la medición, los pasos y cálculos asociados se muestran a continuación:

| Paso | Descripción |
|------|---|
| 1 | Mensurando Conductividad Eléctrica; CE; Unidad: $\mu\text{S.cm}^{-1}$. |

| | | |
|---|--|---|
| 2 | Ecuación fundamental $k_x = k_{Mx} \cdot \frac{k_s}{k_{Ms}} + \delta_{repro}$ | k_x = Conductividad electrolítica de la muestra x k_s = Conductividad electrolítica del MRC k_{Ms} = Conductividad electrolítica medido del MRC k_{Mx} = Conductividad electrolítica medido de la muestra |
| 3 | Aplicación de la Ley General de propagación de la incertidumbre $u_{k_x} = \sqrt{(c_{k_{Mx}} \cdot u_{k_{Mx}})^2 + (c_{k_s} \cdot u_{k_s})^2 + (c_{k_{Ms}} \cdot u_{k_{Ms}})^2 + u_{repro}^2}$ | u_{k_x} = Incertidumbre estándar combinada de la medición k_x $c_{k_{Mx}}$ = Coeficiente de correlación asociado a k_{Mx} $u_{k_{Mx}}$ = Incertidumbre estándar asociado a k_{Mx} c_{k_s} = Coeficiente de correlación asociado a k_s u_{k_s} = Incertidumbre estándar asociado a k_s $c_{k_{Ms}}$ = Coeficiente de correlación asociado a k_{Ms} $u_{k_{Ms}}$ = Incertidumbre estándar asociado a k_{Ms} |
| 4 | Determinación de los Coeficientes de correlación $c_{k_{Mx}} = \frac{\partial k_x}{\partial k_{Mx}} = \frac{k_s}{k_{Ms}}$ $c_{k_s} = \frac{\partial k_x}{\partial k_s} = \frac{k_{Mx}}{k_{Ms}}$ $c_{k_{Ms}} = \frac{\partial k_x}{\partial k_{Ms}} = k_{Mx} \cdot \frac{k_s}{(k_{Ms})^2}$ | |
| | Aportes: <ul style="list-style-type: none"> • Repetibilidad de la medición de la muestra, se tomará del diseño • Resolución del instrumento, 0,01 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ para la muestra (MRC-2) • Repetibilidad de la medición del estándar, se tomará del diseño • Resolución del instrumento, 0,1 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ para MRC-1 • Incertidumbre del MRC-1 • Aporte por reproducibilidad del método, se tomará del diseño No se considera deriva del MRC-1, el mismo se usó dentro de su fecha de vigencia | |
| 5 | Por la teoría del límite central se asumirá una distribución normal y se determinaran los grados efectivos de libertad para un k al 95,45% de certeza. Reporte de la Incertidumbre expandida $U_{Exp} = k \cdot u_{k_x}$ | |

Tabla N° 5 Estimación de la Incertidumbre

3. RESULTADOS Y DISCUSION

En la Tabla N° 6, se presentan los resultados después de aplicar el proceso de cálculo mostrado en la sección 2.3. Cálculos.

| Descripción | Resultado | Comentario |
|--|---------------------------------------|---|
| Valor de medición de la muestra | 4,65 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ | Corresponde al valor medido considerando un MRC-2 cuyo valor convencionalmente verdadero es $4,78 \pm 0,13 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ |
| Exactitud de la medición. Valor medio: 4,65 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ Valor máximo: 4,80 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ Valor mínimo: 4,48 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ $\% \text{Exactitud} = \frac{\text{MRC} - k_x}{\text{MRC}} \cdot 100$ | 2,75% -0,45% 6,35% | Según instrumento la exactitud para el nivel evaluado sería $\pm(0,5\% + 1 \text{ digit F.S.})$ F.S. = 19,99 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Resolución 0,01 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, hasta 19,99 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ $= \pm(0,10 + 0,01) = 0,11 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$; lo que puede alcanzar un máximo de 2,30% |
| Incertidumbre Experimental lograda con el diseño | 0,21 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ | La incertidumbre experimental es obtenida como la reproducibilidad parcial S_R por el factor |

| | | |
|-------------------|---------|---|
| | | de cobertura k, considerando un diseño de 15 grados de libertad |
| Error Normalizado | 0,55 ad | El Error normalizado muestra la consistencia entre el valor obtenido por medición del MRC-2, el cual simula la muestra de agua y el valor convencionalmente verdadero del MRC-2 |

Tabla Nº 6, Resultados de la medición

La medición realizada permitió niveles de exactitud ligeramente superior al indicado por el fabricante del instrumento trabajando con el valor medio (nivel $5 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$). Si se consideran los valores máximos y mínimos la exactitud supera los niveles indicados por el instrumento, sin embargo, debemos destacar que la transferencia se está realizando desde el uso de un MRC (MRC-1) con un valor de $76,6 \pm 0,8 \mu\text{S}/\text{cm}^{-1}$, donde la resolución del instrumento pasa de $0,01 \mu\text{S}/\text{cm}^{-1}$ a $0,1 \mu\text{S}/\text{cm}^{-1}$, y su nivel de exactitud según el fabricante pasaría a $\pm(1 + 0,1) \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1} = 1,1 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, lo que afectaría significativamente la exactitud, por ello resulta recomendable ejecutar el diseño con un MRC de valor nominal $14,69 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (valor más bajo reconocido como estándar secundario por la OIML R-56 [3]), lo que permitiría trabajar todo el diseño en el mismo rango del instrumento

Se debe acotar que las mediciones aquí realizadas, consideran las necesidades de un laboratorio de ensayo de evaluación de procesos o de productos, por ello vale aclarar, que es posible obtener valores con menor dispersión, extendiendo los periodos de estabilidad tanto para el tiempo de estabilización de temperatura, como estabilización de las lecturas del instrumento, y siendo más riguroso con los controles del método, sin embargo, esto no sería realista para un laboratorio de ensayo de control de procesos, donde la medición de la conductividad electrolítica no debería superar los 5 minutos, siendo necesaria la compensación por temperatura, y tiempos reducidos de estabilización térmica.

El error normalizado cuando se compara la medición de la muestra (MRC-2) y la incertidumbre experimental lograda con el diseño, con su valor convencionalmente verdadero se concluye la consistencia entre los resultados ($E_N < 1$).

El presupuesto de Incertidumbre expandida, se presenta en la Tabla Nº 7. Presupuesto de incertidumbre. Nótese, que el mayor aporte proviene de la reproducibilidad, cónsono con un método de ensayo, donde la reproducibilidad es una componente de distribución normal y tiende a ser la más significativa, e incluye las variaciones del laboratorio entre otras: instrumentos de medición, analistas, condiciones ambientales (siempre dentro de lo estipulado por el método), tiempo, etc.

Al aporte por reproducibilidad le siguen la repetibilidad de las mediciones tanto muestra (MRC-2) como de MRC (MRC-1)

Por la teoría del límite central se asumió una distribución normal, la incertidumbre expandida representa un 5,59% de la medición.

Considerando que la conductividad electrolítica debe ser menor a $5 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, para el agua Grado 3, se puede establecer una regla de decisión conservadora, por tanto, solo aceptar valores en conductividad eléctrica, menor o igual al $4,74 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, lo que implica una probabilidad de cumplimiento mayor o igual al 97,6% y riesgo menor o igual al 2,4%.

La incertidumbre fue estimada para un 95,45% de certeza con un $k = 2,05$ para 48 grados de libertad

| Fuente de Incertidumbre | Valor | Incertidumbre | Distribución | Incertidumbre estándar | Coficiente | GL | c.u | (c.u) ² | Contribución |
|---|-------|---------------|-----------------------|------------------------|------------|----------|--------|--------------------|--------------|
| Material de referencia certificado $\mu\text{S.cm}^{-1}$ | 76,6 | 0,8 | Normal. Divisor 2 | 0,4 | 0,061 | ∞ | 0,024 | 0,00059 | 3,68% |
| Lectura de la muestra | 4,65 | | | | | | | | |
| Repetibilidad lectura de la muestra $\mu\text{S.cm}^{-1}$ | | 0,063 | Normal divisor 1 | 0,063 | 1,00 | ∞ | 0,063 | 0,00399 | 24,88% |
| Resolución del instrumento $\mu\text{S.cm}^{-1}$ | | 0,01 | Rec. Divisor raíz (3) | 0,0058 | 1,00 | ∞ | 0,0058 | 3,3E-05 | 0,21% |
| Lectura del MRC $\mu\text{S.cm}^{-1}$ | 76,60 | | | | | | | | |
| Repetibilidad lectura del MRC $\mu\text{S.cm}^{-1}$ | | 0,81 | Normal divisor 1 | 0,81 | 0,061 | ∞ | 0,049 | 0,0024 | 14,97% |
| Resolución del instrumento $\mu\text{S.cm}^{-1}$ | | 0,1 | Rec. Divisor raíz (3) | 0,058 | 0,061 | ∞ | 0,0035 | 1,2E-05 | 0,08% |
| Reproducibilidad del método $\mu\text{S.cm}^{-1}$ | | 0,095 | Normal Divisor 1 | 0,095 | 1,00 | 15 | 0,095 | 0,0090 | 56,18% |

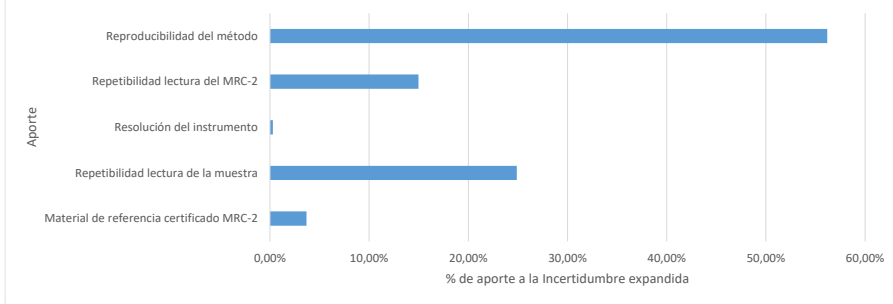


Fig. 1. Gráfico de Aportes

| | |
|------------------------------|--------------------------------|
| Grados efectivos de Libertad | 48GL |
| k | 2,05 |
| U Expandida para un 95,45% | $\pm 0,26 \mu\text{S.cm}^{-1}$ |

Tabla Nº 7. Presupuesto de incertidumbre

4. CONCLUSIONES

- Para que el método de medición indirecta aquí propuesto, pueda ser usado por un laboratorio, deberá verificarlos y demostrar que alcanza los parámetros de desempeño en la extensión que considere conveniente
- La verificación del método es necesaria para la estimación de la reproducibilidad parcial del laboratorio y considerarlo como aporte a la incertidumbre de la medición.
- El aporte por reproducibilidad podría ser minimizado permitiendo mayores tiempos de estabilización y aumentando la rigurosidad del control, sin embargo, se debe considerar la estabilidad de la muestra, la cual influye en la dispersión de los resultados.
- Se corrobora la posibilidad de la medición de baja conductividad electrolítica de soluciones acuosas ($5 \mu\text{S.cm}^{-1}$) por le método de calibración de celda transfiriendo directamente de un MRC, a la muestra
- El método permitió usar un MRC cuyo valor es muy superior a la muestra, permitiendo el uso de MRC estables facilitando la medición.

4.1. Recomendación

Verificar el uso del método de medición indirecta empleando como Material de Referencia Certificado el valor nominal de $14,69 \mu\text{S.cm}^{-1}$ (valor más bajo reconocido como estándar secundario por la OIML R-56 [3]) esto permitirá trabajar todo en el mismo rango de resolución del instrumento

5. REFERENCIAS

- [1] CENTRO NACIONAL DE METROLOGIA CENAM, ENTIDAD MEXICANA DE ACREDITACION EMA, Guía Técnica de Trazabilidad Metrológica e Incertidumbre de Medida en las Mediciones Analíticas que Emplean la Técnica de Medición de Conductividad Electrolítica / noviembre 2012 Fecha de emisión 2012-11-30, fecha de entrada en vigor 2013-01-01, revisión 02.
- [2] Eurolab España. P.P. Morillas y colaboradores. Guía Eurachem: La adecuación al uso de los métodos analíticos – Una Guía de laboratorio para la validación de métodos y temas relacionados (1ª ed. 2016). Disponible en www.eurachem.org
- [3] OIML R 56 RECOMMENDATION Standard solutions reproducing the conductivity of electrolytes, Edition 1981 (E).

6. AGRADECIMIENTOS

A la alta dirección de **LO JUSTO S.A.C.**, Laboratorio de calibración acreditado del Perú, por permitir los recursos y el tiempo para la ejecución de la actividad.