

VALIDACIÓN DE LA ESTIMACIÓN DE INCERTIDUMBRE EN LA CALIBRACIÓN DE MATRACES PARA EL MÉTODO DE SUSTITUCIÓN SIMPLE SIN MASA DE SENSIBILIDAD MEDIANTE EL MÉTODO DE MONTE CARLO

Johanna Méndez Arias
Lautaro Ramírez Varas

Resumen

Se calibró un matraz de 100 mL por el método gravimétrico, utilizando el método de sustitución simple para determinar la masa. Además, se estimó la incertidumbre mediante el método tradicional de la *Guide to the expression of uncertainty in measurement*, conocida como GUM y el resultado se validó mediante la Simulación Numérica por Monte Carlo.

El ejercicio permite demostrar las limitaciones de la estimación de la incertidumbre por medio del método tradicional, por lo tanto, se recomienda el uso de la simulación numérica por el Método de Monte Carlo.

Palabras claves: incertidumbre, matraz, Monte Carlo.

Abstract

A 100 mL flask was calibrated by gravimetric method, using simple substitution for the mass determination. The uncertainty was estimated by the traditional *Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM)* and by Monte Carlo's Numerical Simulation in order to validate the uncertainty estimation.

This exercise shows the limitations of the GUM traditional uncertainty estimation.

Keywords: uncertainty, flask, Monte Carlo.

Recibido: 14 de junio del 2010 • **Aprobado:** 21 de setiembre del 2010

1. INTRODUCCIÓN

Actualmente la metrología juega un papel muy importante en asegurar la confiabilidad de las mediciones. La metrología es una de las herramientas esenciales del crecimiento de un país.

Tanto en los diferentes laboratorios de investigación, como en el sistema de salud nacional existe una innumerable cantidad de matraces que participan de actividades relacionadas con el comercio, la salud y el medio ambiente, por esto es importante tener certeza de las mediciones que se realizan con ellos. El trabajo presenta un método para validar la incertidumbre obtenida en la calibración de estos instrumentos.

La calibración de matraces puede realizarse mediante el método volumétrico, el método geométrico o el método gravimétrico. Utilizando el método gravimétrico existen diferentes maneras

de estimar el valor de masa esta pueden ser: lectura directa, sustitución simple, sustitución de doble (Becerra, Pezet y Hernández, 2002).

El método utilizado en el trabajo es el método gravimétrico, se usa el método de sustitución simple para la determinación de la masa. Trabajos anteriores sobre el método de doble sustitución y lectura directa pueden observarse en la página del Centro Mexicano de Metrología (CENAM). Este método gravimétrico consiste en un método de medición indirecto para determinar la capacidad total o parcial de un recipiente lleno con una sustancia de densidad conocida, utilizando un instrumento de pesar, tomando en cuenta la relación matemática (1).

$$V = m/\rho \quad (1)$$

Por otra parte, el método de sustitución simple utilizado para determinar la masa consiste en

colocar el patrón sobre el plato de la balanza, tomar la lectura, (L_1), luego retirar el patrón y colocar sobre el plato de la balanza la masa desconocida, tomar la lectura, (L_2), y por último retirar la masa desconocida y colocar nuevamente sobre el plato de la balanza la masa desconocida más una masa de sensibilidad y tomar la lectura (L_3).

La metodología de la estimación tradicional de la incertidumbre de la (BIPM, IEC-IFCC, ILAC, ISO, IUPAC, IUPAP & OIML, 2009) presenta algunas limitaciones como:

- Admitir la linealización del modelo
- Asumir una distribución normal en la variable de salida
- La ecuación de los grados de libertad no traduce exactamente el perfil de la distribución t

Por lo tanto, el método de Monte Carlo, que es un método planteado en el suplemento 1 de la (BIPM, IEC-IFCC, ILAC, ISO, IUPAC, IUPAP & OIML, 2008), viene a suplir esas limitaciones y es utilizado para validar los resultados obtenidos por el método tradicional de la (BIPM, IEC-IFCC, ILAC, ISO, IUPAC, IUPAP & OIML, 2009). Este utiliza la función de densidad de las probabilidades de la variables de entrada y permite combinarlas por simulación numérica y obtener la función de densidad de probabilidad de la variable de salida, y a partir de estadística obtener el valor estimado y su incertidumbre asociada (Ramírez, 2009).

2. METODOLOGÍA

2.1. Método y modelo de medición

Se calibró un matraz de 100 mL utilizando el método gravimétrico y la secuencia de pesadas, descritas en el método de sustitución simple, solo que no se tomó en cuenta la masa de sensibilidad; en cada secuencia de pesadas se anotó la

temperatura ambiental, la presión atmosférica y la humedad relativa, tanto para el recipiente lleno como para el recipiente vacío, realizando cinco repeticiones en cada caso. El procedimiento de calibración genera el modelo de medición presentado en la ecuación (2) (Trujillo y Arias, 2002).

donde

m_l	masa del recipiente lleno, g
m_v	masa del recipiente vacío, g
ρ_a	densidad del aire, g/cm ³
ρ_p	densidad de las pesas, g/cm ³
ρ_w	densidad del agua, g/cm ³
t_w	temperatura del agua, °C
Q	factor de conversión de masa convencional a masa real, adimensional
R	repetibilidad de las mediciones, cm ³
β	coeficiente de dilatación volumétrica del material del recipiente a calibrar, °C ⁻¹
ΔV_{men}	colocación inexacta del menisco, cm ³
V_{20}	volumen de agua contenido o vertido en el recipiente a 20 °C, cm ³

Donde m_v y m_l , para el método de sustitución simple se calculan con las ecuaciones (3) y (4) descritas por (Becerra, Pezet y Hernández, 2002).

Donde:

$$m_v = (L_2 - L_1) + \sum_{n=1}^{n=i} m_i \quad (3)$$

$$m_l = (L_4 - L_3) + \sum_{n=1}^{n=i} m_i \quad (4)$$

L lecturas de la balanza

Subíndices:

$$V_{20} = (m_l - m_v) \cdot \left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_p}\right) \cdot \left(\frac{1}{\rho_w - \rho_a}\right) \cdot [-\beta \cdot (t_w - 20)] \cdot Q + \Delta V_{men} + R \quad (2)$$

- 1 pesas equivalente al recipiente vacío
 - 2 reciente vacío
 - 3 pesas equivalentes al recipiente lleno
 - 4 recipiente lleno
- Σm equivale a la suma del valor de cada pesas (valor nominal más su corrección) utilizadas para obtener la lectura L_2 o L_3 , según sea el caso.

2.2. Validación de la incertidumbre

Se estimó la incertidumbre mediante el método de la (BIPM, IEC-IFCC, ILAC, ISO, IUPAC, IUPAP & OIML, 2008), identificando las fuentes de contribución tomadas del modelo de medición, estimando los valores medios, los coeficientes de sensibilidad y la incertidumbre de cada fuente de entrada y se estimó para la variable de salida la incertidumbre combinada y la incertidumbre expandida con un factor de cobertura $k = 2$ suponiendo una distribución normal en la variable de salida con un 95,45 % de confianza. Posteriormente, se estimó la incertidumbre mediante el método de Monte Carlo, para esto se generaron cien mil datos aleatorios (Ramírez, 2009) para cada variable de entrada mediante el programa Cristal Ball[®]. A partir de los datos generados aleatoriamente se obtienen cien mil datos de la variable de salida (volumen contenido en el matraz de 100 mL calibrado y referido a 20 °C) y se determinó su distribución de probabilidad.

La metodología de Monte Carlo depende de las suposiciones hechas para las variables de entrada, que son las que afectan la incertidumbre. En el Cuadro 1 se muestran las variables de entrada con cada una de las distribuciones supuestas *a priori*.

Para las variables de entrada con comportamiento que siguen una distribución normal se utilizó el valor medio y la desviación estándar como base para generar los números aleatorios y para las variables que se comportan bajo una distribución de probabilidad rectangular se utilizaron los valores extremos y la media como base de la generación de los números aleatorios (Arias y Maldonado, 2002). Los resultados obtenidos se compararon mediante un error normalizado, utilizando la ecuación (5).

Cuadro 1. Distribuciones de probabilidad de las variables de entrada.

Variable	Distribución de probabilidad
Masa llena (g)	Normal
Masa vacía (g)	Normal
Densidad del aire (g/cm ³)	Normal
Densidad de las pesas (g/cm ³)	Normal
Densidad del agua (g/cm ³)	Normal
Coefficiente de expansión cúbica (°C ⁻¹)	Rectangular
Temperatura del agua (°C)	Normal
Factor Q	Normal
Colocación del menisco	Rectangular
Aporte de repetibilidad	Normal

Fuente: (Méndez, 2010).

$$E_n = \frac{X_2 - X_1}{\sqrt{U_2^2 + U_1^2}} \quad (5)$$

Donde:

- X_2 valor de volumen obtenido mediante el método de la GUM (Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement)
- X_1 valor de volumen obtenido mediante el método de Monte Carlo, que sería el valor de referencia
- U_2 incertidumbre obtenida por el método de la GUM (Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement)
- U_1 incertidumbre expandida, al 95,5 % de confianza, por Monte Carlo, que sería el valor de referencia

Como criterio de aceptación se utiliza el siguiente parámetro:

$E_n \leq 1$	Satisfactorio
$E_n > 1$	Insatisfactorio

Posteriormente, se realizó un análisis de la incertidumbre mediante la (BIPM, IEC-IFCC, ILAC, ISO, IUPAC, IUPAP & OIML, 2009) utilizando la balanza como patrón (Trujillo y Arias, 2002) y se comparó con el resultado obtenido mediante el método de sustitución simple sin masa de sensibilidad. Esto con el objetivo de ver si es necesario utilizar patrones de masa o si basta utilizar la balanza como un patrón. El resultado se analizó según la ecuación 5 y se utiliza el mismo criterio de aceptación. Los datos experimentales y datos del equipo utilizado se muestran en el anexo A.

3. RESULTADOS OBTENIDOS

Evaluando las variables de entrada del modelo de la ecuación (2) y el diagrama causa y efecto mostrado en el la Figura B1 del Anexo B, se obtiene por el método de (BIPM, IEC-IFCC, ILAC, ISO, IUPAC, IUPAP & OIML, 2009) la información mostrada en el Cuadro 2.

Combinando la información del Cuadro 2, se obtuvo el valor estimado y la incertidumbre combinada para la variable de salida mediante el método tradicional de la (BIPM, IEC-IFCC,

Cuadro 2. Datos de coeficientes de sensibilidad e incertidumbres aportadas por los diferentes factores utilizando la balanza como patrón.

Variable	Unidades	Valor	μ	C_x
m_l	(g)	171,223 1	$5,000 1 \cdot 10^{-5}$	1,003
m_v	(g)	71,545 1	$5,000 1 \cdot 10^{-5}$	-1,003
ρ_a	(g/cm ³)	0,001 0	$1,068 6 \cdot 10^{-6}$	87,666
ρ_p	(g/cm ³)	7,950 0	$7,000 0 \cdot 10^{-2}$	-0,002
ρ_w	(g/cm ³)	0,998 2	$1,673 9 \cdot 10^{-5}$	-100,240
β	(°C)	0,000 025	$2,886 8 \cdot 10^{-6}$	15,992
t_w	(°C)	20,160 0	$6,455 0 \cdot 10^{-2}$	-0,002
Q	(adimensional)	1,000 000 9	$1,329 3 \cdot 10^{-6}$	99,952
ΔV	(cm ³)	0,000 0	$8,887 4 \cdot 10^{-3}$	1,000

Cuadro 3. Comparación de los resultados obtenidos mediante el método de la GUM y el método de Monte Carlo.

Resultado	GUM Sustitución simple		Simulación Monte Carlo	
	Valor estimado	Incertidumbre-combinada	Valor estimado	Desviación
Volumen 20 °C (cm ³)	99,951 8	$9,056 9 \cdot 10^{-3}$	99,951 9	$9,102 6 \cdot 10^{-3}$

Fuente: (Méndez, 2010).

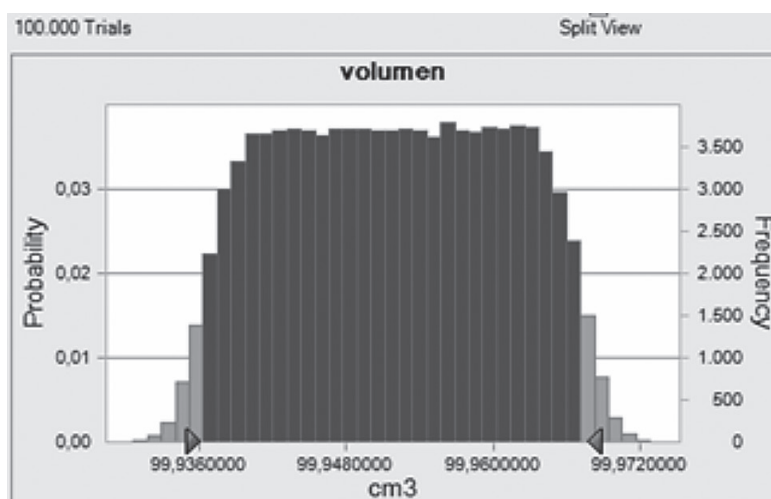


Figura 1 Función de salida para el volumen.
Fuente: (Méndez, 2010).

ILAC, ISO, IUPAC, IUPAP & OIML, 2009), y con la simulación numérica tomando en cuenta el Cuadro 1, se obtuvo el valor estimado y la desviación del volumen por el método de Monte Carlo, ambos datos mostrados en el Cuadro 3.

Posteriormente, en la Figura 1 se observa la función de probabilidad de la variable de salida (volumen del matraz).

El comportamiento de la Figura 1 es el comportamiento de una variable que se distribuye uniformemente, esto debido al gran aporte de la colocación del menisco en la incertidumbre,

la cual es una variable que se distribuye rectangularmente. Por lo tanto, en situaciones como esta es conveniente utilizar la metodología de Monte Carlo ya que es una de las limitaciones del método tradicional, demostrando que no siempre la variable de salida tiene una distribución normal.

Como se puede apreciar en el Cuadro 4, en ambos casos los resultados no presentan diferencia significativa, el error normalizado brinda valores satisfactorios para la validación de la estimación de la incertidumbre mediante Simulación Numérica de Monte Carlo.

Cuadro 4. Valores obtenido al aplicar un error normalizado comparando resultados obtenido por el método de la GUM y el método de Monte Carlo para 95,5 % de confianza.

Parámetros	GUM sustitución simple 95,5 %	Monte Carlo (95,5 %)	E_n	Criterio (< 1)
Valor (cm ³)	99,951 8	99,951 9	0,004	aceptado
Incertidumbre (cm ³)	0,018 1	0,015 5		

Fuente: (Méndez, 2010).

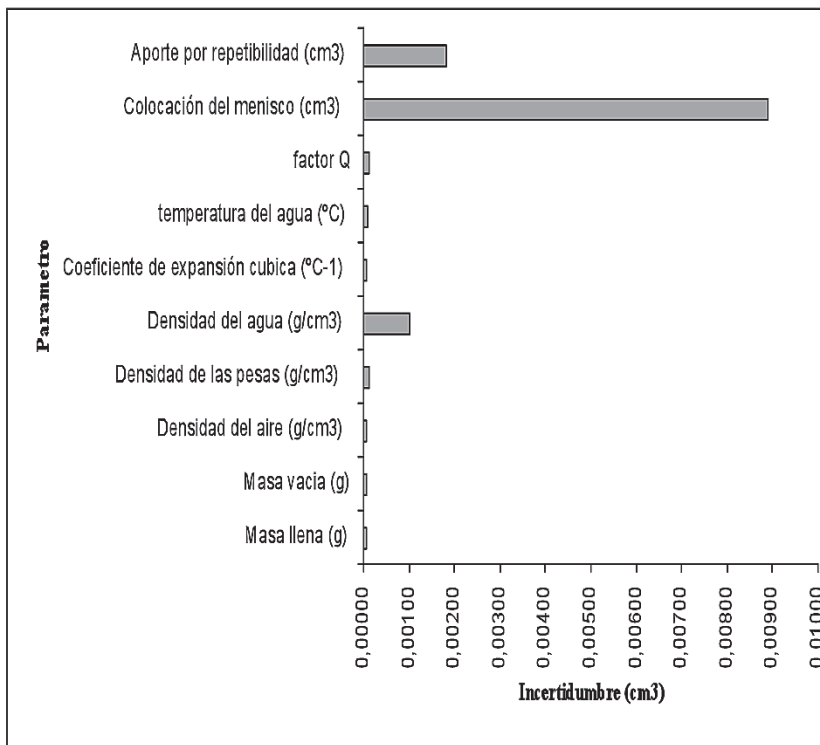


Figura 2. Aporte de incertidumbre de cada una de las variables de entrada en la incertidumbre final. Fuente: (Méndez, 2010).

En la Figura 2 se muestran los aportes de cada variable en la incertidumbre final del volumen, se puede observar que la mayor fuente de incertidumbre se debe a la colocación del menisco. Para mejorar la medición se debe hacer una mejora en la colocación de este. Muchos laboratorios han desarrollado dispositivos ópticos con el cual logran disminuir significativamente la incertidumbre.

Haciendo uso de otro criterio de validación, el método delta planteado en el suplemento 1 de la (BIPM, IEC-IFCC, ILAC, ISO, IUPAC, IUPAP & OIML, 2009), se puede observar que las incertidumbres (por Monte Carlo y mediante la (BIPM, IEC-IFCC, ILAC, ISO, IUPAC, IUPAP & OIML, 2008) son equivalentes con una cifra significativa, datos que se muestran en el Cuadro 5.

Cuadro 6. Volumen obtenido al 95,5% de confianza mediante el método de la GUM y el método de Monte Carlo, y los respectivos parámetros utilizados en el método validación de delta.

Limite	GUM titución simple (k=2); 95,5 %	sus- Monte Carlo (95,5 %)	δ (GUM-MC)	Criterio ¹ (< 0,005)
Máximo	99,969 88	99,967 40	0,002 514	si
Mínimo	99,933 65	99,936 26	0,002 574	si

¹ El criterio para comparar se calculó tomando la incertidumbre con una cifra significativa $1,00 \cdot 10^{-2}$ por lo que el delta sería: $1 \cdot 10^{-2} / 2 = 0,005$

Fuente: (Méndez, 2010).

Cuadro 6. Volumen obtenido mediante el método de lectura directa y el método de sustitución simple, con su respectiva incertidumbre expandida.

Variable	Sustitución simple		Lectura directa de la balanza		E_n
	Valor estimado	U k=2 (10^{-2})	Valor estimado	U k= 2 (10^{-2})	
Volumen referido a 20 °C	99,951 77	1,811 38	99,951 85	1,811 42	0,003

Fuente: (Méndez, 2010).

Cuadro 7. Errores obtenidos en el proceso de calibración según los resultados obtenidos mediante el método de la GUM y el método de Monte Carlo.

Método	Volumen (cm^3)	Error (cm^3)
GUM Sustitución simple	99,951 8	-0,048 2
Sustitución S. Montecarlo	99,951 9	-0,048 1
GUM Lectura directa	99,951 8	-0,048 2

Fuente: (Méndez, 2010).

Como parte del estudio, se compararon los resultados obtenidos por sustitución simple con los obtenidos de la lectura directa de la balanza (utilizando balanza como patrón) y se obtuvo el resultado mostrado en el Cuadro 6.

Se puede observar que los resultados son estadísticamente coherentes, sin embargo el método de lectura directa presenta ligeramente mayor incertidumbre. Si las condiciones de trabajo no están controladas, aumentará el valor de la incertidumbre ya que la componente aportada por la masa llena y la masa vacía, es afectada en este caso, por la incertidumbre reportada en el certificado de calibración de la balanza y por la repetibilidad de las mediciones.

Al comparar los errores obtenidos que se muestran en el Cuadro 7, con los errores máximos permitidos para el caso de un matraz de 100 mL clase A, ($0,1 \text{ cm}^3$) se observa que los resultados de la calibración del matraz están dentro de la tolerancia para la clase de exactitud del recipiente. (CENAM y EMA, 2008), incluso, tomando en

cuenta la incertidumbre de la medición la cual es del orden de $1 \cdot 10^{-2}$ y los errores obtenidos que son menos de la mitad de lo tolerado.

CONCLUSIONES

1. Al aplicar un error normalizado a la Simulación Numérica por Monte Carlo (SNMC) y al método tradicional de la (BIPM, IEC-IFCC, ILAC, ISO, IUPAC, IUPAP & OIML, 2008), se observa que los resultados son estadísticamente consistentes entre sí, por lo que queda validado el cálculo de la incertidumbre para la calibración de matraces.
2. La fuente de mayor incertidumbre obtenida es la colocación del menisco, abarcando un 96 % de ésta. Por lo que se recomienda, para mejorar la incertidumbre del laboratorio secundario, un dispositivo óptico a fin de mejorar las mediciones.

3. La distribución final del volumen a veinte grados no tiene una distribución normal, por lo cual, será conceptualmente erróneo usar el factor $k = 2$, para reportar el resultado a un 95 % de confianza, ya que este valor es utilizado suponiendo una distribución t en la variable de salida.
4. Los errores obtenidos están dentro de los errores máximos permitidos para un matraz de 100 mL, clase A.
5. El cálculo mediante sustitución simple y usando la balanza como patrón, no genera diferencias estadísticamente significativas.
6. Con el método delta se validan los resultados obtenidos por el método de la GUM mediante el método de Monte Carlo para una cifra significativa.
7. La función de densidad de probabilidad concuerda con lo estipulado en el teorema del límite central para la variable de salida.

Becerra, L. O.; Pezet, & Hernández, I. (2002). Determinación de la densidad de sólidos y líquidos, CENAM, México.

Trujillo, S. & Arias, R. (2002). Incertidumbre en la calibración de un matraz volumétrico. Centro Nacional de Metrología, CENAM, México.

Arias, R. & Maldonado, J. M. (2002). Determinación de la incertidumbre de medición del volumen de patrones volumétrico, determinado a partir del método de pesado de doble sustitución, Centro Nacional de Metrología, CENAM, México.

Ramírez, L. J.; Becerra, L. O. & Peña, L. M. (2009). Comparison among methods employed in the calibration of high accuracy mass standards and uncertainty validation by numerical simulation, XIX IMEKO World Congress, Lisboa, ISBN9781615675937.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CENAM & EMA. (2008). Guía técnica sobre la trazabilidad e incertidumbre en los servicios de calibración de recipientes volumétricos por el método gravimétrico, México.

BIPM, IEC-IFCC, ILAC, ISO, IUPAC, IUPAP & OIML. (2008). JCGM 101:2008. Evaluation of measurement data -Supplement 1 to the "Guide to the expression of uncertainty in measurement"- Propagation of distributions using a Monte Carlo method. First edition, 98p.

BIPM, IEC-IFCC, ILAC, ISO, IUPAC, IUPAP & OIML. (2009). JCGM 104:2009. Evaluation of measurement data -An introduction to the "Guide to the expression of uncertainty in measurement" and related documents. First edition, 88p.

SOBRE LA AUTORA Y EL AUTOR

Johanna Méndez Arias

Licenciatura en Ingeniería Química de la Universidad de Costa Rica. Estudiante de posgrado, Maestría en Metrología y Calidad, Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial - Inmetro –Brasil. Correo electrónico: jopan03@gmail.com

Lautaro Ramírez Varas

Licenciatura en Ingeniería Química de la Universidad de Costa Rica. Estudiante de posgrado Maestría en Metrología y Calidad, Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial - Inmetro –Brasil. Correo electrónico: lautaro.ramirezvaras@gmail.com

ANEXO A DATOS EXPERIMENTALES Y EQUIPAMIENTO

Cuadro A1. Toma de datos del recipiente vacío.

Número de repeticiones	Lectura de balanza L_1 (g)	Lectura de balanza L_2 (g)	Temperatura del aire t_a (°C)	Humedad relativa HR (%)	Presión atmosférica P (Pa)
1	71,542 2	71,545 4	20,9	60	88 300
2	71,542 1	71,545 1	21,3	60	88 300
3	71,542 0	71,545 2	21,1	58	88 300
4	71,542 1	71,545 0	21,0	58	88 300
5	71,542 0	71,545 2	21,1	57	88 300

Fuente: (Méndez, 2010).

Cuadro A2. Toma de datos del recipiente lleno.

Lectura de la balanza L_3 (g)	Lectura de la balanza L_4 (g)	Temperatura del aire t_a (°C)	Humedad relativa HR (%)	Presión atmosférica P_w (Pa)	Temperatura del agua t_w (°C)
171,222 0	171,223 2	21,1	56,00	88 400	20,2
171,222 1	171,223 1	21,1	56,00	88 300	20,2
171,222 0	171,223 1	21,5	56,00	88 400	20,1
171,222 1	171,223 2	21,5	57,00	88 400	20,2
171,222 2	171,223 3	21,4	56,00	88 400	20,2

Fuente: (Méndez, 2010).

Cuadro A3. Datos de masa del recipiente vacío y el recipiente lleno mediante comparación simple.

Número de repeticiones	Masa del recipiente vacío	Masa del recipiente lleno
	$M_{vacío}$ (g)	M_{lleno} (g)
1	71,545 3	171,223 2
2	71,545 1	171,223 0
3	71,545 3	171,223 1
4	71,545 0	171,223 1
5	71,545 3	171,223 1

Fuente: (Méndez, 2010).

Cuadro A4. Valor de las pesas utilizadas para recipiente vacío y recipiente lleno.

N	Recipiente vacío		Recipiente lleno	
	Pesas (g)	Incertidumbre asociada a las pesas (g)	Pesas (g)	Incertidumbre asociada a las pesas (g)
1	50,000 029 0	0,000 010 50	99,999 924 0	0,000 020 00
2	20,000 001 6	0,000 004 25	50,000 029 0	0,000 010 50
3	1,000 007 30	0,000 001 05	20,000 001 6	0,000 004 25
4	0,500 011 40	0,000 000 70	1,000 007 30	0,000 001 05
5	0,020 002 70	0,000 001 9	0,200 008 52	0,000 000 47
6	0,0200 005 7	0,000 000 19	0,020 002 70	0,000 000 19
7	0,002 001 58	0,000 000 05	0,002 001 58	0,000 000 05
Suma	71,542 054 15	0,000 016 93	171,221 974 7	0,000 036 51

Fuente: (Méndez, 2010).

Cuadro A5. Datos del equipo utilizado en la medición, trazables al LACOMET.

Equipo	Serie/código	División de escala	Incertidumbre
Balanza	18250047	0,0001 g	0,0001 g
Pesas patrón (E2)	18829789	---	---
Termohigrómetro	HRT1	0,1 °C	0,1 °C
Termohigrómetro	HRT1	1 %	2 %
Termómetro	TA-18	0,1 °C	0,1 °C
Barómetro	83102009	100 Pa	100 Pa

Fuente: (Méndez, 2010).

ANEXO B

DIAGRAMA CAUSA Y EFECTO

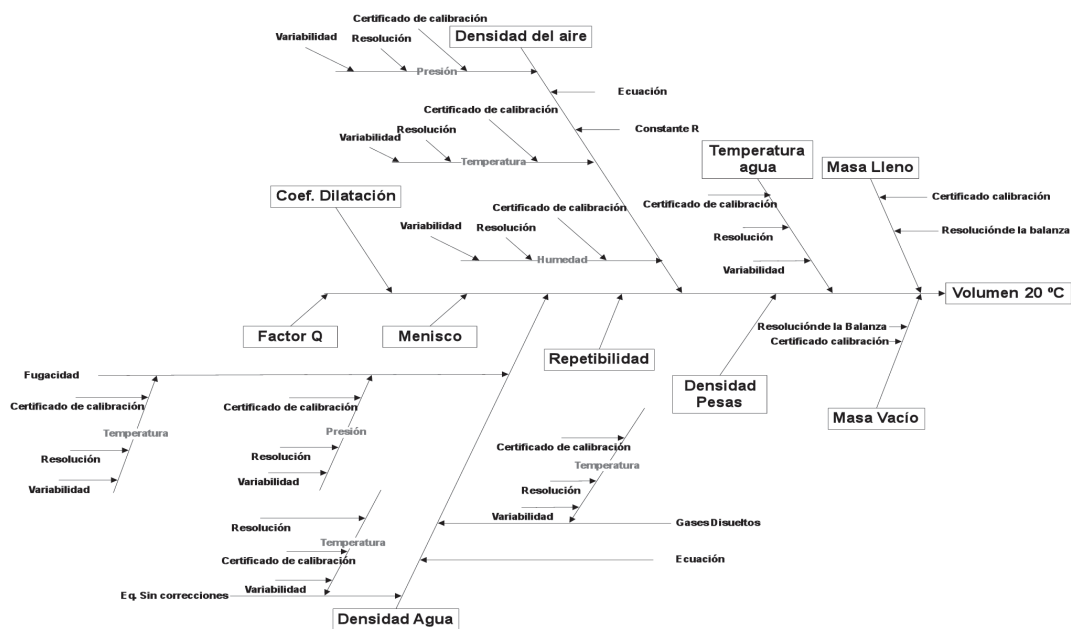


Figura B.1. Diagrama de causa y efecto de las diferentes variables que influyen en la estimación de la incertidumbre del volumen de un matraz mediante el método gravimétrico, utilizando sustitución simple para determinación de la masa.

Fuente: (Méndez, 2010).

