

RONNA

Metrología fundamental y aplicada

Volumen 1 | Ejemplar 1 | Primer Semestre de 2023



Laboratorio Costarricense de Metrología

Revista Ronna

Volumen 1. Ejemplar 1. Primer semestre de 2023.

Diseño de portada y diagramación: Rodrigo Alberto “Kike” Molina Figuls.

Índice de contenidos

Primera Edición de la Revista Ronna.....	2
PBEA: Una herramienta metrológica para asegurar la validez de los resultados de las mediciones en Costa Rica.....	3
Análisis de varianzas para el estudio de la precisión de los métodos de medición.....	7
Método de Winkler Modificado: Método Primario para la Calibración de Sensores de Medición de Oxígeno Disuelto.....	12
Próximos cursos.....	19

Primera Edición de la Revista Ronna

Durante la pasada Conferencia General de Pesas y Medidas, los países miembros de la Convención del Metro votaron a favor de la resolución 3, por medio de la cual se oficializaron los nombres de 4 nuevos prefijos del Sistema Internacional de Unidades (SI). La aprobación de estos nuevos prefijos corresponde una nueva ampliación de la escala del SI en más de 30 años desde su más reciente actualización y responde a la necesidad de normalizar los términos utilizados para expresar cantidades muy pequeñas, así como cantidades muy grandes necesarios para la efectiva comunicación del desarrollo científico, antes que otros prefijos no oficiales se adoptarán en el vocabulario popular. Los nuevos prefijos; Ronna, ronto, Quetta y quecto corresponden a los órdenes de magnitud de 10^{27} , 10^{-27} , 10^{30} y 10^{-30} respectivamente. De esta forma, cifras como la masa aproximada de la Tierra se pueden expresar como 6 ronnagramos (6 Rg) o la masa aproximada de un electrón como 0,9 rontogramos (0,9 rg).

Ante este nuevo acuerdo internacional, se decidió nombrar esta revista semestral con el nombre de Ronna. Ronna es un espacio para publicar estudios recientes, resultados, proyectos y avances de la metrología realizados en los laboratorios del Laboratorio Costarricense de Metrología y sus institutos designados; con el fin de diseminar el conocimiento metrológico al público general. En esta primera edición, se presentan 3

artículos de temas varios. El primero está orientado hacia los resultados de nuestros ensayos de aptitud los cuales vienen desarrollándose sistemáticamente desde hace más de 4 años. El segundo artículo corresponde al uso de herramientas estadísticas para el análisis de incertidumbre por reproducibilidad y el tercero corresponde al desarrollo de nuevos métodos de medición para la calibración de sondas de oxígeno disuelto. La variedad de los artículos es una muestra del amplio espectro de trabajos que se realizan dentro de la institución y que aportan valor al sistema metrológico nacional y el Sistema Nacional para la Calidad. Espero que esta publicación sea de su agrado y que estén pendientes de nuestras próximas ediciones.



Fernando J. Andrés Monge / *Director General LACOMET*

PBEA: Una herramienta metrológica para asegurar la validez de los resultados de las mediciones en Costa Rica

Gabriel Molina-Castro, Profesional del Departamento de Metrología Química, LACOMET, Costa Rica. Email: gmolina@lcm.go.cr. Código ORCID: [0000-0002-4051-7229](https://orcid.org/0000-0002-4051-7229)

Resumen: Este artículo presenta los principales aspectos organizativos, resultados y proyecciones del Plan Bienal de Ensayos de Aptitud del LACOMET como herramienta metrológica para asegurar la validez de las mediciones en Costa Rica, desde su implementación en 2018.

Palabras clave: Calidad, comparación interlaboratorial, ensayo de aptitud, metrología.

1. Introducción

De acuerdo con la norma ISO/IEC 17043, un ensayo de aptitud (EA) es una actividad que pretende la “evaluación del desempeño de los participantes con respecto a criterios previamente establecidos mediante comparaciones interlaboratoriales” [1]. Sus aplicaciones más comunes incluyen la evaluación del desempeño de laboratorios, la identificación de procedimientos de medición inadecuados y la validación de métodos y de incertidumbres declaradas [2]. Los EA forman parte de las estrategias para asegurar la validez de los resultados emitidos por los laboratorios de calibración y ensayo [3], y su participación es obligatoria para obtener el reconocimiento de su competencia técnica mediante una acreditación [4, 5].

Desde su creación, el Laboratorio Costarricense de Metrología (LACOMET o LCM) y sus laboratorios designados han ejecutado ejercicios interlaboratoriales para atender estas necesidades. Algunos ejemplos pueden ser consultados en [6, 7]. Sin embargo, desde el año 2018, el LACOMET estableció su Plan Bienal de Ensayos de Aptitud (PBEA), correspondiente a un plan ofrecido continuamente a todos sus clientes, en magnitudes cubiertas por sus capacidades

técnicas o en alianza con otras instituciones afines (laboratorios designados y otros), para un período de dos años. El presente artículo tiene como objetivo presentar los principales aspectos organizativos, resultados y proyecciones de esta herramienta metrológica nacional.

2. Aspectos organizativos

2.1 Construcción y difusión del PBEA

Las necesidades de ensayos de aptitud metrológicos son recopiladas continuamente mediante el uso de encuestas electrónicas por el LACOMET, en colaboración con el Ente Costarricense de Acreditación de Costa Rica (ECA). Estas encuestas se distribuyen a todos sus clientes y partes interesadas de forma bienal. A partir de la información recopilada, y en función de sus capacidades técnicas, el LACOMET define y publica el alcance del PBEA para el siguiente período bienal [8].

2.1 Ejecución de rondas de ensayos de aptitud

Todas las rondas de ensayos de aptitud del PBEA son llevadas a cabo por un Comité

Científico/Técnico (CCT), conformado por un coordinador general del proceso, un responsable técnico de las mediciones, un responsable del análisis estadístico y una jefatura técnica, quien supervisa el proceso. El CCT vela por la planificación de la ronda, la elaboración del protocolo, la ejecución de actividades según cronograma, la caracterización metrológica del ítem utilizado (incluyendo valor de referencia y garantía de homogeneidad y/o estabilidad), el análisis técnico/estadístico de datos y la publicación del informe final de resultados, en cumpliendo con las disposiciones de [1] y [2], según el sistema de gestión de calidad del LACOMET.

2.2 Actualización y evaluación del PBEA

Al finalizar cada período bienal, el LACOMET analiza los principales resultados obtenidos de la ejecución del respectivo PBEA, para evaluar su efectividad, participación en cada ronda y participantes beneficiados, permitiendo una evaluación preliminar de su impacto. Junto con las encuestas de satisfacción y nuevas necesidades recopiladas, este proceso permite la actualización del PBEA para el siguiente período bienal.

3. Principales resultados

Desde el 2018, el LACOMET ha implementado en tres ocasiones el PBEA. Las magnitudes y áreas incluidas por PBEA y la cantidad de participaciones de laboratorios se muestran en el Cuadro I, divididos en calibraciones y ensayos, siendo la magnitud con mayor participación masas y balanzas. Estos resultados podrían cambiar al finalizar la ejecución del PBEA 2022-2023, actualmente en ejecución.

Por otra parte, el perfil de las 166 participaciones de laboratorios que han sido beneficiados por el PBEA se muestra en la Fig. 1, donde se evidencia que los laboratorios secundarios de calibración y laboratorios privados de ensayo corresponden a los principales usuarios de estas rondas de ensayos de aptitud. Se destaca la participación de otros Institutos Nacionales de Metrología y laboratorios de otros países.

CUADRO I
Cantidad de ensayos de aptitud y participaciones
por PBEA y magnitud o área cubierta

Magnitud/Área	Cantidad de EA por PBEA			Total de EA	Total de participaciones
	2018 - 2019	2020 - 2021	2022 - 2023		
Dimensional	1	1	1*	3	21
Electroquímica	0	1	0	1	4
Espectrofotometría	0	1	0	1	3
Fuerza ¹	0	0	1	1	4
Masas y Balanzas	2	1	1	4	39
Presión	1	1	1*	3	17
Temperatura	1	1	0	2	27
Volumen	1	1	1* ²	3	13
Agua potable	2	1	1*	4	19
Biodegradabilidad ³	1	1	0	2	10
Materiales (de construcción) ¹	0	1	2*	3	9
Totales	9	10	8	27	166

*Actualmente en proceso de ejecución o pendiente de ejecutar, por lo que no se tiene la cantidad de participaciones para este EA.

¹ EA organizado en conjunto con LanammeUCR.

² EA organizado en conjunto con RECOPE.

³ EA organizado en conjunto con INTI (ARG).



Fig 1. Perfil de laboratorios participantes beneficiados con la implementación del PBEA.

4. Proyecciones del PBEA

El PBEA ha demostrado ser una de las herramientas más exitosas y de mayor impacto implementadas por el LACOMET para asegurar las mediciones del país y la región. Por este motivo, y buscando un abordaje más integral, las próximas versiones del PBEA buscarán incorporar magnitudes no cubiertas hasta ahora, con el apoyo de los laboratorios designados y otros aliados estratégicos que permitan ampliar las capacidades técnicas requeridas para nuevas rondas de ensayos de

aptitud. Se invita al sector metrológico nacional y regional a colaborar con este programa y a replicar su exitosa implementación.

5. Agradecimientos

El autor extiende un agradecimiento a los directores(as) y colaboradores(as) del LACOMET, laboratorios designados, clientes y otros aliados estratégicos que han permitido la exitosa implementación del PBEA.

6. Referencias

- [1] Evaluación de la conformidad — Requisitos generales para los ensayos de aptitud, Norma INTE/ISO/IEC 17043, 2010.
- [2] Métodos estadísticos para utilizar en ensayos de aptitud mediante comparaciones interlaboratoriales, Norma INTE/ISO 13528, 2016.
- [3] Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y de calibración, Norma INTE/ISO/IEC 17025, 2017.
- [4] ILAC Policy for Participation in Proficiency Testing Activities, ILAC-P9:06 Policy, 2014.
- [5] Criterios para evaluación y acreditación de laboratorios bajo la norma INTE-ISO/IEC 17025:2017, Criterio ECA-MC-C18, 2019.
- [6] B. Castro y H. Sánchez, “Comparación de calibración de multímetros en Costa Rica”, Revista CIEMI, vol. 59, pp. 8-9, 2008. [En línea]. Obtenido de <https://ea.lcm.go.cr/>
- [7] LACOMET, “Informe final de resultados de la prueba de aptitud técnica para laboratorios de calibración LACOMET-IC-02-2009”, 2009. [En línea]. Obtenido de <https://lcm.go.cr/laboratorio-de-volumen/>
- [8] LACOMET. “Plan Bienal de Ensayos de Aptitud”, Portal de Ensayos de Aptitud del Laboratorio Costarricense de Metrología. <https://ea.lcm.go.cr/>

Análisis de varianzas para el estudio de la precisión de los métodos de medición

Chaves Santacruz, L; *Sequeira Castro, F.

Departamento de Metrología Física, Laboratorio Costarricense de Metrología.

Resumen: Se presentan tres ejemplos en los que el uso del análisis de varianza permite obtener resultados estadísticos con diferentes implicaciones para la interpretación de los resultados de medición y de sus usos.

El análisis de varianzas permite identificar efectos sistemáticos desconocidos en un conjunto de resultados experimentales de medición. Lo particular de la herramienta es que contrasta los resultados de una misma magnitud o muestra bajo condiciones de repetibilidad, pero realizadas por operadores y laboratorios diferentes o bajo condiciones específicas bajo las que se sospecha de efectos sistemáticos, esto a pesar de que se enfoca el análisis desde la variabilidad debido a la aleatoriedad de los eventos. Se presentan tres situaciones hipotéticas donde el análisis de varianza de un factor se utiliza como herramienta para establecer algunas conclusiones sobre el análisis de precisión, que

son útiles al momento de emitir resultados válidos de mediciones.

Caso 1: La comparación de dos patrones de masa por el método directo AB, donde A representa el valor del patrón de masa y B representa el del calibrando. El laboratorio de masas realiza un ensayo de precisión a lo interno con su personal, establece el ensayo de modo que cada técnico realiza 7 réplicas de la comparación bajo condiciones de repetibilidad. Se pretende demostrar que independientemente del operador, los resultados son consistentes con los generales del laboratorio.

Cuadro I

Resultados del ensayo de precisión por operador para la calibración de pesas

Operador	MP	AG	YT	LR
Promedio (mg)	0,000	-0,002 9	0,000	- 0,005 7
Varianza (mg ²)	$3,333 \times 10^{-5}$	$2,381 \times 10^{-5}$	$3,333 \times 10^{-5}$	$2,857 \times 10^{-5}$
N° réplicas	7	7	7	7

Cuadro II

Resultados del análisis de varianza ($\alpha=0,05$) para los datos mostrados en el cuadro I

Origen de la varianza	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre operadores	3	$5,2381 \times 10^{-5}$	1,76	0,1817	3,01
Dentro de réplicas	24	$2,9762 \times 10^{-5}$			

El estadístico F de una variable, que establece el valor del cociente de varianzas ponderadas Entre operadores con respecto a las de Dentro de réplicas (el cociente entre los promedios cuadrados), resulta en un valor de 1,76 que corresponde, dentro de una toma muestral de una población con distribución F para 3 y 24 grados de libertad, a la fracción que corresponde con la probabilidad de 0,1817 de la población.

Cuando se realiza la toma muestral de la población F para los mismos grados de libertad para la fracción que corresponde a la probabilidad de 0,05, el resultado es de 3,01 (valor conocido como F crítico), lo que significa que, al ser el valor del F estimado menor que el crítico, no se determina evidencia estadística que indique que los resultados entre operadores y dentro de las réplicas sean diferentes para una prueba de significancia con una probabilidad de 0,05. Se concluye lo mismo desde el análisis de los valores de probabilidad, la probabilidad del F estimado (0,1817) es mayor que la del F crítico (0,05).

El resultado es útil para el laboratorio pues no se encuentran evidencias estadísticas de que sus operadores sean inconsistentes entre sí en términos de la precisión del método, además, establece algunos elementos útiles al momento de estimar el aporte de

incertidumbre de las mediciones como el aporte por repetibilidad, o bien el aporte general de reproducibilidad del método para el laboratorio.

Si el laboratorio considera evaluar una componente de incertidumbre de las calibraciones asociada al experimento de precisión, puede hacerlo a través de una evaluación tipo A de la incertidumbre, estimando una componente ponderada que incluya el factor debido a la varianza por repetibilidad de la calibración más la componente del estudio de precisión, que corresponde al promedio de cuadrados Dentro de réplicas. Si el laboratorio demuestra consistencia estadística histórica en los resultados de los ensayos de precisión, puede incorporar la componente por reproducibilidad obtenida del ensayo de precisión y evaluar si disminuye la cantidad de repeticiones que realiza durante las calibraciones.

Caso 2: Un laboratorio realiza una investigación sobre los resultados de las mediciones con un micrómetro. El método de medición es una comparación contra la indicación del micrómetro en la que se reporta la desviación entre el valor de un bloque de referencia y las indicaciones determinadas. Los resultados se indican en el Cuadro III.

Cuadro III

Resumen de los resultados del ensayo de precisión por operador para las mediciones con el micrómetro

Operador	FC	CH	DG	AS
Promedio (mm)	- 0,009	- 0,035	- 0,013	- 0,041
Varianza (mm ²)	0,0194	0,004 752	0,005 89	0,013 41
Nº réplicas	5	5	5	5

Cuadro IV

Resultados del análisis de varianza ($\alpha=0,05$) para los datos mostrados en el cuadro III

Origen de la varianza	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre operadores	3	0,001 276	0,117 4	0,948 6	3,239
Dentro de réplicas	16	0,010 863			

Existe un problema de exactitud entre los resultados de los operadores, que se evidencia en la falta de consistencia entre los valores de los promedios obtenidos, además de la inconsistencia entre las varianzas. En este caso el laboratorio deberá indagar y evaluar por los mecanismos adecuados la situación. Para el caso de la precisión ¿Qué se puede determinar?

Al evaluar el valor de F estimado, se obtiene un valor de 0,117 4, que corresponde para 3 y 16 grados de libertad a una probabilidad de 0,948 6. Es decir, que para una probabilidad de 0,05, no existe evidencia estadística que indique diferencia significativa entre las dos poblaciones de varianzas. El resultado no indica que la varianza dentro de réplicas es adecuada, para ello deben analizarse otras

fuentes de información como los valores reportados en normas o procedimientos validados, o realizar una evaluación general de la lógica del peso estadístico de las fuentes que aportan al presupuesto de incertidumbre y su composición. El resultado de la prueba tampoco indica que ambas varianzas provienen de la misma población si no que, para la cantidad de evidencia estadística disponible, la prueba estadística no encuentra diferencia significativa entre ambas poblaciones, conclusiones muy distintas al momento de evaluar las hipótesis.

Un detalle importante es que la varianza dentro de réplicas para esta situación hipotética es mayor que la varianza entre operadores. En este tipo de situaciones podría entenderse que los aportes por

reproducibilidad son iguales a los de repetibilidad, esto debido a efectos aleatorios como se indica en [3], aunque esta situación sería válida sólo si se logra descartar mediante pruebas de consistencia y congruencia la existencia de datos aberrantes a los que atribuirles los efectos, en ese caso, de naturaleza sistemática.

Caso 3: Un grupo de laboratorios de análisis químico realiza una investigación sobre la exactitud de un método de análisis de contenido en porcentaje de un analito X en muestras, por lo que acuerdan recurrir al Laboratorio Nacional de Metrología para que

les prepare un material de referencia (MR), similar a un lodo, que contenga el analito y que sea lo suficientemente homogéneo para los propósitos de su investigación. El MR es preparado, distribuido entre los participantes y analizado. Los resultados obtenidos por los participantes fueron revisados bajo pruebas de datos aberrantes, mismos que no fueron tomados en cuenta dentro del análisis. Finalmente se llevó a cabo el análisis de varianza. Los resultados de la varianza de cada uno de los participantes se muestran en el Cuadro V:

Cuadro V

Resumen de los resultados de la investigación sobre la exactitud del método de análisis del analito X en lodos

Laboratorios	EO	JV	JM	KR
Varianzas (1)	0,113	0,218	0,180	0,071 7
Nº réplicas	7	6	6	5

Cuadro VI

Resultados del análisis de varianza ($\alpha=0,05$) para los datos mostrados en el cuadro V

Origen de la varianza	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre operadores	3	1,078 43	7,309	0,001 7	3,098
Dentro de réplicas	20	0,147 55			

De acuerdo a los resultados, el valor F estimado es mayor que el del F crítico para una probabilidad de 0,05, considerando 3 y 20 grados de libertad, por lo que, para dicha

probabilidad, la prueba F muestra una diferencia estadística significativa. La misma conclusión se obtiene al evidenciar que la probabilidad del estimado es menor que la

probabilidad elegida como crítica. Los resultados deben ser indagados, desde los métodos utilizados por cada uno de los laboratorios, los procesos de tratamiento de muestras y análisis químico hasta los de asignación de estabilidad y homogeneidad del MR preparado.

Estos son solo algunos ejemplos de cómo el análisis de varianzas permite, en primera instancia, obtener valores que son representativos de las dispersiones aleatorias

de las poblaciones de resultados de medición y que pueden ser incorporados en la estimación del presupuesto de incertidumbre y, en segunda, evidenciar a través de un contraste estadístico la presencia de efectos sistemáticos desconocidos sobre los modelos de medición. En conjunto con otras herramientas para el análisis de congruencia y consistencia de datos, el análisis de varianzas es una herramienta versátil para el uso en metrología.

Bibliografía

- [1] M. Grabe, Measurement Uncertainties in Science and Technology, The Netherlands: Springer, 2005.
- [2] Novales, Alfonso, Análisis de Regresión, Madrid, 2010.
- [3] ISO, ISO 5725-2: 1994. Accuracy (trueness and precision) of measurement and results - Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method, International Organization for Standardization, 1994.
- [4] BIPM, JCGM 100:2008 Evaluation of measurement data - Guide to the expression of uncertainty in measurement, 2008.

Método de Winkler Modificado: Método Primario para la Calibración de Sensores de Medición de Oxígeno Disuelto

Laboratorio Costarricense de Metrología - LACOMET /^aOrtiz-Apuy, E. eortiz@lcm.go.cr

Departamento de Metrología Química^{a,b} /^bVenegas-Padilla, J. jvenegas@lcm.go.cr

Febrero, 2023

Resumen: El presente trabajo describe brevemente el desarrollo metrológico implementado por el Departamento de Metrología Química (DMQ) para la calibración de sensores de medición de oxígeno disuelto (OD) en agua, basado en la semi-automatización del método primario Winkler modificado (MWM). Esta calibración consiste en contrastar el resultado obtenido experimentalmente mediante el MWM, con el resultado teórico de la ecuación de Benson & Krause (B&K) y con los resultados indicados por los instrumentos sujetos a calibración al realizar mediciones en una muestra de agua saturada bajo condiciones controladas de laboratorio. El método implementado fue exhaustivamente validado en los parámetros de desempeño de precisión, veracidad e incertidumbre de medida. Además, el LACOMET recientemente participó en una comparación internacional con el fin de demostrar la comparabilidad de resultados entre los Institutos Nacionales de Metrología (INM) de la región. Finalmente, los resultados descritos en este trabajo demuestran que el DMQ-LACOMET posee un sistema adecuado para realizar la calibración de sensores de OD con una incertidumbre de medida inferior a 0,10 mg/L ($k=2$). Este desarrollo metrológico le permitirá al LACOMET implementar un nuevo servicio de calibración que pretende solventar las necesidades de los laboratorios de ensayo e industria costarricense, así como las necesidades regionales en la calibración de sensores de medición de OD.

Palabras claves: Oxígeno disuelto, método Winkler, biodegradabilidad, calibración, sensores de medición.

1. Introducción

La determinación del contenido de oxígeno disuelto (OD) en cuerpos de agua es una medición analítica que se realiza frecuentemente en los laboratorios de ensayo para evaluar el estado de aguas naturales, aguas marinas y aguas residuales [1, 2]. La concentración de OD es un parámetro que permite identificar si un cuerpo de agua tiene las condiciones óptimas para mantener la subsistencia de la biodiversidad microbiana, plantas acuáticas, zooplancton y algas [3]. La ausencia de oxígeno en el agua puede provocar aumento en la concentración de algunos contaminantes, y además, derivar en la aparición de zonas anóxicas inhabitables

para la mayoría de los seres vivos [4]. Por el contrario, elevados contenidos de OD son indicadores de un cuerpo de agua que puede ser purificado rápidamente, ya que su presencia favorece la degradación de algunos contaminantes comunes, como por ejemplo, productos de limpieza [5]. La concentración de OD en agua es utilizada en ensayos de biodegradabilidad fácil de sustancias orgánicas [6]; por consiguiente, la confianza en los resultados obtenidos del porcentaje de biodegradabilidad de estos ensayos está directamente relacionada con la confiabilidad del método utilizado para determinar el OD.

El método Winkler (MW), es el método reconocido internacionalmente para realizar la

determinación del OD, y suele ser utilizado como referencia por ser un método primario. Su aplicación es indeseada porque es sumamente tediosa, requiere mucho tiempo, no es posible obtener resultados en tiempo real y utiliza algunos reactivos altamente contaminantes [5, 7]. Por lo anterior, distintos autores se han concentrado en mejorar el proceso experimental y las limitaciones de este método clásico [4, 5, 8, 9, 10].

Actualmente, las tecnologías con sensores para la medición de OD son preferidas por la capacidad de brindar resultados en tiempo real, elevada sensibilidad, practicidad en transporte y facilidad de uso en campo. A pesar de sus ventajas, los resultados obtenidos en comparaciones interlaboratoriales in-situ han demostrado que podrían ser instrumentos poco robustos, por lo que se estaría sumando en operatividad y practicidad, pero sacrificando la confiabilidad e incluso la comparabilidad de las mediciones [7]. La principal limitante de los sensores de medición de OD, es que son tecnologías sensibles al desgaste y sumamente propensas a sufrir desviaciones, en especial cuando son expuestas rutinariamente a condiciones poco favorables o bajo mala manipulación [5, 7]. Muchas de las desventajas metrológicas de los sensores de OD pueden minimizarse con el mantenimiento preventivo recomendado por el fabricante, y con un programa de control metrológico (PCM) que permita identificar y ajustar los errores sistemáticos causados por deterioro. En este punto es cuando la calibración adquiere un rol preponderante en el PCM, debido a que los resultados expresados como un error o corrección, con su respectiva incertidumbre de medida, pueden emplearse para minimizar los errores de un sistema de medición [11].

A nivel mundial la oferta de servicios en calibración de sensores de OD brindada por

Institutos Nacionales de Metrología (INM's) es sumamente escasa, y está centralizada casi en su totalidad a los propios fabricantes de estos instrumentos. Además, la disponibilidad de materiales de referencia que permitan asegurar la calidad de los resultados generados, se limita únicamente a soluciones con contenido "cero" de OD.

Lo anterior, demuestra que existe una necesidad metrológica muy importante entorno al PCM de los sensores de OD, y para ello, el Grupo Científico de Electroquímica (GC-EQ) del Departamento de Metrología Química (DMQ) del LACOMET, se ha dedicado a implementar, optimizar, validar e incluso semi-automatizar un servicio de calibración a partir del método primario MWM.

2. Implementación del MWM

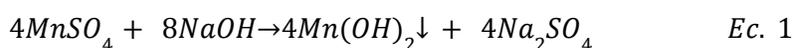
La implementación de este método primario consistió en desarrollar un sistema que permite saturar con una humedad > 95 % HR un flujo de aire limpio, el cual es empleado para saturar y estabilizar el contenido de OD en una muestra de agua (con una resistividad > 18 M Ω ·cm) sumergida en un baño de agua bajo condiciones controladas de temperatura (20,00 \pm 0,02) °C. A partir de esta muestra acuosa saturada se realizó la calibración de los instrumentos de medición.

El contenido real de OD en esta muestra de agua fue asignado mediante el MWM, y contrastado con el valor teórico resultante de la ecuación de Benson & Krause (B&K) [12]. Las modificaciones implementadas en este método fueron: 1. Reemplazo de la sal de K₂Cr₂O₇ (altamente contaminante) por una sal certificada de KIO₃ con trazabilidad metrológica, 2. Pre-titulación de la muestra para minimizar la volatilización del yodo, 3. Estandarización gravimétrica del tiosulfato de sodio y del contenido de OD, 4. Determinación

amperométrica del punto final de la titulación, 5. Evaluación exhaustiva de las posibles fuentes de error e incorporación de su respectiva incertidumbre de medición [4], y 6. Semi-automatización de la captura de datos y control de equipos involucrados. La Figura 1.A. muestra un diagrama del sistema semi-automatizado del LCM empleado para estandarizar gravimétricamente la muestra basado en el trabajo realizado por [2, 4]. Es importante destacar, que el proceso de estandarización gravimétrica implementado por el DMQ fue semi-automatizado utilizando el lenguaje de programación de NI LabView, lo

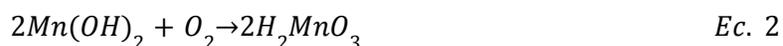
cual permitió identificar de manera más sencilla el punto final y visualizar los datos de las calibraciones en tiempo real desde cualquier parte del país mediante el software Grafana®.

El contenido de OD en un volumen conocido de muestra de agua saturada se fija con la adición simultánea de $MnSO_4$ (exceso) y KI en medio alcalino. El manganeso al interactuar con el medio básico, precipita de acuerdo con la reacción Ec. 1 [5].



El $Mn(OH)_2$ producido es sumamente inestable y se combina rápidamente con el OD en la muestra para formar un precipitado más estable de ácido permangánico como se describe en las reacciones Ec. 2 y Ec. 3.

La formación de este precipitado es fácilmente identificable por la aparición visible de un sólido color amarillento/anaranjado que suele depositarse en el fondo del recipiente en el transcurso de 1 h aproximadamente [5].



Durante este proceso es indispensable evitar el ingreso de burbujas en el recipiente, debido a que la concentración de oxígeno en el aire es al menos 30 veces superior a la concentración de oxígeno presente en una muestra de agua saturada [4]. Posterior a la sedimentación de la muestra, el precipitado se disuelve de acuerdo con la reacción Ec. 4 y el Mn^{3+} liberado es inmediatamente reducido por acción del I⁻ en exceso causando a su vez la formación de I_2 (ver Ec. 4) [5]. Es por este motivo que el contenido original de oxígeno en la muestra está relacionado directamente con el

contenido formado de I_2 . Finalmente, se titula gravimétricamente con una disolución de $S_2O_3^{2-}$ previamente estandarizada para cuantificar la cantidad de I_2 basándose en las reacciones químicas del método Winkler. La identificación del punto final en esta titulación suele ser bastante precisa en contraste con el uso del indicador de almidón de uso convencional, debido a que su valor normalmente suele oscilar entre 0,02 – 0,05 μA , y a pesar de que es un dato que varía día con día, es consistente con la señal relativa al blanco reactivo.

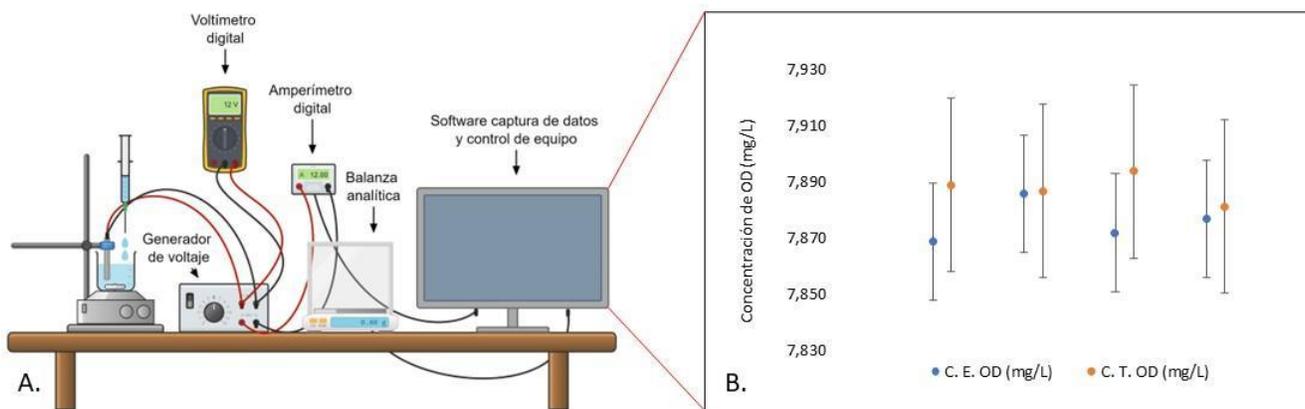
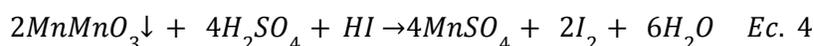


Figura 1. A. Sistema semiautomatizado para la estandarización del MWM de acuerdo con el trabajo de [2, 4]
B. Resultados generados durante los ensayos de validación.



3. Resultados de la Validación Metrológica del MWM

Los parámetros operativos empleados en esta determinación fueron optimizados para garantizar su reproducibilidad y maximizar el aprovechamiento de los recursos. Los ensayos de optimización a su vez, propiciaron el inicio de la validación del método (ver Figura 1.B.), la cual se concentró en los siguientes parámetros de desempeño:

- I. **Precisión:** Estimada a partir de 4 ensayos de repetibilidad; donde se identifica la variabilidad esperada durante el mismo día (0,19 %) y la variabilidad esperada entre distintos días (0,25 %), las cuales componen una fuente de incertidumbre global por repetibilidad de 0,31 %.
- II. **Veracidad:** Estimada a partir de 4 ensayos de sesgo, comparando los resultados experimentales del MWM y el resultado teórico de la ecuación de B&K [12]. Este valor es estimado de acuerdo

con las condiciones ambientales de la medición. La evaluación de este parámetro fue realizada mediante error normalizado (E_N) utilizando el criterio $-1 \leq E_N \leq 1$. Los resultados de la validación de sesgo se resumen en el Cuadro 1.

- III. **Incertidumbre de medida:** Estimada valorando exhaustivamente la influencia de todas las posibles contribuciones de incertidumbre asociadas a errores sistemáticos y errores aleatorios. Las fuentes de incertidumbre con mayor influencia fueron:
 - La concentración del $S_2O_3^{2-}$ estimada a partir de la estandarización con un material trazable de KIO_3 , el cual brinda el mayor aporte de incertidumbre (81 %).
 - Repetibilidad del método como segundo contribuyente de importancia con un aporte de 12 %.
 - Introducción de oxígeno parásito por el sello entre el recipiente y la tapa con un aporte del 6 %.
 - Introducción de oxígeno parásito a partir de los reactivos (saturados/sin saturar) con un aporte de 1 %.

Cuadro 1

Concentraciones experimentales (C.E.) y concentraciones teóricas (C.T.) de OD obtenidas durante los ensayos de validación y sus respectivos E_N .

Día	C.E. OD (mg/L)	C.T. OD (mg/L)	Error (%)	E_N
1	7,869 ± 0,038	7,889 ± 0,061	-0,26	-0,56
2	7,886 ± 0,042	7,887 ± 0,061	-0,01	-0,03
3	7,872 ± 0,036	7,894 ± 0,061	-0,28	-0,61
4	7,877 ± 0,040	7,881 ± 0,061	-0,05	-0,11

Los resultados ilustrados mediante la Figura 1.B. y el resultado real descrito en el Cuadro 1 evidencian el adecuado desempeño del método en la determinación del OD, empleando como referencia la ecuación de B&K [12].

Es importante resaltar, que el método primario para la calibración de sensores de medición de OD desarrollado por el DMQ fue sometido a una comparación regional, la cual se realizó gracias al financiamiento y apoyo del Ministerio Federal de Cooperación Económica y Desarrollo de Alemania (BMZ, por sus siglas en alemán) por medio del Instituto de Metrología de Alemania (PTB, por sus siglas en alemán) y en el marco del proyecto denominado "Accurate measurements of Dissolved Oxygen, Phosphorus and Chlorophyll in several aquatic environments for the correct assessment of Biodiversity Monitoring". En esta comparación regional están participando NMI's de las economías de Uruguay, Perú, Argentina, Nicaragua, Bolivia, Ecuador, Estonia y Costa Rica. El LACOMET recientemente emitió sus resultados de medición y actualmente, está a la espera de la emisión del informe con la evaluación de los resultados; sin embargo, según se describe en el presente trabajo los resultados obtenidos en la validación del MWM demuestran que el sistema implementado en el DMQ es apto para brindar el servicio de calibración de sensores de OD en agua.

4. Conclusiones

La determinación veraz y precisa del OD es vital para la correcta evaluación del estado de aguas naturales, marinas y residuales, así como brindar confianza a los métodos de ensayo de biodegradabilidad fácil en sustancias orgánicas que utilizan el parámetro de OD como indicador de capacidad biológica de degradación de las sustancias orgánicas.

Los instrumentos de medición de OD, especialmente aquellos de campo, deben ser sometidos a un riguroso PCM para asegurar la calidad y confiabilidad de los resultados.

Los resultados obtenidos en la validación demuestran que el DMQ posee un sistema adecuado para brindar el servicio de calibración de sensores de OD con una incertidumbre de medida inferior a 0,10 mg/L ($k=2$), mediante el MWM.

El LACOMET por medio del esfuerzo del GC-EQ ha desarrollado un método primario semiautomatizado con trazabilidad metrológica, con el cual pretende brindar un nuevo servicio de calibración para solventar las necesidades metrológicas de los laboratorios de ensayo e industria costarricense, así como las necesidades regionales en la calibración de sensores de medición de OD.

5. Referencias bibliográficas

- [1] Wetzel, R., & Likens, G. (2000). Dissolved Oxygen. In: Limnological Analyses. Springer. https://doi.org/10.1007/978-1-4757-3250-4_6
- [2] Helm, I., Karina, G & Jalukse, L. (2018). Comparative validation of amperometric and optical analyzers of dissolved oxygen: a case study. *Environ Monit Assess.* <https://doi.org/10.1007/s10661-018-6692-5>
- [3] Zhao, N., Fan, Z., & Zhao, M. (2021). A New Approach for Estimating Dissolved Oxygen Based on a High-Accuracy Surface Modeling Method. *Sensors*, 3954. <https://doi.org/10.3390/s21123954>
- [4] Helm, I., Jalukse, L & Leito, I. (2012). A highly accurate method for determination of dissolved oxygen: Gravimetric Winkler method. *Anal. Chim. Acta.* <http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2012.06.049>
- [5] Wei, Y., Jiao, J., An, D., Li, D., Li, W., & Wei, Q. (2019). Review of Dissolved Oxygen Detection Technology: From Laboratory Analysis to Online Intelligent Detection. *Sensors*, 3995. <https://doi.org/10.3390/s19183995>
- [6] OECD. (2006). OECD iLibrary. <https://doi.org/10.1787/9789264030213-en>
- [7] Näykki, T., Jalukse, L., Helm, I. & Leito, I. (2013). Dissolved Oxygen Concentration Interlaboratory Comparison: What Can We Learn?. *Anal. Chim. Acta.* <http://doi:10.3390/w5020420>
- [8] Novič, M., Pihlar, B. & Dular, M., (1988). Use of flow injection analysis based on iodometry for automation of dissolved oxygen (Winkler method) and chemical oxygen demand (dichromate method) determinations *Anal. Chem.* <https://doi.org/10.1007/BF01129769>
- [9] Helm, I., Jalukse, L., Vilbaste, M. & Leito, I. (2009). Micro-Winkler titration method for dissolved oxygen concentration measurement. *Anal. Chim. Acta.* <http://doi:10.1016/j.aca.2009.06.067>
- [10] Shriwastav, A., Sudarsan, G., Bose, P. & Tare, V. (2010). Modification of Winkler's method for determination of dissolved oxygen concentration in small sample volumes *Anal. Methods.* <http://doi:10.1039/c0ay00110d>
- [11] JCGM 200. (2012). www.bipm.org. Retrieved from <https://www.bipm.org/en/committees/jc/jcgm/publications>
- [12] ISO 5814:2012. Water quality — Determination of dissolved oxygen — Electrochemical probe method

Próximos cursos

Nombre del Curso	Fechas	Horas Teóricas	Horas Prácticas	Modalidad	Costo Unitario
Introducción a la Metrología Legal	14 de Junio	6	-	Presencial	\$90 + IVA
Metrología Básica de Masas y Balanzas	Del 26 al 29 de Junio	6	10	Presencial	\$240 + IVA
Estimación de incertidumbre en Ensayos Químicos	Del 17 al 21 de Julio	8	8	Presencial	\$240 + IVA
Validación de Métodos Químicos	Del 24 al 28 de Julio	18	4	Presencial	\$330 + IVA
Metrología Dimensional	Del 14 al 18 de Agosto	10	10	Presencial	\$300 + IVA
Determinación de Contenido Neto en Productos Pre empacados	Del 04 al 08 de Septiembre	10	10	Presencial	\$300 + IVA
Control Metrológico en los Productos Pre empacados	Del 16 al 20 de Octubre	10	10	Presencial	\$300 + IVA
Metrología de Volumen	Del 06 al 10 de Noviembre	8	12	Presencial	\$300 + IVA

Para más información sobre los cursos de capacitación y solicitud de capacitaciones a la medida se puede contactar al correo: capacitaciones@lcm.go.cr