



MEDICIONES PARA BAJA CONDUCTIVIDAD, POR CALIBRACIÓN DE LA CELDA

VII ENCUENTRO DE EGRESADOS DE LA ESCUELA
PROFESIONAL DE FÍSICA UNSA 2022



Contenido:

Objetivo

1. INTRODUCCIÓN
2. DESARROLLO
3. RESULTADOS Y DISCUSION
4. CONCLUSIONES
5. REFERENCIAS
6. AGRADECIMIENTOS





OBJETIVO

- Evaluar la conductividad eléctrica de 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.



1. INTRODUCCIÓN



Ávila, del 27 al 29 de septiembre de
2022

Ponencia n° S5-3-R143-OR

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.



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.

Agua de Grado 3 de acuerdo a lo especificado en la ISO 3696

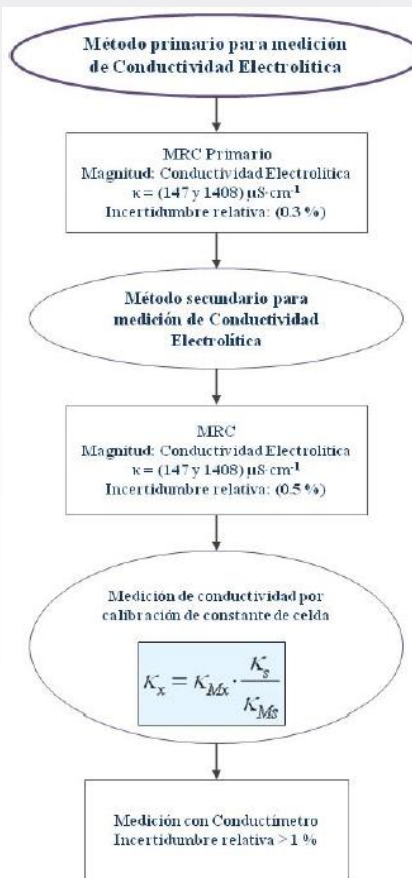
PARAMETRO	GRADO 3
pH a 25 °C	5 a 7,5
Conductividad eléctrica máxima a 25 °C	$\leq 0,5$ mS/m
Materia oxidizable máxima Contenido de oxígeno (O)	0,4 mg/L
Residuos máximos después de evaporación por sobrecalentamiento a 110 °C	2 mg/kg

NOTA: una forma de asegurar la calidad del agua es medir en forma periódica su conductividad eléctrica.



MRC: Material de referencia certificado.





2. DESARROLLO

2.1 GENERALIDADES

Una forma de evaluar la calidad del agua destilada es a través de la conductividad electrolytica. Definiendo la medición en términos únicamente de valores de conductividad y transfiriendo directamente del Material de Referencia Certificado a la muestra, tal como se representa en la Ecuación 1:

$$k_x = k_{Mx} \cdot \frac{k_s}{k_{Ms}} + \delta_{repro}$$

Ec.1
Donde:

$k_x =$
 $k_s =$
 $k_{Ms} =$
 $k_{Mx} =$

Conductividad electrolytica de la muestra x
Conductividad electrolytica del MRC
Conductividad electrolytica medido del MRC
Conductividad electrolytica medido de la muestra



Para poner en práctica la medición, la verificación del método y su precisión en términos de los parámetros de desempeño en repetibilidad y reproducibilidad parcial, se determinaron aplicando análisis ANOVA a un diseño experimental de ocho periodos dos repeticiones, según se muestra en la Tabla 1.

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

Nivel	P. 1	P. 2	P. 3	P. 4	P. 5	P. 6	P. 7	P. 8
Nivel CE	R11	R21	R31	R41	R51	R61	R71	R81
	R12	R22	R32	R42	R52	R62	R72	R82

Nivel: Punto de medición; Rij: i periodo, j repetición
Ocho grados de libertad dentro de grupos y siete grados de libertad entre grupos

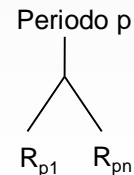
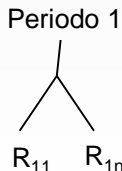
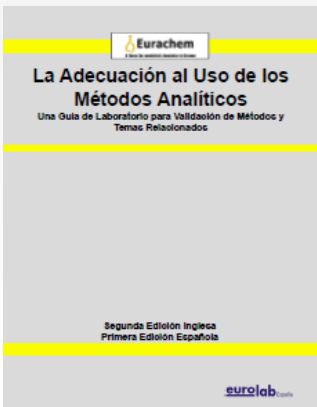
Confirmación de los métodos



Anexo C – Análisis de la varianza (ANOVA)

La idea central del análisis de varianza (ANOVA), es que una serie de datos replicados pueden agruparse por: analista, instrumento, periodo, laboratorio, método, etc.

La variación total en la serie completa se puede representar como la combinación de las varianzas (S^2) **entre grupos** y **dentro de los grupos**.



En este diseño anidado, se repiten las medidas replicadas (obtenidas generalmente en condiciones de repetibilidad) en series diferentes de medida para obtener “ p ” periodos de datos. Para estimar la precisión intermedia de dicho estudio debería existir la máxima variación en las condiciones en las que realizan las series (diferentes periodos, analistas, etc.).

Cálculos asociados:

Promedio por periodo $\bar{R}_i = \frac{\sum_{j=1}^2 R_{ij}}{j}$

Promedio general $\bar{R} = \frac{\sum_{i=1}^8 \bar{R}_i}{i}$

Desviación estándar por repetibilidad

$$S_r = \sqrt{MS_W}$$

Contribución a la variación del factor de agrupamiento

$$S_L = \sqrt{\frac{MS_b - MS_W}{j}}$$

Desviación estándar por reproducibilidad

$$S_R = \sqrt{S_r^2 + S_L^2}$$

Fuente de variación	Suma de cuadrados de los residuales (SS)	Grados de Libertad	Suma de cuadrados promedios (MS)
Entre grupos	$SS_b = \sum_{i=1}^8 j(\bar{R}_i - \bar{R})^2$	$v = i - 1$ $v = 8 - 1$	$MS_b = \frac{SS_b}{i - 1}$
Dentro de grupos	$SS_w = \sum_{i=1}^8 \sum_{j=1}^2 (R_{ij} - \bar{R}_i)^2$	$v = i*j - i$ $v = 8*2 - 8$	$MS_w = \frac{SS_w}{i*j - i}$
Total	$SS_{TOT} = SS_b + SS_w$	$i*j - 1$ $8*2 - 1$	



Teniendo el aporte por reproducibilidad.

La estimación de la incertidumbre de la medición fue realizada a través de la ley de propagación de la incertidumbre

Ecuación 2:

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

Ec 2

Donde:

u_{k_x} = Incertidumbre estándar combinada de la medición

$c_{k_{Mx}}$ = 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}



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



2.3 Ejecución experimental

- a) Paso 1: Colocar MRC-1 y MRC-2 fresco en sus respectivos viales para medición directa de la conductividad y temperar a 20°C
- b) 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
- c) Paso 3. Inmediatamente culminado el paso 2, repetir los pasos 1 y 2, para la repetibilidad del periodo n
- d) 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 ($n = 8$)

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

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	
$\mu\text{S.cm}^{-1}$	$^{\circ}\text{C}$	$\mu\text{S.cm}^{-1}$	$^{\circ}\text{C}$	$\mu\text{S.cm}^{-1}$	$^{\circ}\text{C}$	$\mu\text{S.cm}^{-1}$	$^{\circ}\text{C}$	$\mu\text{S.cm}^{-1}$	$^{\circ}\text{C}$	$\mu\text{S.cm}^{-1}$	$^{\circ}\text{C}$	$\mu\text{S.cm}^{-1}$	$^{\circ}\text{C}$	$\mu\text{S.cm}^{-1}$	$^{\circ}\text{C}$
4,55	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 $76,6 \pm 0,8 \mu\text{S/cm}^{-1}$ Lote: P2-COND682561 INORGANIC VENTURES															
MRC-2 Solución $4,78 \pm 0,13 \mu\text{S.cm}^{-1}$ Lote: S2-COND703024 INORGANIC VENTURES															

2.4 Cálculos

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



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.



- Estimación de la Incertidumbre

Ec. 1

$$k_x = k_{Mx} \cdot \frac{k_s}{k_{Ms}} + \delta_{repro}$$

Ec.2

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

$$c_{k_{Mx}} = \frac{\partial k_x}{\partial k_{Mx}} = \frac{k_s}{k_{Ms}}$$

$$c_{k_s} = \frac{\partial k_x}{\partial k_s} = \frac{k_{Mx}}{k_{Ms}}$$

$$c_{k_{Ms}} = \frac{\partial k_x}{\partial k_{Ms}} = k_{Mx} \cdot \frac{k_s}{(k_{Ms})^2}$$

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

$$U_{Exp} = k \cdot u_{kx}$$

3. RESULTADOS Y DISCUSION

Descripción	Resultado	Comentario
Valor de medición de la muestra	4,65 $\mu\text{S.cm}^{-1}$	Corresponde al valor medido considerando un MRC cuyo valor convencionalmente verdadero es $4,78 \pm 0,13 \mu\text{S.cm}^{-1}$
Exactitud de la medición. Valor medio: 4,65 $\mu\text{S.cm}^{-1}$ Valor máximo: 4,80 $\mu\text{S.cm}^{-1}$ Valor mínimo: 4,48 $\mu\text{S.cm}^{-1}$ $\%Exactitud = \frac{MRC - k_x}{MRC} \cdot 100$	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. = 199,9 $\mu\text{S.cm}^{-1}$. Resolución 0,01 $\mu\text{S.cm}^{-1}$, hasta 19,99 $\mu\text{S.cm}^{-1}$ = $\pm(1 + 0,01) = 1,01 \mu\text{S.cm}^{-1}$; lo que puede alcanzar un máximo de 21% F.S. = 19,99 $\mu\text{S.cm}^{-1}$. Resolución 0,01 $\mu\text{S.cm}^{-1}$, hasta 19,99 $\mu\text{S.cm}^{-1}$ = $\pm(0,10 + 0,01) = 0,11 \mu\text{S.cm}^{-1}$; lo que puede alcanzar un máximo de 2,30%
Incertidumbre Experimental lograda con el diseño	0,21 $\mu\text{S.cm}^{-1}$	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-1, el cual simula la muestra de agua

Tabla N° 6, Resultados de la medición

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

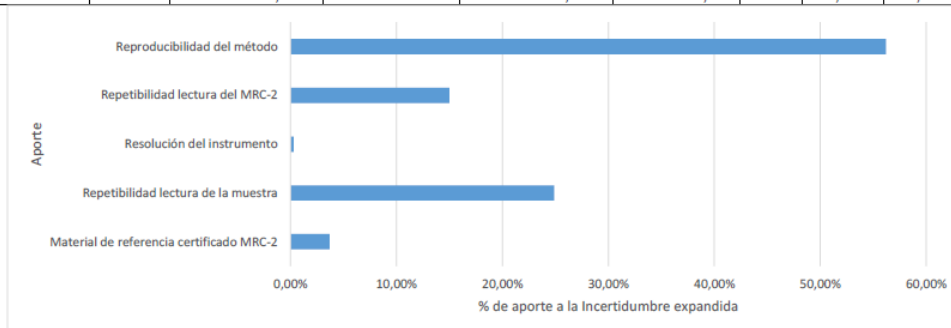


Fig. 1. Gráfico de Aportes

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

Tabla N° 7. Presupuesto de incertidumbre



4. CONCLUSIONES

- Se corrobora la posibilidad de la medición de baja conductividad electrolítica de soluciones acuosas ($5 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) por el método de calibración de celda transfiriendo directamente del MRC a la muestra
- La verificación del método es necesaria para una estimación de la reproducibilidad parcial del laboratorio y considerarlo como aporte a la incertidumbre de la medición, lo que permite una mayor confianza de las mediciones
- Los niveles de exactitud alcanzado empleando este método de medición, son significativamente mejores a los niveles de exactitud mostrados por el fabricante, generalmente realizado sobre MRC de conductividades superiores a los aquí evaluado
- El método permitió usar un MRC cuyo valor es muy superior a la muestra, permitiendo el uso de MRC estables facilitando medición.

4.1. Recomendación

Corroborar el uso del método de medición indirecta empleando como Material de Referencia Certificado el 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]) y un material de referencia comercial de valor nominal $2 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, como muestra acuosa



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 SAC**, Laboratorio de calibración acreditado del Perú, por permitir los recursos y el tiempo para la ejecución de la actividad.

GRACIAS

itonancy7@gmail.com

Lab-volumen@lojusto.com

