

# ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE ASOCIADA A LA DETERMINACIÓN DE ALUMINIO, SILICIO, VANADIO Y SODIO EN “FUEL OIL” POR ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ATÓMICA DE PLASMA ACOPLADO INDUCTIVAMENTE (ICP-AES)

TECNOCIENCIA

## ESTIMATION OF UNCERTAINTY ASSOCIATED WITH THE DETERMINATION OF ALUMINUM, SILICON, VANADIUM AND SODIUM IN FUEL OIL BY INDUCTIVELY COUPLED PLASMA-ATOMIC EMISSION SPECTROSCOPY (ICP-AES)

Poveda R., Dayhán A.; Cáceres M., Gerardo

Dayhán A. Poveda R.  
Universidad de Panamá, Panamá  
Gerardo Cáceres M.  
profcaeres@gmail.com.  
Universidad de Panamá,, Panamá

**Tecnociencia**  
Universidad de Panamá, Panamá  
ISSN: 1609-8102  
ISSN-e: 2415-0940  
Periodicidad: Semestral  
vol. 24, núm. 1, 2022  
[Luis.rodriguez@up.ac.pa](mailto:Luis.rodriguez@up.ac.pa)

Recepción: 12 Octubre 2021  
Aprobación: 30 Noviembre 2021

URL: <http://portal.amelica.org/amelica/journal/224/2243301007/>



Esta obra está bajo una [Licencia Creative Commons Atribución-  
NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/).

**Resumen:** Se realizó un estudio exhaustivo y a la vez el desarrollo de una metodología de fácil aplicación para la estimación de la incertidumbre en el análisis de metales presentes en el “fuel oil” utilizando el ICP-AES y el método IP 501. Si bien el método IP 501 es normalizado, este solamente incluye parámetros básicos de control estadístico. La metodología desarrollada se aplicó para la determinación de aluminio, 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 las mediciones de volúmenes y las atribuidas a las operaciones de dilución. Mediante el análisis de los coeficientes de sensibilidad se estableció que la principal fuente de incertidumbre es la concentración determinada por el equipo, por lo que un laboratorio de hidrocarburos que desee mejorar la confiabilidad en sus mediciones por ICP-AES deberá monitorear y controlar permanente esta fuente de incertidumbre.

**Palabras clave:** Incertidumbre, “fuel oil”, ICP-AES, curva de calibración, material de referencia certificado (MRC).

**Abstract:** This work focuses on conducting an exhaustive study and at the same time developing an easy-to-apply methodology for estimating uncertainty in the analysis of metals present in fuel oil using the ICP-AES and the IP 501 method. Although the IP 501 method is standardized, it only includes basic statistical control parameters. The methodology developed was applied for the determination of aluminum, and the four main sources of uncertainty were considered: those involved in the equipment calibration curve, those attributed to the weighing of the sample, those due to volume measurements and those attributed to dilution operations. Through the analysis of the sensitivity coefficients, it was established that the main source of uncertainty is the concentration determined by the equipment, so a hydrocarbon laboratory that wishes to improve

the reliability of its ICP-AES measurements should permanently monitor and control this source of uncertainty.

**Keywords:** Uncertainty, fuel oil, ICP-AES, calibration curve, certified reference material (CRM).

**EL ACEITE RESIDUAL O TAMBIÉN CONOCIDO COMO “FUEL OIL” ES UN PRODUCTO RESIDUAL DE LA DESTILACIÓN DEL PETRÓLEO QUE PUEDE PROCEDER DE UNA SOLA ETAPA DE DESTILACIÓN, O DE LA MEZCLA DE PRODUCTOS PROCEDENTES DE DISTINTAS ETAPAS, A FIN DE AJUSTAR LAS CARACTERÍSTICAS A LAS DIFERENTES ESPECIFICACIONES EN FUNCIÓN DEL TIPO DE “FUEL OIL” A PRODUCIR. EN GENERAL, EL “FUEL OIL” ES UN SISTEMA HETEROGÉNEO COMPLEJO FORMADO POR:**

- Hidrocarburos líquidos cuyo número de átomos de carbono es mayor a 20.
  - Hidrocarburos sólidos emulsionados en la fase líquida.
  - Hidrocarburos gaseosos disueltos o emulsionados en la fase líquida.
  - Agua emulsionada en la fase líquida.
  - Sales metálicas disueltas en el agua emulsionada.
  - Metales ocluidos.
  - Compuestos organometálicos formados, parte de la fase líquida o de los sólidos emulsionados.
  - Compuestos de Azufre (Bertomeu, R., 2020)

Los últimos cinco puntos constituyen lo que se denomina impurezas del “fuel”, y dan lugar a diferentes tipos de corrosiones en el circuito de gases al utilizar el “fuel oil” como combustible.

El agua emulsionada, generalmente está saturada de cloruro de sodio y suele contener también, pequeñas cantidades de carbonatos y sulfatos de calcio y magnesio.

Los metales presentes pueden estar en forma atómica, de óxidos o como

sales de ácidos orgánicos o inorgánicos y son muy variados además del sodio, calcio y magnesio ya mencionados. Los más importantes, tanto por su implicación en los procesos de corrosión como por su abundancia son: vanadio, níquel, hierro, aluminio, zinc y silicio (Kittiwake, 2020).

Utilizando la espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES) se puede obtener información cualitativa y cuantitativa acerca de la muestra. En general, la información cuantitativa (concentración) está relacionada a la cantidad de radiación electromagnética que es emitida o absorbida, mientras que la información cualitativa (determina los elementos que están presentes) está relacionada a la longitud de onda a la cual la radiación

es absorbida o emitida

(Perkin Elmer, 2018). El método utilizado en

este trabajo es el IP 501 (Institute of Petroleum, 2019) que se fundamenta en la determinación de aluminio, silicio, vanadio, níquel, hierro, sodio, calcio, zinc y fósforo en muestras de combustibles residuales por ICP-AES, utilizando el método IP 501, el cual es normalizado. Sin embargo, se hace necesario incluir otros aspectos de control

estadístico de los resultados como lo es la incertidumbre.

En general, para evaluar si un resultado de análisis es apto para el propósito al cual se lo destinará, es importante realizar una estimación de la incertidumbre de medición y compararla con los requerimientos correspondientes.

El Vocabulario Internacional de Metrología (VIM- CEM, 2012) define incertidumbre como un parámetro que

caracteriza la dispersión de los valores atribuidos a un mensurando, con base en la información utilizada. También define exactitud como proximidad de concordancia entre un valor medido de la magnitud y el valor verdadero del mensurando; y precisión como proximidad de concordancia entre valores medidos obtenidos por mediciones repetidas de un mismo objeto, o de objetos similares, bajo condiciones especificadas. Por lo tanto, el resultado de cualquier

medición no es un valor puntual aislado, sino que lleva implícito

una incertidumbre resultante de todos los pasos seguidos y de los materiales usados a lo largo del método utilizado.

En este artículo, se identifican las potenciales fuentes individuales de incertidumbre que están presentes en la determinación de los metales presentes en el "fuel oil" por ICP-AES y que pueden incidir tanto en la exactitud como en la precisión de los resultados. Luego, se cuantifican las principales fuentes de incertidumbre, para finalmente obtener la incertidumbre total asociada a la medición de cada metal considerado y se analiza el impacto de cada fuente de incertidumbre sobre la incertidumbre total.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Todos los materiales de referencia empleados (para preparar las soluciones patrones de los metales Al, Si, V, Na) son certificados (MRC) y marca SCP Science, Canadá.

Los demás reactivos empleados en el análisis fueron de calidad puro para análisis (PA) marca Merck, Alemania; difenilamina sulfonato de sodio de la Fluka, Suiza. Espectrómetro ICP marca

Perkin Elmer, modelo Optima 4300 DV. La cristalería y materiales volumétricos utilizados fueron de clase A.

En la Fig. 1 se muestra el esquema general de procedimiento IP 501. Una porción pesada de la muestra es quemada, y el carbón remanente es removido por calentamiento en una mufla.

El residuo es fundido con una mezcla de tetraborato de dilicio/fluoruro de litio y luego es digerido con una solución de ácido tartárico y ácido clorhídrico. Después de una dilución con agua, la muestra es aspirada dentro del plasma de un espectrómetro de plasma acoplado por inducción y la emisión de radiación de las líneas de resonancia de los elementos en análisis es medida, y comparada con una curva de calibración construida a partir soluciones de patrones de calibración.

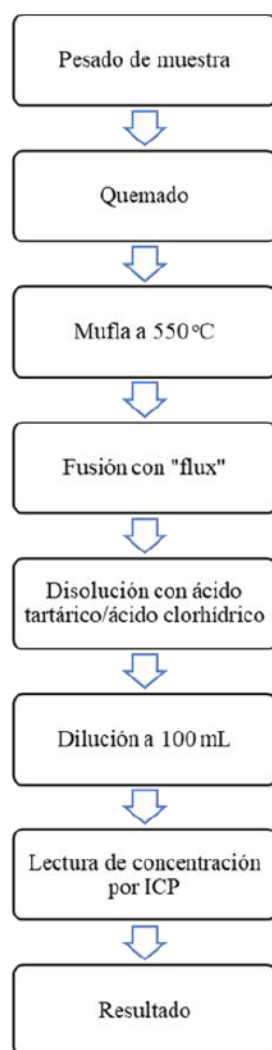


FIG. 1.  
Esquema de procedimiento del método IP 501.

Se debe describir de manera clara lo que se está midiendo, incluyendo las relaciones que existen entre el mensurando y las cantidades de entrada de las cuales este depende, por ejemplo: constantes, valores estándares de calibración, cantidades medidas, etc. En este caso es la relación masa-volumen (mg/L) o partes por millón (ppm ó mg/kg) de Al, Si, V y Na. El procedimiento básicamente consiste en realizar una curva de calibración que es ajustada por regresión lineal y se calcula la concentración de la muestra leída mediante la siguiente fórmula normalizada para el Método IP 501 (Institute of Petroleum, 2019):

$$X = \frac{C_0 V d}{m} \quad (1)$$

Donde:

X: Concentración del metal en la muestra analizada, en mg/L ó ppm.

C0: Es la concentración de la solución directamente leída del equipo en mg/L.

d: Es el factor de dilución es calculado

de los volúmenes y las alícuotas tomadas para producir la solución que es analizada. El factor de dilución es necesario cuando la concentración del analito está fuera de los puntos de calibración. Para este caso, este factor corresponde el valor constante de uno (1), debido a que en las muestras analizadas no se ha registrado una concentración de analito que este fuera del rango de la calibración.

V: Es el volumen

al que se afora la muestra fundida

con el "flux" y la mezcla de ácido tartárico/ácido clorhídrico. Se utilizan matraces de 100 mL por lo que este será el valor que toma esta variable.

m: Es la masa de muestra que se va a analizar en gramos, (para el caso del estudio aquí desarrollado fue de 20.7900 g).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación, se describe el procedimiento para la determinación de las incertidumbres de manera práctica para el caso del aluminio, debido a que para los demás metales el procedimiento es similar.

La Fig. 2 muestra las cuatro

principales fuentes de incertidumbre: la

debida a la curva de calibración, la medida del volumen de la muestra

analizada, y las dos mediciones de peso (masa) que fueron el de la muestra y el de la tara de la balanza. La dilución si bien está en el

diagrama, no se considera en los cálculos

por lo anteriormente descrito.

Cada una de las principales fuentes tiene a su vez sus propias

fuentes de incertidumbres

asociadas las cuales están señaladas en el diagrama de Ishikawa.

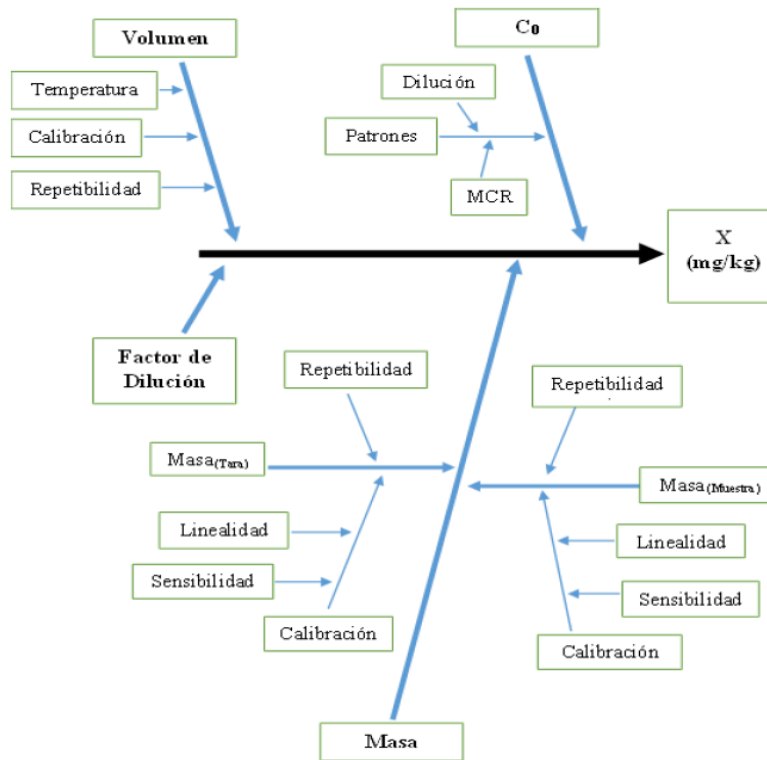


FIG. 2.

Diagrama de Causa-Efecto o de Ishikawa para el método IP 501.

Debido a que la incertidumbre para el modelo matemático utilizado (Ecuación 1) está definida como la raíz de la suma cuadrática de las incertidumbres individuales multiplicadas por los coeficientes de sensibilidad, se tendrá como resultado la ecuación:

$$u(X) = \sqrt{\left(\frac{\partial X}{\partial C_0}\right)^2 u_{C_0}^2 + \left(\frac{\partial X}{\partial V}\right)^2 u_V^2 + \left(\frac{\partial X}{\partial m}\right)^2 u_m^2} \quad (2)$$

Donde:

$u(X)$ : es la incertidumbre combinada de la medición.  
 $u_{C_0}$ ;  $u_V$ ;  $u_m$ : son las incertidumbres individuales de cada una de las variables que afecta la medición (concentración, volumen y masa).  
 $\frac{\partial X}{\partial C_0}$ ;  $\frac{\partial X}{\partial V}$ ;  $\frac{\partial X}{\partial m}$ : son las derivadas parciales de las variables o coeficientes de sensibilidad que se interpretan como la contribución de cada una con respecto al resultado.

Para obtener el valor de los coeficientes de sensibilidad, se debe derivar cada una de las variables con respecto a X del modelo matemático propuesto (Ecuación 2). A

continuación, se muestran las ecuaciones resultantes para calcular los coeficientes de sensibilidad:

$$\frac{\partial X}{\partial C_0} = \frac{Vd}{m} \quad (3)$$

$$\frac{\partial X}{\partial V} = \frac{C_0 d}{m} \quad (4)$$

$$\frac{\partial X}{\partial V} = -\frac{C_0 V d}{m^2} \quad (5)$$

Después de realizar estos cálculos y para obtener el valor final de la incertidumbre expandida a un 95%,  $U(X)$ , se multiplica la incertidumbre estándar obtenida  $uX$  por un factor de cobertura de 2, ( $k = 2$ ), de manera que:

$$U(X) = k \times u(X) = 2 \times u(X) \quad (6)$$

## Cuantificación de las fuentes de incertidumbre

### 1. Incertidumbre estándar debida al cálculo de la concentración del analito a partir de una curva de calibración.

El ajuste de la curva de calibración se realiza por ajuste de mínimos cuadrados de los datos.

Al hacer estos ajustes a la gráfica, hay una incertidumbre asociada,  $u(\text{ajuste})$ , la cual se calcula por medio de (Miller y Miller, 2018):

$$u(\text{ajuste}) = \frac{S_{y/x}}{b} \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{(y_0 - y_{\text{promedio}})^2}{b^2 \sum_i (x_i - x_{\text{promedio}})^2}} \quad (7)$$

Donde:

$n$ : número de puntos o estándares medidos en la curva de calibración.

$m$ : número réplicas de cada punto.

$b$ : pendiente de la recta realizado por mínimos cuadrados.

$y_0$ : señal de la concentración de la muestra medida por el equipo.

$y_{promedio}$ : promedio de las señales de los patrones de calibración utilizados durante la realización de la curva de calibración.  $x_{promedio}$ : promedio de las concentraciones de los patrones de calibración utilizados durante la realización de la curva de calibración.

$S_{y/x}$ : desviación estándar de los residuales, que a su vez es definida como:

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_i (y_i - y_{promedio})^2}{n - 2}} \quad (8)$$

Para el

estudio del Aluminio, se obtuvieron los datos mostrados en la Tabla 1, con un coeficiente de determinación de  $R^2$

$= 0.9997$  y se estimó una incertidumbre de  $u(\text{ajuste}) = \pm 0.4816$  mg/L para un valor de  $C_0 = 5.256$  mg/L. El tratamiento de datos se

realizó utilizando una hoja de cálculo de Excel, y también fueron verificados manualmente para validar que la hoja de cálculo.

TABLA 1.  
Datos de la curva de calibración para el Aluminio y de la muestra

<b>Concentración (mg/L)</b>	<b>Señal del ICP (-)</b>
0	1360.6
6.01	205861.6
10.02	329339.7
20.04	658591.2
40.08	1330388.1
60.12	1945523.8
<b>Muestra (X)</b>	<b>178443.3</b>

## 2. Incertidumbre estándar de los materiales de referencia certificados (MRC) de Al.

Los certificados de los MRC declaran un valor de incertidumbre con un nivel de confianza es de 95%. Por lo tanto, para obtener la incertidumbre estándar de cada MRC se hace de la siguiente manera:



$$u_{MRC} = \frac{U_{MRC}}{2} \quad (9)$$

### 3. Incertidumbre estándar debida a la preparación de los patrones utilizados en la curva de calibración.

A excepción del patrón de 60 mg/L, los demás patrones no se preparan directamente del material de referencia, sino que se prepara una solución madre de 100 mg/L y de esta se preparan posteriormente los estándares de 6, 10, 20 y 40 mg/L. Estos estándares tendrán dos diluciones en su preparación, por lo que es necesario tomar en cuenta la incertidumbre de cada dilución. Cada dilución tiene asociada la incertidumbre de la pipeta con la cual se toma la alícuota y del matraz donde se afora.

Para ambos volúmenes (matraz y pipeta) es necesario tomar en cuenta sus incertidumbres asociadas (repetibilidad, calibración y temperatura). En lo que sigue se desarrolla la estimación de la incertidumbre de la solución patrón de 100 mg/L de aluminio.

#### *Repetibilidad en el aforo del matraz*

Se obtiene a partir de calcular la desviación estándar (s) debida a la medida de un volumen de un matraz de 100 mL diez veces incluyendo a los cinco analistas del laboratorio, como resultado se obtuvo una desviación estándar de  $\pm 0.0260$  mL, la cual puede ser utilizada directamente como la incertidumbre estándar:

$$u_{rep} = s = \pm 0.0260 \text{ mL} \quad (10)$$

#### *Calibración del matraz*

Para obtener esta componente, se asume la incertidumbre especificada por el fabricante (matraz volumétrico de 100 mL de clase A,  $\pm 0.08$  mL) y se asume que la misma tiene una distribución triangular, por lo tanto:

$$u_{cal} = \frac{\pm 0.08}{\sqrt{6}} = \pm 0.0327 \text{ mL} \quad (11)$$

## Temperatura

Se tomó del registro de las condiciones ambientales (variación de la temperatura) durante una semana. La

variación de la temperatura durante el periodo de análisis es de  $\pm 1.274 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Además, se sabe que el agua tiene un coeficiente de expansión térmica de  $2.1 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ , por lo que, asumiendo una distribución

rectangular para la variación de temperatura (Ec.12), se tiene:

$$u_{temp} = \frac{\pm(100 \times 1.274 \times 2.1 \times 10^{-4})}{\sqrt{3}} = \pm 0.0154 \text{ mL} \quad (12)$$

En la Tabla 2 se resume los

valores de la incertidumbre calculada para cada uno de los factores en el caso de la medida final del volumen; los cuales se calcularon empleando los métodos

Tipo A o Tipo B respectivamente.

TABLA 2.

Incertidumbre debida al aforo de volumen de 100 mL para solución madre.

<b>Incertidumbre</b>	<b>Tipo, Distribución</b>	<b>Valor (mL)</b>
Repetibilidad	Tipo A. 10 Experimentos	$\pm 0.0260$
Calibración	Tipo B. Triangular	$\pm 0.0327$
Temperatura	Tipo A. Registro	$\pm 0.0154$

Por lo tanto,

la incertidumbre estándar asociada al volumen del matraz donde se prepara la solución madre se calcula resolviendo la siguiente ecuación:

$$u(V_{madre}) = \sqrt{(u_{rep})^2 + (u_{cal})^2 + (u_{temp})^2} = \pm 0.0445 \text{ mL} \quad (13)$$

Una vez se obtiene la incertidumbre del volumen matraz aforado, se procede a calcular la incertidumbre del volumen tomado con la pipeta (alícuota) de la misma manera como se realizó

para el matraz. En la Tabla 3 se muestran los resultados obtenidos

para la alícuota de 10 mL utilizados para

preparar la solución madre de 100 mg/L.

TABLA 3.  
Incertidumbre debida a la medida de volumen la alícuota del MRC de 10 mL para la preparación de solución madre de 100 mg/L.

<b>Incertidumbre</b>	<b>Tipo</b>	<b>Valor (mL)</b>
Repetibilidad	Tipo A. 10 Experimentos	± 0.0026
Calibración	Tipo B. Triangular	± 0.0082
Temperatura	Tipo A. Registro	± 0.0015

Por lo tanto,  
la incertidumbre asociada  
a la alícuota del MRC es:

$$u(V_{al\ MRC}) = \sqrt{(u_{rep})^2 + (u_{cal})^2 + (u_{temp})^2} = \pm 0.0087\ mL \quad (14)$$

Dado que la ecuación asociada al cálculo de una dilución es:

$$C_{madre} = \frac{V_{al\ MRC} \times C_{MRC}}{V_{madre}} \quad (15)$$

Donde:

$C_{madre}$ : Concentración de la solución madre en mg/mL.

$V_{al\ MRC}$ :

Volumen de la alícuota tomado del MRC, en mL.

$C_{MRC}$ : Concentración del material de referencia certificado en mg/L.

$V_{madre}$ : Volumen final al que fue aforado la solución madre, en mL.

Basándose en

Basándose en

las reglas para combinar incertidumbres (EURACHEM/CITAC, 2012), la incertidumbre asociada a la preparación solución madre estándar de 100 mg/L de Al, se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$uC_{madre} = C_{madre} \sqrt{\left(\frac{u_{V_{madre}}}{V_{madre}}\right)^2 + \left(\frac{u_{alMRC}}{V_{al\ MRC}}\right)^2 + \left(\frac{u_{C_{MRC}}}{C_{MRC}}\right)^2} = \pm 0.1792\ mg/L \quad (16)$$

Este valor de incertidumbre de la solución madre, es el que se utiliza para realizar el cálculo para las soluciones patrones de 10,

20 y 40 mg/L. Por lo tanto, utilizando el mismo juego de ecuaciones se calculan las incertidumbres para los patrones de 10, 20 y 40 mg/L a partir de la solución madre.

Para el caso del patrón de 60 mg/L, el cual se prepara directamente del MRC se tiene en cuenta que la incertidumbre de la solución patrón es la propia del MRC.

En la Tabla 4 se muestra el resumen de los patrones y las incertidumbres estimadas para cada uno de ellos.

TABLA 4.  
Patrones con sus respectivas incertidumbres.

<b>Patrón (mg/L)</b>	<b>Incertidumbre (mg/L)</b>
6.01	$\pm 0.0233$
10.02	$\pm 0.0204$
20.04	$\pm 0.0394$
40.08	$\pm 0.2178$
60.12	$\pm 0.2258$

Finalmente, se obtiene la incertidumbre debida a la calibración ( $C_0$ ) agrupando la incertidumbre del ajuste línea de la curva de calibración más las asociadas a los patrones empleando la ecuación:

$$u_{C_0} = \sqrt{u_{\text{ajuste}}^2 + u_{6 \text{ mg/L}}^2 + u_{10 \text{ mg/L}}^2 + u_{20 \text{ mg/L}}^2 + u_{40 \text{ mg/L}}^2 + u_{60 \text{ mg/L}}^2} \quad (17)$$

$$u_{C_0} = \pm 0.5770 \text{ mg/L}$$

#### 4. Incertidumbre asociada a la preparación de la muestra. Volumen

La siguiente fuente de incertidumbre que se calculó es la asociada con el volumen ( $V$ ) al que se afora la muestra

luego de la dilución con la

solución ácido tartárico/ácido clorhídrico. La muestra es aforada en un matraz volumétrico, lo que significa que el

cálculo para esta incertidumbre es similar al realizado en el aforo del matraz en la preparación de los patrones. Como se mencionó anteriormente, las

variables que afectan en la medida

de un volumen son la temperatura, la repetitividad del analista y la calibración del matraz. De manera que la incertidumbre del volumen  $V$  es expresada como:

$$u(V) = \sqrt{(u_{rep})^2 + (u_{cal})^2 + (u_{temp})^2} = \pm 0.0445 \text{ mL} \quad (18)$$

Se utilizó la misma repetibilidad debido a que son los mismos analistas involucrados, la incertidumbre de calibración es dada por el certificado de calibración y la incertidumbre asociada a la temperatura es la misma que se calculó para el caso de la preparación de los patrones debido a que todo se realiza en el mismo laboratorio.

### Masa

La masa es la cantidad de muestra que se toma al inicio del método y es a la cual se le determina la cantidad de metales presente, por lo tanto, es muy importante que la balanza que se utilice sea lo más exacta y precisa posible. Con respecto a la medición de la masa, se consideran las incertidumbres asociadas a la lectura (número de cifras significativas), la repetibilidad y la calibración de la balanza, en esta última se incluyen la sensibilidad y la linealidad (ver Tabla 5). Además, es necesario resaltar que se toman en cuenta dos veces el aporte de la incertidumbre del peso, debido a que la tara y el peso de la muestra son dos observaciones distintas.

TABLA 5.  
Valores obtenidos para la calibración y para la repetibilidad de la balanza.

<b>Incetidumbre</b>	<b>Tipo, Distribución</b>	<b>Valor (g)</b>
Repetibilidad	Tipo A. 20 Experimentos	$\pm 0.0001$
Calibración	Tipo B. Dist. Normal	$\pm 0.0004$

Para obtener el valor de la repetitividad se realizó un experimento donde los cinco analistas pesaron un patrón de masa de 20 g (El más cercano al peso utilizado de muestra, el cual es de aproximadamente 20 g, generalmente) cinco veces y se le calculó la desviación estándar la cual equivale a la repetibilidad. La incertidumbre de calibración se obtuvo del último certificado de calibración de la balanza. Por lo tanto:

$$u(m) = \sqrt{2(u_{cal})^2 + 2(u_{rep})^2} = \pm 0.0006 \text{ g} \quad (19)$$

### ESTIMACIÓN DE INCERTIDUMBRE COMBINADA

Al calcular los valores de los coeficientes de sensibilidad (Ecs. 3, 4 y 5) estos proporcionan información sobre que variable influye más en la incertidumbre combinada. En la Tabla 6 se observa que la variable con mayor coeficiente de sensibilidad es la concentración que se lee directamente del equipo (C0).

TABLA 6.  
Resumen de las incertidumbres estándares calculadas y sus coeficientes de sensibilidad.

Variable	Descripción	Valor medido	Incertidumbre estándar	Coficiente de Sensibilidad
C <sub>0</sub>	Concentración leída en el ICP (mg/L)	5.256	± 0.5770	4.8100
V	Volumen (mL)	100	±0.0445	0.2528
m	Masa de muestra analizada (g)	20.790 0	±0.0006	1.2160

Se calcula la incertidumbre combinada mediante la Ecuación. 2:

$$u(X) = \sqrt{(4.8100)^2(0.5770)^2 + (0.2528)^2(0.0445)^2 + (1.2160)^2(0.0006)^2}$$

$$u(X) = \pm 2.78 \text{ mg/L}$$

Luego, utilizando la Ecuación. 6 expresamos el valor la incertidumbre con un 95% de confianza para la muestra considerada:

$$U = 2 \times (\pm 2.78 \text{ mg/L})$$

$$U = \pm 5.55 \approx \pm 6 \text{ mg/L}$$

Finalmente se reporta el valor del mensurando con incertidumbre expandida a un intervalo de confianza del 95%:

$$\text{Concentración de Al en la muestra estudiada} = (25 \pm 6) \text{ mg/L}$$

Adicionalmente, en la Tabla 7 se presenta un resumen de los resultados de los otros metales analizados en la misma muestra.

TABLA 7.  
Resumen de los valores y sus incertidumbres estimadas para los metales evaluados en la muestra.

Elemento	Concentración (mg/L)	Incertidumbre estándar Combinada (mg/L)	Incertidumbre Expandida al 95% de Confianza (mg/L)
Al	25	$\pm 2.78$	$\pm 6$
Si	28	$\pm 3.48$	$\pm 7$
V	42	$\pm 2.32$	$\pm 5$
Na	7	$\pm 1.63$	$\pm 3$

## CONCLUSIONES

La estimación de la incertidumbre de las mediciones es un parámetro que debe ser implementado, para lograr una mayor confiabilidad de los

resultados obtenidos y así cumplir con el requisito establecido en la norma ISO/IEC 17025:2017. Por lo anterior, en este artículo se desarrolló una metodología simple para el cálculo de la incertidumbre de mediciones por ICP-AES realizadas según el método normalizado IP

501 para la determinación de metales residuales en combustibles.

Al estimar la incertidumbre para el método IP 501, se observa que la fuente con mayor influencia es la proveniente de los procesos correspondientes a la obtención de la curva de calibración (C0, con aproximadamente el 99% en la contribución total de la incertidumbre).

Por lo tanto, las variables asociadas al proceso de obtención de esta curva deben ser los más controlados durante la realización del método.

Con respecto a las variables de masa (m) y volumen (V) asociadas a la muestra, tiene un aporte poco relevante a la incertidumbre combinada. Sin embargo, estas variables no deben dejar de monitorearse periódicamente.

## AGRADECIMIENTOS

Se agradece al Laboratorio del Departamento de Oil, Gas and Chemical (OG & C) de SGS de Panamá, en el cual se realizaron los experimentos aquí descritos.

## REFERENCIAS.

- Bertomeu, R. (25 de mayo de 2020). *Estudios y trabajos técnicos realizados por "rbbertomeu"*. <http://www.rbbertomeu.es/dossiers/AP-HEstudios%20Tecnicos.pdf>
- EURACHEM/CITAC - Ellison, S L R. (2012). *Guía para la Cuantificación de la Incertidumbre en Medidas Analíticas*. EURACHEM/CITAC. 1ª edición en español. Eurolab Editores.
- Institute of Petroleum. (2019). Determination of aluminum, silicon, vanadium, nickel, iron, sodium, calcium, zinc and phosphorus in residual fuel oil by ashing, fusion and inductively coupled plasma emission spectrometry . *Método IP 501 2005, última revisión del 2019*. 8 págs.
- ISO/IEC 17025:2017. (2017). *Requisitos generales relativos a la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración*. Ginebra, Suiza. 33 págs.
- Kittiwake. Página Web Oficial. *Oil Analysis*. (15 de junio de 2020). [http://www.kittiwake.com/bunke\\_fuel\\_cat\\_fines](http://www.kittiwake.com/bunke_fuel_cat_fines).
- Miller, J. N. y Miller, J. C. (2018). *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*. 7ª edición, Pearson Ed.
- Perkin Elmer. (2018). *Manual del equipo para ICP: ICP-Optima y Winlab Course*. 569 págs.
- VIM - CEM. (2012). *Vocabulario Internacional de Metrología: Conceptos fundamentales y generales, y términos asociados (VIM), 3ª edición en español*. Centro Español de Metrología. 86 págs.