

INCERTIDUMBRE EN LA CALIBRACIÓN DE UN MATRAZ VOLUMÉTRICO

Sonia Trujillo Juárez Roberto Arias Romero

Advertencia: El presente ejemplo se ha realizado con fines didácticos. Los datos de las condiciones ambientales podrían corresponder a un laboratorio industrial de calibración. Para aplicarlo a una calibración en particular, es necesario considerar las características de los equipos, los datos de medición y las condiciones ambientales específicas durante la calibración.

El Marqués, Qro., México, octubre de 2002.

ESTE DOCUMENTO SE HA ELABORADO CON RECURSOS DEL GOBIERNO MEXICANO. SÓLO SE PERMITE SU REPRODUCCIÓN SIN FINES DE LUCRO Y HACIENDO REFERENCIA A LA FUENTE:

Trujillo Juárez S. y Arias Romero R., Incertidumbre en la calibración de un matrraz volumétrico. Centro Nacional de Metrología, México, diciembre 2002. Disponible en http://www.cenam.mx>

INCERTIDUMBRE EN LA CALIBRACIÓN DE UN MATRAZ VOLUMÉTRICO

Sonia Trujillo Juárez - Roberto Arias Romero Octubre de 2002

Resumen. Siguiendo el método propuesto en el documento "Guide to the Expresión of Uncertainty in Measurement" (GUM) [1,2], se presenta la estimación de la incertidumbre en la calibración de un matraz volumétrico a la temperatura de referencia de 20 °C, utilizando el método gravimétrico. Se muestra también el cálculo de la incertidumbre en la determinación de la densidad del agua. La densidad del aire y su incertidumbre se calcula de acuerdo a lo establecido en la referencia [3].

1. Principio de medición y mensurando

La calibración de los recipientes volumétricos de vidrio para laboratorio consiste en determinar el volumen de agua contenida o entregada por el recipiente. Este volumen de agua (V₂₀), se conoce midiendo la masa de agua y determinado su densidad a la temperatura de prueba, para lo cual se mide la masa del recipiente vacío (Mb) y después del recipiente lleno con agua destilada hasta la marca de aforo (Mc); la diferencia de masa de ambas mediciones será la masa de agua contenida en el recipiente, (Ma)¹. Considerando las correcciones por flotación y la diferencia de temperatura respecto a la temperatura de referencia de 20 °C y la temperatura del recipiente durante las mediciones (T_A), *el mensurando* V₂₀ se calcula por medio de la siguiente ecuación por lo que constituye el modelo matemático:

$$V_{20} = \left(Mc - Mb\right) \left(\frac{1}{\rho_A - \rho_a}\right) \left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_B}\right) \left(1 - \alpha \left(T_A - 20\right)\right) \tag{1}$$

Donde:

 V_{20} Es el volumen de agua contenido en el matraz a la temperatura de 20 °C, [cm³].

Mc-Mb Es la masa del recipiente con agua (Mc) menos la masa del recipiente vacío (Mb); es decir, la masa de agua contenida en el recipiente (Ma), [g].

 ρ_A Es la densidad del agua que se usa en la calibración, calculada con la ecuación (2), $\lceil g/cm^3 \rceil$.

 ρ_a Es la densidad del aire a las condiciones ambientales del laboratorio, calculada según la referencia [3], [g/cm³].

 $\rho_{\rm B}$ Es la densidad de las pesas de la balanza (8000 kg/m³), valor convencional según la recomendación internacional No. 33 de la OIML [4].

_

¹ En la mayoría de los casos los instrumentos para pesar se calibran en masa convencional, por lo que Ma esta dado en masa convencional, en este ejemplo no se consideran las correcciones para determinar la masa real por ser despreciables para las incertidumbres que se tienen en estas condiciones.

- Coeficiente de expansión cúbica del vidrio de borosilicato $(1,0\cdot10^{-5} \text{ K}^{-1})$ [5, 6].
- T_A Es la temperatura del agua medida durante la calibración, [°C].

II. Identificación y organización de las fuentes de incertidumbre

1. Medición de la masa del recipiente vacío

La masa del recipiente vacío se mide con una balanza analítica. Las fuentes de incertidumbre relacionadas con esta medición son:

- a) Repetibilidad de las mediciones: Variaciones causadas por la estabilidad de la balanza y por las variaciones de la temperatura del aire durante las pesadas.
- b) Resolución de la balanza.
- c) Calibración de la balanza.

2. Medición de la masa del recipiente con agua

La masa del recipiente con agua se mide con una balanza. Las fuentes de incertidumbre relacionadas con esta medición son:

- a) Repetibilidad de las mediciones: Variaciones por el ajuste del menisco, por la estabilidad de la balanza, por las variaciones de la temperatura del aire durante las pesadas y por otras causas desconocidas.
- b) Resolución de la balanza.
- c) Calibración de la balanza.

3. Calculo de la densidad del agua

La determinación de la densidad del agua y su incertidumbre se explica en el anexo B.

4. Densidad del aire

La densidad del aire y su incertidumbre se calculan según el ejemplo de incertidumbre para la densidad del aire desarrollado en la referencia [3].

5. Densidad de las pesas de la balanza

El valor convencional de la densidad de las pesas a 20 °C es de 8000 kg/m³ [4]. La incertidumbre de la densidad de las pesas se obtiene del fabricante de las pesas o se encuentra en el certificado de calibración de las mismas. En este caso particular, la información fue proporcionada por la División de Masa y Densidad del CENAM, que calculó la incertidumbre tomando en cuenta la incertidumbre promedio de las pesas de acero inoxidable clase E_2 de diferentes fabricantes.

6. Coeficiente de expansión cúbica del vidrio

a) Esta fuente de incertidumbre está asociada con la variabilidad de la composición química del material de fabricación del recipiente. Su mejor estimado se toma de la información técnica proporcionada por el fabricante [5,6].

7. Temperatura del agua

Las fuentes de incertidumbre relacionadas con la medición de la temperatura del agua que se utiliza en la calibración son las siguientes:

- a) resolución del termómetro utilizado.
- b) calibración del termómetro.
- c) variaciones de la temperatura del agua durante la calibración.

IIA Organización de las fuentes de incertidumbre

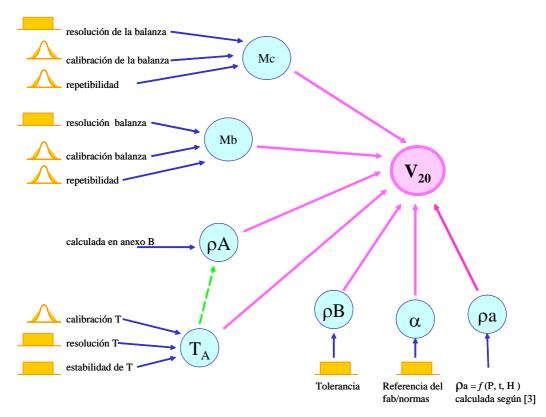


Figura 1. Diagrama de árbol de las fuentes de incertidumbre.

III Cuantificación y Reducción.

La cuantificación y la reducción de las contribuciones de incertidumbre se realizan en un solo paso en este ejemplo.

1. Medición de la masa del recipiente vacío

a) Repetibilidad de las mediciones:

Se llevan a cabo mediciones repetidas de la masa del recipiente vacío que se calibra (Mb) y se calcula la media para obtener Mb_{R:}

i	Mb (g)
1	174,95
2	174,95
3	174,95
4	174,95
5	174,96
6	174,96
7	174,96
8	174,96
9	174,96
10	174,95
11	174,96
12	174,96
$\bar{Mb} = \frac{1}{12} \cdot \Sigma Mb_i$	174,956

Tabla 1. Resultados típicos de mediciones repetidas de la masa de un recipiente vacío. En la columna izquierda se indica el número de lectura y en la derecha el valor de la lectura, y al final su promedio.

La incertidumbre debido a la variabilidad en los resultados de la medición de *Mb* corresponde a evaluación tipo A; de acuerdo con la GUM, esta incertidumbre puede estimarse a partir de la desviación estándar de la media:

$$u(Mb,R) = \frac{1}{\sqrt{n}} \cdot \sqrt{\frac{1}{n-1}} \cdot \sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x})^2$$

es decir,

$$u(Mb,R) = \frac{1}{\sqrt{12}} \cdot \sqrt{\frac{1}{11} \cdot \sum_{i=1}^{12} (Mb - \bar{Mb})^2} \approx 0,005 \text{ 1 g}$$

b) Resolución de la balanza

La resolución de la balanza es 0,01 g; la incertidumbre estándar se calcula considerando una distribución de probabilidad uniforme:

$$u(Mb, res) = \frac{0.01 \text{ g}}{\sqrt{12}} \approx 0.002 \text{ g}$$

c) Calibración de la balanza:

El certificado de calibración de la balanza indica una incertidumbre de 0,02 g con k=2.

Incertidumbre estándar:

$$u(Mb, cal) = \frac{0.02 \text{ g}}{2} = 0.01 \text{ g}$$

2. Medición de la masa del recipiente lleno

d) Repetibilidad de las mediciones:

Se realizan diez mediciones de la masa del matraz lleno con agua hasta la marca de aforo (Mc) y se calcula la media para obtener $Mc_{R:}$

<i>I</i>	Mc (g)
1	673,64
2	673,65
3	673,63
4	673,66
5	673,65
6	673,68
7	673,66
8	673,68
9	673,68
10	673,68
$\bar{Mc} = \frac{1}{10} \cdot \Sigma Mc_i$	673,661

Tabla 1. Resultados típicos de mediciones repetidas de la masa de un recipiente con agua. En la columna izquierda se indica el número de lectura y en la derecha el valor de la lectura, y al final su promedio. Nótese que el número de lecturas no es necesariamente el mismo que para el recipiente vacío.

La incertidumbre debido a la variabilidad en los resultados de la medición de *Mc* tiene una forma de evaluación tipo A; de acuerdo con la GUM, esta incertidumbre puede estimarse a partir de la desviación estándar de la media,

$$u(Mc, R) = \frac{1}{\sqrt{10}} \cdot \sqrt{\frac{1}{9} \cdot \sum_{i=1}^{10} (Mc - \bar{Mc})^2} \approx 0.019 \text{ g}$$

e) Resolución de la balanza

La resolución de la balanza es 0,01 g; la incertidumbre estándar se calcula considerando una distribución de probabilidad uniforme para esta variable aleatoria:

$$u(M, res) = \frac{0.01 \text{ g}}{\sqrt{12}} \approx 0.002 \text{ g}$$

f) Calibración de la balanza:

El certificado de calibración de la balanza indica una incertidumbre de 0.02 g con k = 2.

Incertidumbre estándar:
$$u(M,cal) = \frac{0.02 \text{ g}}{2} = 0.010 \text{ g}$$

3. Cálculo de la densidad del agua

Incertidumbre estándar calculada de acuerdo al anexo B

$$u(\rho_A) = 6.0 \cdot 10^{-5} \text{ g/cm}^3$$

4. Cálculo de la densidad del aire

El cálculo de la densidad del aire y su incertidumbre estándar se determinan de acuerdo al ejemplo "Incertidumbre en la determinación de la densidad del aire" [3], tomando en cuenta los valores promedio registrados de la temperatura ambiente (19,7 °C \pm 0,5 °C), de la presión atmosférica (80 687 Pa \pm 50 Pa) y de la humedad relativa (44 % \pm 5 %) imperantes durante la calibración

$$u(\rho_a) = 1.8 \cdot 10^{-6} \text{ g/cm}^3$$

5. Densidad de las pesas de la balanza

La variación promedio de la densidad de las pesas de acero inoxidable es de \pm 0,08 g/cm³. La incertidumbre estándar se calcula suponiendo una distribución de probabilidad rectangular.

$$u(\rho m) = \frac{0.016 \text{ g/cm}^3}{\sqrt{12}} = 0.046 \text{ g/cm}^3$$

6. Coeficiente de expansión cúbica del vidrio

La norma ISO 4787 [5] y la información técnica que proporciona el fabricante [6] indican el mismo valor de $1,0\cdot10^{-5}$ K⁻¹ para el coeficiente de expansión cúbica del vidrio de borosilicato. Asumiendo una variación del valor de \pm 5·10⁻⁶, la incertidumbre estándar relacionada con este coeficiente es:

$$u(\alpha) = \frac{0,00001}{\sqrt{12}} \approx 0,000\ 002\ 9\ K^{-1}$$

7. Temperatura.

a) resolución del termómetro.

La resolución del termómetro es de 0,1 °C. La incertidumbre estándar se calcula con base en una distribución rectangular:

$$u(T_A, res) = \frac{0.1 \text{ °C}}{\sqrt{12}} = 0.029 \text{ °C}$$

b) calibración del termómetro.

El certificado de calibración del termómetro indica una incertidumbre de 0,1 °C con k=2.

$$u(T_A, cal) = \frac{0.1 \text{ °C}}{2} = 0.05 \text{ °C}$$

c) variaciones de la temperatura del agua durante la calibración.

Las variaciones en la temperatura del agua durante la calibración se observan cuando se mide la temperatura del agua al inicio y al final de la calibración. La incertidumbre estándar se obtiene suponiendo una distribución rectangular:

$$u(T_A, var) = \frac{1.0 \text{ °C}}{\sqrt{12}} \approx 0.29 \text{ °C}$$

IV. Combinación

Para incorporar las diferentes contribuciones a la incertidumbre combinada del volumen se necesita conocer el *coeficiente de sensibilidad* c_i de cada fuente x_i en base al modelo, ecuación (1):

$$V_{20} = \left(Mc - Mb\right) \left(\frac{1}{\rho_A - \rho_a}\right) \left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_B}\right) \left(I - \alpha \left(T_A - 20\right)\right) \tag{1}$$

Los valores promedio de cada una de las magnitudes de entrada son:

Mc =	673,661 g	Mediciones, ver III.2
Mb =	174,956	Mediciones, ver III.1
ρ_A =	$0.998\ 265\ \mathrm{g/cm}^3$	Calculada con la ecuación (2), ver anexo B
ρ_a =	$0,000 956 \text{ g/cm}^3$	Calculada según [3]
$\rho_{\!\scriptscriptstyle B}$ =	8 g/cm^3	Valor convencional recomendado en RI-33 de la
		OIML [4]
$\alpha =$	$1.0 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$	Referencia [5, 6], ISO 4787
$T_A =$	19,7 °C	Medida durante la calibración

Los coeficientes de sensibilidad se obtienen por derivación parcial respecto a cada variable de la ecuación (1):

1. Masa del recipiente vacío (Mb):

$$c_{Mb} = \frac{\partial V_{20}}{\partial (Mb)} = -\left(\frac{1}{\rho_A - \rho_a}\right) \left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_B}\right) \left(1 - \alpha(T_A - 20)\right) = -1,002 \quad 582 \quad cm^3 / g$$

2. Masa del recipiente con agua (Mc):

$$c_{Mc} = \frac{\partial V_{20}}{\partial (Mc)} = \left(\frac{1}{\rho_A - \rho_a}\right) \left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_B}\right) \left(1 - \alpha(T_A - 20)\right) = 1,002 \quad 582 \quad cm^3 / g$$

3. Densidad del agua:

$$c_{\rho A} = \frac{\partial V_{20}}{\partial \rho_A} = (Mc - Mb) \left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_B}\right) \left(1 - \alpha (T_A - 20)\right) \left(\frac{-1}{(\rho_A - \rho_a)^2}\right) = -501,342 \text{ cm}^6 / g$$

4. Densidad del aire:

$$c_{\rho a} = \frac{\partial V_{20}}{\partial \rho_{a}} = (Mc - Mb) \left(1 - \alpha (T_{A} - 20)\right) \left(\frac{-1}{\rho_{B}(\rho_{A} - \rho_{a})} + \left(\frac{\rho_{B} - \rho_{a}}{\rho_{B}}\right) \left(\frac{1}{(\rho_{A} - \rho_{a})^{2}}\right)\right) = 438.8 \text{ cm}^{6} / g$$

5. Coeficiente de expansión cúbica:

$$c_{\alpha} = \frac{\partial V_{20}}{\partial \alpha} = (Mc - Mb) \left(\frac{1}{(\rho_A - \rho_a)}\right) \left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_B}\right) (20 - T_A) = 149,997 \text{ cm}^3 \cdot K$$

6. Densidad de las pesas de la balanza:

$$c_{\rho B} = \frac{\partial V_{20}}{\partial \rho_B} = (Mc - Mb) \left(\frac{1}{\rho_A - \rho_a}\right) \left(1 - \alpha (T_A - 20) \left(\frac{\rho_a}{\rho_B^2}\right)\right) = 0.007496 \text{ cm}^6 / g$$

7. Temperatura

$$c_{T_A} = \frac{\partial V_{20}}{\partial T_A} = (Mc - Mb) \left(\frac{1}{(\rho_A - \rho_a)} \right) \left(1 - \frac{\rho a}{\rho_B} \right) (-\alpha) = -0.004999 \text{ cm}^3 / {^{\circ}C}$$

La **contribución de cada fuente** de incertidumbre se obtiene finalmente cuando se multiplica la incertidumbre estándar con su coeficiente de sensibilidad: $c_x \cdot u_x$, (ver tabla 1).

La **incertidumbre combinada** se obtiene con la suma cuadrática de las contribuciones individuales:

$$u_c(V_{20}) = \sqrt{\sum_x (c_x \cdot u_x)^2} =$$

$$ucV_{20} = \sqrt{(c_{Mb} \cdot u_{Masab})^2 + (c_{Mc} \cdot u_{Masac})^2 + (c_{\rho A} \cdot u_{\rho A})^2 + (c_{\rho A} \cdot u_{\rho A})^2 + (c_{\rho B} \cdot u_{\rho B})^2 + (c_{\alpha} \cdot u_{\alpha})^2 + (c_{\alpha} \cdot u_{\rho A})^2}$$

$$u_c(V_{20}) = 0.039 \text{ cm}^3;$$

Donde:

 $u_{Masa\ b}$ es la incertidumbre estándar de la masa del recipiente vacío, calculada en III.1

 $u_{Masa\ c}$ es la incertidumbre estándar de la masa del recipiente lleno con agua, calculada en III.2

 $u_{\rho A}$ es la incertidumbre estándar de la densidad del agua calculada según el anexo B

 $u_{\rho a}$ es la incertidumbre estándar de la densidad del aire, calculada según [3]

 $u_{\rho B}$ es la incertidumbre estándar de la densidad de las pesas de la balanza, según III.5

 u_{α} es la incertidumbre estándar del coeficiente de expansión cúbica, calculada en III.6

 u_{TA} es la incertidumbre estándar de la temperatura del agua, calculada en III.3

En la evaluación de la incertidumbre estándar combinada del volumen del matraz, a la temperatura de referencia de 20 °C, se ha despreciado la contribución por correlación entre la temperatura del agua y la densidad del agua. Tampoco se agrega la correlación entre las mediciones de masa del recipiente vacío y lleno, ya que aun cuando puede ser significativa por sí misma, da lugar a una contribución despreciable a la incertidumbre del volumen.

V. Grados de libertad

Los grados de libertad asociados a cada una de las fuentes de incertidumbre se muestran en la tabla 1.

El número efectivo de grados de libertad se calcula según la ecuación de Welch-Satterhwaite:

$$v_{ef} = \frac{u_c^4(V_{20})}{\sum\limits_{i=1}^N \frac{u_i^4(V_{20})}{v}} = \frac{u_{V_{20}}^4}{\frac{u_{Mb}^4}{v_{Mc}} + \frac{u_{Mc}^4}{v_{\rho A}} + \frac{u_{\rho A}^4}{v_{\rho A}} + \frac{u_{\rho B}^4}{v_{\rho B}} + \frac{u_{Mb}^4}{v_{Mb}} + \frac{u_{\alpha}^4}{v_{\alpha}} + \frac{u_{T_A}^4}{v_{T_A}}}$$

v ef = 98

Donde:

 u_c (V_{20}) es la incertidumbre estándar combinada del mensurando V_{20} , calculada en IV (0,039 cm³)

 $u_i(V_{20})$ es la contribución a la incertidumbre de cada una de las fuentes i de V_{20}

 v_i son los grados de libertad asociados a cada una de las fuentes i de V_{20} , mostrados en la tabla 1.

VI. Incertidumbre expandida, informe del resultado

La incertidumbre expandida se calcula con la siguiente ecuación:

$$U = u_c \cdot t_{95,45} (v_{ef}) = 0.039 \cdot 2.02$$

 $U = 0.078 \text{ cm}^3$

donde $t_{95,45}$ (v_{ef}) es el factor derivado de la distribución t de Student con un nivel de confianza de 95,45% y 98 grados de libertad, obtenidos para V_{20} .

Finalmente, el resultado de la calibración del matraz volumétrico se expresa de la siguiente manera

Valor del volumen a 20 °C	Incertidumbre expandida a 95,45 %	Grados de libertad
499,99 cm ³	0,078 cm ³	98

VII. Discusión de los resultados

La principal contribución a la incertidumbre estándar combinada del mensurando (V_{20}) procede de la densidad del agua empleada para realizar la determinación del volumen. A su vez, en el Anexo B se aprecia que la principal contribución a la incertidumbre estándar combinada de la densidad del agua es la incertidumbre debido a las variaciones de temperatura ocurridas durante el trabajo de calibración.

Una recomendación para disminuir la incertidumbre en el valor de la densidad del agua, y en consecuencia para disminuir la incertidumbre en V_{20} , es mantener el laboratorio en condiciones estables de temperatura y en equilibrio térmico con el agua.

Referencias

- [1] Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAP, IUPAC, OIML (1995).
- [2] Schmid W., Lazos Rubén *Guía para estimar la incertidumbre de la medición* Abril de 2000 ("Guia-CNM")
- [3] Luis Omar Becerra Santiago y María Elena Guardado González *Estimación de la incertidumbre en la determinación de la densidad del aire*, CENAM, (2002).
- [4] OIML International Recommendation No.33. *Conventional value of the result of weighings in the air*. Reportig-Secretariat: International Bureau of Legal Metrology. (1973)
- [5] ISO 4787 Laboratory glassware Volumetric glassware Methods for use and testing of capacity. (1984).
- [6] Catálogo General Brand 400. Información técnica p.12
- [7] ITS-90 Density of Water Formulation for Volumetric Standards Calibration. Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology, Volume 97, Number 3. (1992)

Autores:

Q. en A. Sonia Trujillo Juárez, Responsable del laboratorio de Pequeños Volúmenes, División de Flujo y Volumen, CENAM. strujill@cenam.mx, Tel +52 (442) 211 05 00 ext 3819.

M. en C. Roberto Arias Romero, Coordinador Científico de la División de Flujo y Volumen, CENAM. rarias@cenam.mx, Tel +52 (442) 211 05 00 ext 3765.

Anexo A. Tabla 1. Presupuesto de incertidumbre en la calibración de un matraz volumétrico

Fuente	Valor x _i	Fuente de información	Incertidumbre Original	Tipo de Distribución	Incertidumbre Estándar u(x;)	Coeficiente de sensibilidad c _i	Contribución $(u_i(y))^2$	Grados de libertad v _i
Mb	174.956							
Repetibilidad		mediciones	0.005 g	A, normal k=1	0.005 g	-1.00258 cm³/g	-5.01E-03 cm³ 2.51E-05	2 11
Resolución		escala	0.01 g	B, rect.	0.003	-1.00258 cm³/g	-3.01E-03 cm ³ 9.05E-06	6 1.00E+02
Calibración		certificado de calibración	0.02 g	B, normal k=2	0.01	-1.00258 cm³/g	-1.00E-02 cm ³ 1.01E-04	4 50
Mc	673.661							
Repetibilidad		Mediciones	0.019 g	A, normal k=1	0.019 g	1.002582 cm³/g	1.90E-02 cm³ 3.63E-04	6
Resolución		escala	0.01 g	B, rect.	0.003 g	1.002582 cm ³ /g	3.01E-03 cm ³ 9.05E-06	6 1.00E+02
Calibración		certificado de calibración	0.02 g	B, normal k=2	0.01	1.002582 cm³/g	1.00E-02 cm ³ 1.01E-04	4 50
Densidad del agua (T)	0.998 265	calculada	ver Anexo B	exo B	6.00E-05 g/cm ³	-501.342 cm ⁶ /g	-3.01E-02 cm ³ 9.05E-04	4 100
Densidad aire	0.000956	calculada	ver Ref [3]	ef [3]	1.82E-06 g/cm ³	438,9 cm ⁶ /g	9.98E-04 cm ³ 6.38E-07	7 100
Densidad masas	∞	referencia	0.08 g/cm ³	m³ B, rect.	0.04619 g/cm ³	7.50E-03 cm ⁶ /g	3.46E-04 cm ³ 1.20E-07	7 100
Coeficiente de expansión cúbica	1.0E-05	referencia	5.00E-06 K ⁻¹	B, rect.	2.89E-06 K ⁻¹	149.997 cm³	4.33E-04 cm ³ 1.87E-07	7 100
Temperatura	19.7							
Resolución del termómetro		escala	0.1 °C	B, rect.	0.028 °C	-0.00500 cm ³ /°	-1.40E-04 cm ³ 1.96E-08	8 1.00E+02
Calibración del termómetro		certificado de calibración	0.1 °C	B, normal k=2	0.05 °C	-0.00500 cm ^{3/°}	-2.50E-04 cm³ 6.25E-08	8 50
Estabilidad de la temperatura		observación en pruebas	0.5 °C	B, rect	0.28868 °C	-0.00500 cm ³ /°	-1.44E-03 cm ³ 2.08E-06	6 1.00E+06
Incertidun	nbre estánd	Incertidumbre estándar combinada					$u_c(V_{20}) = 0.039$	9 cm ³
grado	grados efectivos de libertad	de libertad					v ef = 98	8
Incer	Incertidumbre expandida	xpandida					U(V20) = 0.078	8 cm ³

Anexo B: Determinación de la densidad del agua y estimación de su incertidumbre

La estimación de incertidumbre de la densidad del agua se realiza siguiendo la metodología del presente ejemplo, es decir, el método propuesto en "Guide to the Expresión of Uncertainty in Measurement" (GUM) [1,2].

1. Modelo matemático y mensurando

La densidad del agua se calcula en kg/m³ en función de la temperatura, utilizando la ecuación de Kell modificada para usarse con la ITS-90 y en el intervalo de 5°C a 40 °C [7], como

$$\rho_A = 999,853\ 08 + 6,326\ 93 \cdot 10^{-2} T_A - 8,523\ 829 \cdot 10^{-3} T_A^2 + 6,943\ 248 \cdot 10^{-5} T_A^3 - 3,821\ 216 \cdot 10^{-7} T_A^4$$
(2),

que al evaluarse para una temperatura del agua de 19,7 °C da como resultado

$$\rho_{\rm A} = 998,265 \text{ kg/m}^3 = 0,998 \ 265 \text{ g/cm}^3.$$

2. Identificación y organización de las fuentes de incertidumbre.

Las fuentes de incertidumbre relacionadas con la densidad del agua son:

Medición de la temperatura del agua:

- a) resolución del termómetro utilizado
- b) calibración del termómetro
- c) variaciones de la temperatura del agua durante la calibración.

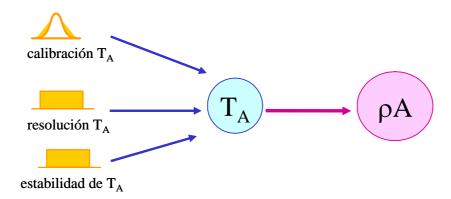


Figura 1 del anexo B. Diagrama de árbol de las fuentes de incertidumbre de la densidad del agua

3. Cuantificación y reducción

Se realiza la reducción de incertidumbre de cada una de las fuentes con el fin de representar las incertidumbres originales como incertidumbres estándar.

Medición de la temperatura del agua:

a) resolución del termómetro utilizado.

La resolución del termómetro es de 0,1 °C. La incertidumbre estándar se calcula en base a una distribución rectangular:

$$u(T_A, res) = \frac{0.1 \text{ °C}}{\sqrt{12}} = 0.028 \text{ °C}$$

b) calibración del termómetro.

El certificado de calibración del termómetro indica una incertidumbre de 0,1 °C con k=2.

$$u(T_A, cal) = \frac{0.1 \text{ °C}}{2} = 0.05 \text{ °C}$$

c) variaciones de la temperatura del agua durante la calibración.

Las variaciones en la temperatura del agua de calibración se observan cuando se mide la temperatura del agua al inicio y al final de la calibración. La incertidumbre estándar se obtiene suponiendo una distribución rectangular:

$$u(T_A, var) = \frac{1.0 \text{ °C}}{\sqrt{12}} = 0.29 \text{ °C}$$

La incertidumbre debido a la temperatura u_t se calcula sumando cuadráticamente las fuentes de incertidumbre relacionadas,

$$u_c(T_A) = \sqrt{u_{res}^2 + u_{cal}^2 + u_{var}^2}$$

4. Combinación

El coeficiente de sensibilidad de la temperatura c_{TA} se obtiene derivando el modelo matemático 2 respecto de la temperatura; es decir,

$$c_{t} = \frac{\partial \rho_{A}}{\partial T_{A}} =$$

$$= 6,32693 \cdot 10^{-2} - 2 \cdot (8,523829 \cdot 10^{-3} \text{ T}_{A}) + 3 \cdot (6,943248 \cdot 10^{-5} \text{ T}_{A}^{2}) - 4 \cdot (3,821216 \cdot 10^{-7} \text{ T}_{A}^{3})$$

$$c_{t} = -0,203 \text{ kg/(m}^{3} \text{ °C}) = -0,000 \cdot 203 \text{ g/(cm}^{3} \text{ °C})$$

La incertidumbre de la densidad del agua $u(\rho_A)$, se calcula multiplicando el coeficiente de sensibilidad c_{TA} con la incertidumbre de la temperatura u_{TA} obtenida en el punto 3 de este anexo,

$$u\rho_A = \sqrt{(c_i \cdot u(x_i))^2} = 6.0 \cdot 10^{-5} \text{ g/cm}^3$$

V. Informe del resultado

El valor de la densidad del agua y su incertidumbre estándar se pueden expresar como:

Valor de la densidad del agua	Incertidumbre estándar
0,998 26 g/cm ³	$6.0 \cdot 10^{-5} \text{ g/cm}^3$

VI. Discusión

En un cálculo de incertidumbre más riguroso debería asignarse una incertidumbre al modelo matemático con el que se determina la densidad del agua (ecuación 2). Por ejemplo, el Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB), laboratorio primario de Alemania, asigna una incertidumbre del 0,001% al modelo matemático con el que determina la densidad del agua. En este ejemplo, la contribución del modelo matemático se considera despreciable y se asume que no contribuye a la incertidumbre total.

La densidad del agua y su incertidumbre se calculan en este ejemplo con el fin de utilizar los valores para determinar el volumen de un recipiente volumétrico. En este caso, la densidad del agua es considerada como una variable intermedia, por lo que no es necesario calcular el valor de la incertidumbre expandida.

ANEXO B. Tabla 2. Presupuesto de incertidumbres para la determinación de la densidad del agua

Magnitud de entrada Xi Fuente de incertidumbre	Valor estimado x_i	ValorFuente deestimado x_i información	Incertidumbre Original	Tipo de Distribución	Incertidumbree estándar $u(x_i)$	Coeficiente de sensibilidad, c_i	Contribución, u _i (y)
Temperatura	19,7						
Resolución del termómetro		División escala	0,1 °C	B, rect.	0,028 °C	$-0.00020 { m g/cm^{3/\circ}} { m C}$	-5,68·10 ⁻⁶ g/cm ³
Calibración del termómetro		Certificado de calibración	0,1 °C	B Normal, k=2	0,025 °C	$-0,00020 \frac{\mathrm{g}}{\mathrm{C}}$	-1,02 ·10 ⁻⁵ g/cm ³
Estabilidad de la temperatura		Observación en pruebas	2° €,0 ±	B, rect	0,289 °C	-0,00020 $_{ m C}^{ m g/cm^{3/o}}$	-5,87 ·10 ⁻⁵ g/cm ³
ρ _A =	0,998 265 g	5 g/cm ³			Incertidum	Incertidumbre combinada = $\begin{vmatrix} 6.0 \cdot 10^{-5} \\ 6.0 \cdot 10^{-5} \end{vmatrix}$ g/cm ³	6,0·10 ⁻⁵ g/cm ³