MANUAL DE ESTIMACIÓN DE INCERTIDUMBRE

Carlos Eduardo García Sánchez



Corporación Centro de Desarrollo Tecnológico del Gas

TABLA DE CONTENIDO

1. FUNDAMENTOS DE LA ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE DE LAS MEDICIONES

- 1.1. MEDICIÓN E INCERTIDUMBRE
- 1.2. PRESENTACIONES DE LA INCERTIDUMBRE
 - 1.2.1. Incertidumbre estándar o combinada
 - 1.2.2. Incertidumbre expandida y factor de cobertura
- 1.3. PROCESO DE ESTIMACIÓN DE INCERTIDUMBRE
 - 1.3.1. Definición del mensurando Y
 - 1.3.2. Determinación de magnitudes de entrada y fuentes de variabilidad
 - 1.3.3. Creación del modelo matemático
 - 1.3.4. Medición
 - 1.3.5. Cuantificación de las fuentes de variabilidad
 - 1.3.6. Cálculo del resultado de la medición
 - 1.3.7. Estimación de la incertidumbre

2. ESTIMACIÓN DE INCERTIDUMBRE USANDO EL MÉTODO GUM

- 2.1. INTRODUCCIÓN
- 2.2. FUNDAMENTOS Y VALIDEZ

- 2.3. CÁLCULO DEL RESULTADO DE LA MEDICIÓN
- 2.4. ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE COMBINADA
 - 2.4.1. Sin correlación ni términos de orden superior
 - 2.4.2. Con términos de orden superior
 - 2.4.3. Con correlación
 - 2.4.4. Aproximación numérica de los coeficientes de sensibilidad
 - 2.4.5. Presupuesto de incertidumbre
- 2.5. GRADOS DE LIBERTAD EFECTIVOS, FACTOR DE COBERTURA E INCERTIDUMBRE EXPANDIDA

3. ESTIMACIÓN DE INCERTIDUMBRE USANDO MÉTODO MONTE CARLO

- 3.1. INTRODUCCIÓN
- 3.2. SIMULACIÓN MONTE CARLO PARA INCERTIDUMBRE
 - 3.2.1. Muestreo de las magnitudes de entrada
 - 3.2.2. Ejecución de los ensayos
- 3.3. CÁLCULO DE LOS RESULTADOS

BIBLIOGRAFÍA

1

Fundamentos de la estimación de la incertidumbre de las mediciones

Contenido del capítulo

- 1.1. MEDICIÓN E INCERTIDUMBRE
- 1.2. PRESENTACIONES DE LA INCERTIDUMBRE
 - 1.2.1. Incertidumbre estándar o combinada
 - 1.2.2. Incertidumbre expandida y factor de cobertura
- 1.3. PROCESO DE ESTIMACIÓN DE INCERTIDUMBRE
 - 1.3.1. Definición del mensurando Y
 - 1.3.2. Determinación de magnitudes de entrada y fuentes de variabilidad
 - 1.3.3. Creación del modelo matemático

- 1.3.4. Medición
- 1.3.5. Cuantificación de las fuentes de variabilidad
- 1.3.6. Cálculo del resultado de la medición
- 1.3.7. Estimación de la incertidumbre

Objetivos de aprendizaje

- Entender la importancia de estimar y reportar la incertidumbre de cualquier proceso de medición.
- Conocer e interpretar adecuadamente las formas aceptadas de reportar la incertidumbre de medición.
- Comprender el proceso de estimación de la incertidumbre.
- Ejecutar las primeras cinco etapas del proceso de estimación de la incertidumbre para una medición.

1.1. MEDICIÓN E INCERTIDUMBRE

La medición es el proceso por el cual se le asigna un valor a una propiedad de algo. La "propiedad" comúnmente es una magnitud física: longitud (¿qué tan largo es?), masa (¿cuánto 'pesa'?), volumen (¿cuánto espacio ocupa?), etc. El hecho de asignar un valor a las propiedades físicas de los seres, objetos y sustancias es una etapa fundamental para representar el mundo real por medio de modelos matemáticos, lo que a su vez ha hecho posible todo el desarrollo científico y tecnológico de la humanidad; de la misma manera, también es la base para todas las transacciones que soportan el comercio y la propiedad.

A medida que avancemos, veremos definiciones importantes tomadas del *International Vocabulary of Metrology – Basic and General Concepts and Associated Terms* publicado por el JCGM, que es un Comité

integrado por siete de las organizaciones más importantes de física, química, medición y normativa (BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP y OIML). Los documentos del JCGM se consideran las referencias máximas en cuanto a la **metrología**, que es el nombre que recibe la ciencia de las mediciones. La primera definición fundamental es la siguiente:

"Mensurando: magnitud que se desea medir."

De esta manera, "mensurando" es el nombre que recibe la "propiedad de algo" a la que nos referíamos en la primera frase. Es una definición corta, pero que trae implícita gran complejidad: debido a que las magnitudes dependen de muchas otras magnitudes internas y externas, la definición del mensurando debe ser lo suficientemente completa para evitar ambigüedades.

♦ Por ejemplo, no bastaría con decir "el volumen de gas natural que he consumido en la cocina de mi casa en un mes", porque ese volumen depende de la presión y de la temperatura del gas, de manera que modificando esas propiedades el valor del volumen cambiaría; por esto, en esta situación en particular el mensurando habitualmente se define como "volumen del gas en condiciones estándar", donde esas condiciones estándar son valores predeterminados de temperatura y presión.

Hay que tener en cuenta que el nivel de detalle de la definición del mensurando también depende de la finalidad de la medición.

◆ Por ejemplo, para el uso cotidiano del valor de estatura de las personas no es necesario definir el mensurando como "la altura de la persona erguida, una hora después de levantarse, a una presión externa de 101 325 Pa y una temperatura de 300 K, medida hasta la unión entre las regiones parietal y frontal del cráneo", porque si bien algunos de los factores que se listan pueden tener influencia sobre el resultado, el nivel de exactitud requerido no amerita incluirlos. En este caso, basta con definir el mensurando como "la altura de la persona erguida"; la condición de que se encuentre erguida sí es obligatoria para evitar que la estatura se mida con las personas sentadas o en otras posiciones.

Por otra parte, en un Instituto Nacional de Metrología, donde se requiere que las mediciones se hagan de la manera más exacta que se pueda, la medición de la longitud de una barra de acero puede requerir que el mensurando se defina como "la longitud de la barra de acero a 300 K y una presión de 100 000 Pa, medida a la altura de su eje central", porque los sólidos sufren expansión térmica de acuerdo a su temperatura, la presión puede ocasionar algún cambio de dimensiones, y el sitio donde se haga la medición puede modificar la longitud puntual de acuerdo a pequeñas irregularidades en los extremos.

Es imposible conocer exactamente el valor de un mensurando: no hay manera de determinar de manera única el valor del mensurando definido, con infinitas cifras decimales, y de manera que la respuesta obtenida sea confiable ciegamente. Esto es debido en parte a limitaciones de la medición, pero también a la existencia de las llamadas fuentes de variabilidad. Los instrumentos de medición no tienen resolución infinita: por ejemplo, no se puede medir las longitudes ampliando los bordes de los objetos hasta nivel atómico, y aunque se pudiera, esto revelaría que los bordes tienen una irregularidad grandísima a ese nivel. Las fuentes de variabilidad son la consecuencia de que las magnitudes que influyen sobre el mensurando no posean un valor único y constante; siempre habrá magnitudes que no pueden controlarse y que tienen influencia sobre el resultado, y aquellas que son controladas no lo son de manera perfecta y pueden presentarse algunas variaciones.

♦ Por ejemplo, supongamos que se desea medir el mensurando "longitud de la barra de acero a 300 K y una presión de 100 000 Pa, medida a la altura de su eje central" por comparación directa con una cinta métrica. Además de la determinación del resultado en la cinta métrica, es necesario medir la presión y la temperatura, y determinar la posición del eje central, lo cual a su vez requiere otra medición de longitud. Cada una de esas mediciones es imperfecta, por la resolución de los equipos, por la visión del observador, y porque los valores obtenidos a su vez son alterados por otras magnitudes (por ejemplo, la longitud de la cinta métrica metálica sufre pequeños cambios por la temperatura). Adicionalmente, como el mensurando se definió en unas condiciones específicas de presión y temperatura, es necesario controlar esas dos magnitudes en los valores declarados, o realizar una conversión matemática de las propiedades en las condiciones que se mide a las condiciones en que se define el mensurando: en el primer caso, el control no será perfecto y pequeñas desviaciones de los valores declarados se presentarán, mientras en el segundo existirá cierto nivel de duda acerca de la conversión matemática hecha. Todo lo anteriormente mencionado causa que al repetir las mediciones, no se obtenga siempre el mismo resultado, y que dichos resultados tengan un número finito de cifras significativas.

Teniendo en cuenta la imposibilidad de conocer exactamente un mensurando, se requiere una forma de presentar qué tanto puede variar el mensurando respecto al valor que da la medición. Esto nos conduce a la segunda definición fundamental:

"Incertidumbre de medición (incertidumbre): parámetro no negativo que caracteriza la dispersión de los valores atribuidos a un mensurando, a partir de la información que se utiliza."

La incertidumbre es la manera de reportar el nivel de duda que se tiene sobre la medición del mensurando. Qué tan grande es la incertidumbre tiene gran impacto sobre la confianza en la medición.

♦ Por ejemplo, no es lo mismo decir "el diámetro interior de la tubería es de 2,54 cm, pero puedo equivocarme en 0,02 cm" que decir "el diámetro interior de la tubería es de 2,54 cm, y podría equivocarme en 1,20 cm". Evidentemente, la segunda frase carece de utilidad práctica, pues según eso el diámetro interno de la tubería es algún valor entre 1,34 cm y 3,74 cm, y esto impide cualquier aplicación del resultado.

La tercera definición es:

"Resultado de una medición: conjunto de valores de una magnitud atribuidos a un mensurando, acompañados de cualquier otra información relevante disponible.

(...) NOTA 2 El resultado de una medición se expresa generalmente como un valor medido único y una incertidumbre de medida. Si la incertidumbre de medida se considera despreciable para un determinado fin, el resultado de medida puede expresarse como un único valor medido de la magnitud. En muchos campos ésta es la forma habitual de expresar el resultado de medida."

Esta definición establece que el resultado de la medición no es simplemente el valor tomado del instrumento de medición (o el promedio de las varias repeticiones realizadas), sino que debe incluir la incertidumbre de dicho valor, a menos de que la incertidumbre sea despreciable para la aplicación en la cual se va a utilizar el resultado. En general, en los procesos de medición industriales la incertidumbre debe ser reportada, y en particular si existe algún tipo de compromiso o requerimiento legal o normativo. Un ejemplo de situación en la cual no es necesario reportar la incertidumbre es el de la medición de la estatura de las personas.

La incertidumbre es un parámetro central en múltiples procesos de toma de decisiones, entre los que se cuentan los siguientes:

- Cuantificación del grado de conocimiento y control sobre una medición.
- Selección de un instrumento o equipo de medición.
- Determinación del cumplimiento de especificaciones.
- Evaluación de un servicio de calibración.
- Comparación de resultados de mediciones.
- Optimización de recursos o procesos.
- Resolución de disputas comerciales.
- Conciliación de balances de material.

1.2. PRESENTACIONES DE LA INCERTIDUMBRE

Está clara la necesidad de expresar la incertidumbre de una medición, de dar algún valor que cuantifique el nivel de duda en el resultado. Ahora, ¿de qué manera se realiza la cuantificación? Porque habría diferentes maneras en que podría hacerse: existen en la estadística diferentes 'medidas de variabilidad' que serían aplicables.

Para estandarizar tanto el lenguaje como el uso de la incertidumbre, el JCGM ha establecido dos maneras en que se reporta la incertidumbre. Ambas se calculan a partir de una distribución de probabilidad estimada del mensurando. Vamos a repasar brevemente, entonces, en qué consiste una distribución de probabilidad.

Existen muchos problemas reales en los cuales no es posible realizar un modelado matemático que permita predecir exactamente el resultado a partir de las magnitudes de influencia. Un ejemplo sencillo es el clima: no tenemos manera de predecir con total certeza si existirá lluvia, y si la hay a qué hora empezará y a qué hora terminará, cuántas nubes y de qué características pasarán por el cielo, etc. Otro ejemplo son las mediciones: aunque las repitamos en las mismas condiciones los resultados obtenidos diferirán un poco (o mucho, si las mediciones se hacen de manera descuidada o los equipos son inadecuados). En estos problemas, en vez de gastar años intentando lograr un modelo perfecto con una altísima complejidad en la toma de datos, se ha optado por decir que la variable de respuesta es una variable aleatoria, es decir, que es una variable que puede dar diferentes resultados a pesar de medirse en las mismas condiciones.

◆ Considere el problema de lanzar un dado. En lugar de tratar de modelar exactamente el proceso de movimiento físico del dado, los choques que sufre (y la elasticidad de los mismos), la fuerza inicial y el vector de aplicación, etc., para predecir el número obtenido, se dice que

Y = número obtenido al lanzar el dado

Es una variable aleatoria, y sus posibles resultados son:

rango
$$Y = \{1, 2, 3, 4, 5, 6\}$$

◆ Considere el problema de medir la longitud de una barra de acero. Esta medición no nos va a dar siempre exactamente el mismo valor, así que decimos que

Y = longitud de la barra de acero a 300 K

Es una variable aleatoria. Supongamos que la longitud medida siempre va a estar entre 505,67 mm y 506,32 mm; en este caso, el rango de la variable (que describe los valores que puede tomar) sería

rango
$$Y = \{505,66 \le Y \le 506,32\}$$

Pero, ¿cómo tomar decisiones con una variable con la que no es posible fijar de manera única su valor? Para solucionar este problema, se emplea el concepto de **probabilidad**, que es un número que refleja qué tan frecuentemente ocurre un resultado cualquiera de una variable aleatoria. La probabilidad es un número entre 0 y 1, en donde 0 representa que el resultado nunca ocurre, 1 se le asigna a un resultado que siempre ocurre, y los valores intermedios representan las situaciones medias entre esos dos extremos.

- ϕ Considere la variable Y = número obtenido al lanzar el dado.
 - La probabilidad de que al lanzar el dado salga un 7 es cero, porque nunca se obtendrá ese número. Matemáticamente:

$$P(Y = 7) = 0$$

• La probabilidad de que el resultado sea mayor o igual a 1 y menor o igual a 6 es uno, porque siempre se obtendrá un resultado dentro del intervalo descrito. Esto es:

$$P(1 \le Y \le 6) = 1$$

• Si el dado no está 'cargado', es decir, no está alterado para favorecer algún resultado, la probabilidad de que el resultado sea un número par (2, 4, 6) es de 0,5, porque la mitad de las veces se obtendrá un número par. Matemáticamente se representa así:

$$P(Y = 2) \cup P(Y = 4) \cup P(Y = 6) = 0.5$$

La probabilidad de que se obtenga un 6 es de un sexto:

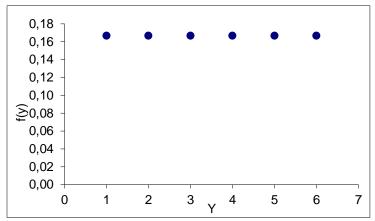
$$P(Y = 6) = \frac{1}{6} = 0.1\hat{6}$$

- \oplus Considere la variable Y = longitud de la barra de acero a 300 K.
 - Supongamos que la mitad de mediciones de la longitud de la barra dan valores entre 505,99 y 506,32, entonces diríamos que la probabilidad de que la medición dé entre 505,99 y 506,32 es de 0,5, o matemáticamente lo escribiríamos así: $P(505,99 \le Y \le 506,32) = 0,5$.
 - Supongamos que 9 de cada 10 mediciones de la longitud de la barra dan valores entre 505,77 y 506,21, entonces diríamos que la probabilidad de que la variable esté entre 505,77 y 506,21 es de 0,9. Más formalmente: $P(505,77 \le Y \le 506,21) = 0,9$.

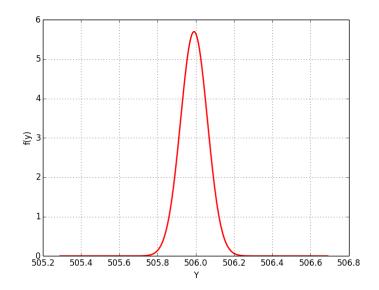
La **distribución de probabilidad** de una variable aleatoria es una descripción de la probabilidad asociada a cada posible resultado; muestra qué tan frecuentemente toma la variable aleatoria los diferentes valores que puede tomar. Es habitual representar las distribuciones de probabilidad en gráficos en los cuales en la abscisa (el eje de las x) se ubica la variable aleatoria, y en la ordenada (el eje de las y) va el valor de la distribución de probabilidad. De esta manera, es sencillo apreciar cuáles son los valores o las regiones de valores que tienen una mayor probabilidad, y otras características como qué tanta variabilidad tiene la variable (de acuerdo a qué tan ancho es el rango de valores, y a qué tan dispersa

está la probabilidad) y cuál es su tendencia central (alrededor de qué valores frecuentemente toma valores la variable). La distribución de probabilidad de la variable Y se denota como f(y).

 Φ Considere el problema de lanzar un dado. Si el dado no está 'cargado', es decir, no está alterado para favorecer algún resultado, se considera que los seis posibles resultados ocurren con la misma frecuencia; otra manera de describir esto es que si se lleva a cabo muchas veces el lanzamiento del dado, la sexta parte de los lanzamientos resultarán en 1, la sexta parte dará 2, la sexta parte de los resultados será 3, etc. Entonces la probabilidad de cada valor en el rango es de $1/6 = 1,66666666 \dots$ y la distribución de probabilidad es:



 Φ En el ejemplo de la medición de la longitud de la barra de acero, la variable aleatoria es continua; a diferencia del caso del dado en el cual la variable sólo podía tomar valores enteros, la longitud puede tomar cualquier valor real en un intervalo dado. Supongamos que la longitud de la barra puede representarse por medio de una distribución llamada normal, con parámetros $\mu=505,99$ y $\sigma=0,07$. En ese caso, la distribución de probabilidad tiene la siguiente apariencia:



La estimación de incertidumbre se basa en intentar determinar la **distribución de probabilidad del resultado de medición**. Dependiendo de la calidad del proceso de medición, esta distribución puede tener una dispersión más grande o más pequeña, puede presentar sesgos (desviaciones sistemáticas) respecto al mensurando, y puede tener diferentes formas. La incertidumbre va a estar relacionada con la dispersión de la distribución de probabilidad del resultado de medición, pues esta característica indica qué tanto puede esperarse que varíe dicho resultado.

Existen dos métodos de estimación de incertidumbre, el 'método GUM' y el 'método Monte Carlo', los cuales difieren en la manera en que estiman la distribución de probabilidad del resultado de medición. Para ambos casos, existen las mismas dos maneras aceptadas de reportar la incertidumbre.

1.2.1. Incertidumbre estándar o combinada

La primera forma aceptada de expresar la incertidumbre de la medición se conoce simplemente como "incertidumbre estándar", o "incertidumbre combinada" como es denominada en el lenguaje del método GUM. Nos referiremos a este tipo de incertidumbre preferiblemente como "incertidumbre estándar", porque el adjetivo "combinada" tiene justificación sólo en el método GUM y no en el Monte Carlo.

La incertidumbre estándar se representa por los símbolos $u_{\mathcal{C}}$ o $u_{\mathcal{C}}(y)$, y es igual a la **desviación estándar de la distribución de probabilidad estimada del resultado de medición**. La desviación estándar poblacional σ es una medida de variabilidad de las distribuciones de probabilidad, quizá la más utilizada entre estos tipos de medidas, y para una variable aleatoria continua Y con distribución de probabilidad f(y) se define de la siguiente manera:

$$\sigma = \sqrt{\int_{-\infty}^{\infty} (y - \mu)^2 f(y) dy}$$

Donde μ es la media de la distribución, que representa la tendencia central de la variable aleatoria (alrededor de qué valores tiende a estar su resultado) y se define así:

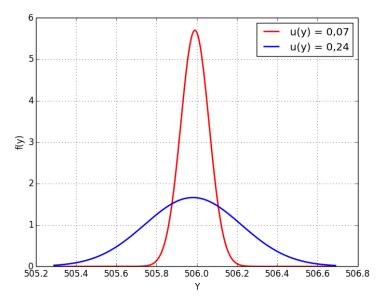
$$\mu = \int_{-\infty}^{\infty} y f(y) dy$$

Cuanto mayor sea el valor de la incertidumbre estándar (desviación estándar), menor va a ser la precisión del resultado, o lo que es equivalente, mayor será la variación del resultado cuando se repita la medición, y por consiguiente menor seguridad se tiene en que el valor reportado como resultado de medición está muy cerca del verdadero valor esperado del mensurando.

Afortunadamente, no necesitaremos calcular la desviación estándar de la distribución aplicando las fórmulas escritas arriba; tanto en el método GUM como en el método Monte Carlo la estimación de la

incertidumbre estándar se hace a partir de los datos experimentales, usando expresiones matemáticas más sencillas que las mostradas.

 \oplus En el ejemplo de la medición de la longitud de la barra de acero, digamos que se han llevado a cabo dos procesos de medición diferentes para determinar dicha longitud. Supongamos que el primero arroja un resultado de 505,99 mm con una incertidumbre estándar de 0,07, y el segundo un resultado de 505,98 mm con una u(y) de 0,24. Imaginemos que el verdadero valor del mensurando es 505,984745 mm. Asumiendo que las poblaciones de ambos resultados de medición sean normales, la siguiente sería la apariencia de las dos distribuciones de probabilidad de los resultados:



Como lo indica la leyenda del gráfico, la línea roja corresponde a la distribución del resultado del primer proceso de medición descrito, y la azul a la del segundo. El gráfico muestra que con el primer proceso de medición, el resultado casi siempre va a estar entre los valores 505,8 y 506,2, mientras que con el segundo el resultado estará entre 505,4 y 506,6. Es decir, con el segundo proceso de medición se pueden obtener resultados más dispares, que pueden quedar más lejos del verdadero valor del mensurando, mientras que el primer proceso dará resultados más cercanos al verdadero valor del mensurando con mayor frecuencia. Es evidente que es preferible que la incertidumbre estándar de la medición sea lo más baja posible.

1.2.1. Incertidumbre expandida

La segunda manera aceptada para expresar la incertidumbre de la medición es la incertidumbre expandida, y corresponde a la mitad de la longitud de un intervalo de cobertura sobre el resultado de medición, con un porcentaje de cobertura determinado (por ejemplo, 95%). El intervalo de cobertura

es un rango de valores en el que se tiene un 'nivel de confianza' predefinido de que se encuentra el valor del mensurando, de acuerdo a los resultados del proceso de medición.

La incertidumbre expandida también se calcula a partir de la distribución de probabilidad estimada para el resultado de medición, que puede obtenerse por el método GUM o por el método Monte Carlo. La incertidumbre expandida del resultado de medición Y se representa por U, y se define en función de la incertidumbre estándar o combinada:

$$U = k_{cov} u_C(y)$$

Donde k_{cov} , o simplemente k, es el factor de cobertura que transforma a la desviación estándar de la distribución en la mitad de la longitud del intervalo de cobertura del 'nivel de confianza' elegido (el cual debe declararse). k_{cov} depende de la distribución de probabilidad, y al igual que en el cálculo de la incertidumbre estándar o combinada, tanto el método GUM como el método Monte Carlo describen cómo calcular este factor de cobertura.

♦ En el ejemplo de la medición de la longitud de la barra de acero, supongamos que obtuvimos como resultado 595,99 mm con una incertidumbre combinada de 0,07. Si la distribución de probabilidad del resultado de medición es normal y queremos reportar la incertidumbre combinada para un 95% de cobertura, entonces primero hallamos el factor de cobertura para distribución normal y 95%, que es 1,96, y luego calculamos la incertidumbre expandida:

$$U = 1.96 * 0.07 = 0.1372 \approx 0.14$$

Entonces U=0.14 para un nivel de cobertura del 95%, lo que indica que un intervalo que contenga al 95% de los resultados de medición tendrá una amplitud de 0,28 mm (0,14 * 2, porque U es la mitad de la longitud del intervalo).

Si queremos reportar una incertidumbre expandida del 99%, entonces el factor de cobertura será diferente (vale 2,576 en este caso) y la incertidumbre expandida sería:

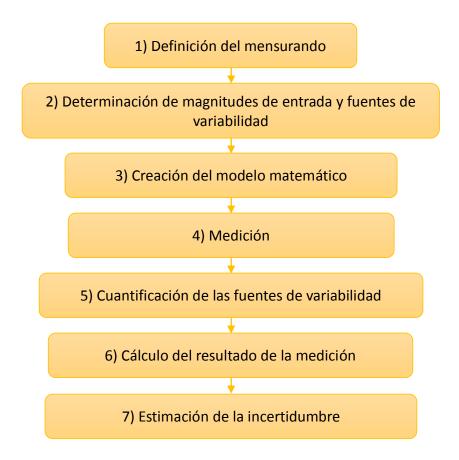
$$U = 2,576 * 0,07 = 0,18032 \cong 0,18$$

De modo que U=0.18 para un nivel de cobertura del 99%, y un intervalo en el que cae el 99% de los resultados de medición tendrá una longitud de 0,36 mm.

Ambos cálculos de incertidumbre expandida son válidos, así como otros cálculos con niveles de cobertura distintos, pero en cualquier caso debe indicarse con qué nivel de cobertura se calculó la incertidumbre expandida.

1.3. PROCESO DE ESTIMACIÓN DE INCERTIDUMBRE

El proceso de estimación de incertidumbre consta de siete etapas, como se muestra en el siguiente diagrama:



Como ya se mencionó, existen dos métodos universalmente aceptados para estimar la incertidumbre: el método GUM y el método Monte Carlo. Ambos métodos se pueden ejecutar siguiendo el procedimiento propuesto, y de hecho, ambos métodos son exactamente iguales hasta la etapa 5, difiriendo únicamente en los pasos 6 y 7. Por consiguiente, en esta sección del texto se explicarán las primeras cinco etapas del proceso de estimación de incertidumbre, mientras que las dos etapas restantes se tratan en capítulos diferentes, uno dedicado al método GUM y otro al método Monte Carlo.

1.3.1. Definición del mensurando Y

La primera etapa del procedimiento de estimación de incertidumbre es definir lo que se va a medir. El elemento central de una medición es el mensurando: es la magnitud que se desea cuantificar. Pero la ejecución correcta de la medición tiene algunos aspectos que requieren atención. Primero, una

adecuada definición del mensurando puede necesitar afirmaciones acerca de las condiciones en que se obtiene o calcula su valor; magnitudes que comúnmente deben ser incluidas en la definición del mensurando son presión, temperatura y tiempo. Segundo, la medición del mensurando requiere una adecuada especificación tanto del método de medición como del procedimiento de medición.

Método de medición: "sucesión lógica de operaciones, descritas de una forma genérica, utilizadas en la ejecución de las mediciones" [GUM].

Procedimiento de medición: "conjunto de operaciones, descritas de forma específica, utilizadas en la ejecución de mediciones particulares, conforme a un método dado" [GUM].

1.3.2. Determinación de magnitudes de entrada y fuentes de variabilidad

Tras definir el mensurando, se procede a identificar las magnitudes que deben ser cuantificadas para poder calcular el valor del mensurando. Esto depende tanto del método de medición que se vaya a utilizar como del mensurando. Por ejemplo, para una medición de volumen o caudal de gas, será necesario medir siempre también las condiciones termodinámicas (presión y temperatura) en que se encuentra el fluido gaseoso. Es importante conocer bien el mensurando y el proceso de medición para considerar y medir todas las magnitudes de entrada que sean necesarias.

Por coherencia con la notación utilizada en la GUM y sus suplementos, nos referiremos a las magnitudes de entrada en las ecuaciones generales como X_i , así que el listado de las N magnitudes de entrada de un mensurando Y se denotará como X_1 , X_2 , ..., X_N .

♦ Supongamos que se desea calcular el volumen molar de una mezcla gaseosa, en m³/mol, confinando la mezcla en un espacio cerrado. En este caso, el mensurando (volumen molar) depende de las condiciones de presión y temperatura en que se encuentre el sistema, así que estas variables serán magnitudes de entrada. Dependiendo de ciertas condiciones (los valores de presión y temperatura, y la composición de la mezcla), es posible que se requieran otras magnitudes de entrada, pero en este ejemplo inicial supondremos que el modelo más sencillo para esta situación es válido, de modo que sólo consideraremos las dos magnitudes de entrada mencionadas. Independientemente de la complejidad del modelo, existe un parámetro que deberá utilizarse, que es la constante universal de los gases *R*.

+ Consideremos una situación en la que se desee realizar la medición por cromatografía de gases de la cantidad de metano en una muestra de gas natural. El mensurando será la fracción molar de metano

en la mezcla gaseosa, es decir, el número de moles de metano por cada mol de mezcla. Se asume que la fase gaseosa está "perfectamente mezclada", es decir, que la composición de las sustancias es homogénea (igual) en toda la muestra de gas. De esta manera, el mensurando no depende de condiciones externas, aunque el proceso de su determinación sí puede ser afectado por múltiples factores del cromatógrafo: las columnas, el control de temperatura del horno, el detector usado, la inyección, etc. Sin embargo, el cromatógrafo es un equipo que opera por comparación: es necesario hacer funcionar el equipo con mezclas cuya composición de la sustancia de interés sea conocida (materiales de referencia) antes de medir una muestra desconocida, así que si los materiales de referencia y la muestra desconocida se miden en las mismas condiciones (mismo mecanismo de inyección, mismas columnas, misma rampa de temperatura, mismo detector, etc.), podemos considerar que no estamos introduciendo sesgos sobre las mediciones y que la variabilidad de los elementos del cromatógrafo afectará aleatoriamente con una magnitud similar a todas las mediciones. Entonces las magnitudes de entrada serán las composiciones de cada uno de los materiales de referencia usados, las áreas del cromatograma para cada uno de los materiales de referencia, y el área del cromatograma de la muestra desconocida. El número de magnitudes de entrada dependerá de cuántos materiales de referencia se usen en la calibración del cromatógrafo.

A continuación, para cada magnitud de entrada deben determinarse las fuentes de variabilidad que pueden alterar los valores de las magnitudes de entrada y cuya influencia pueda ser estimada. Las fuentes de variabilidad son las diferentes causas que pueden ocasionar que el valor medido de una magnitud de entrada varíe y se desvíe levemente del valor que debería registrarse. Algunas de estas fuentes de variabilidad pueden cuantificarse cuando se realice la medición (como la repetibilidad de los resultados), mientras que otras se determinan a partir de información diferente a la experimentación (por ejemplo, la resolución de un instrumento de medición, la deriva que puede sufrir un instrumento de medición, y la incertidumbre asignada a un instrumento de medición por su certificado de calibración). Las fuentes de variabilidad no incluyen aquellos efectos que puedan cuantificarse y corregirse como errores sistemáticos.

En esta etapa del proceso, se **registran** todas las fuentes de variabilidad de cada magnitud de entrada. La cuantificación de las fuentes de variabilidad en este texto se pospondrá hasta la etapa 5, después de ejecutar la medición, aunque las fuentes que se determinan a partir de información diferente a la experimentación podrían ser cuantificadas en este momento.

Es importante tener presente que **únicamente deben considerarse fuentes de variabilidad** que afecten a las **magnitudes de entrada declaradas**, pues éste es el conjunto de expresiones matemáticas con las cuales se calcula el mensurando por medio del modelo de medición, y a través de él es que se propagan las diferentes fuentes de incertidumbre.

Para la mayoría de aplicaciones, puede asumirse que las fuentes de variabilidad son variables aleatorias que se sobreponen para dar como resultado a la magnitud de entrada, y se puede aprovechar a la fuente de variabilidad relacionada con la repetición de mediciones (repetibilidad) para incluir el valor promedio de la magnitud de entrada en el modelado (a las otras fuentes de variabilidad se les asigna media cero, lo cual es válido si no existen errores sistemáticos en la medición). Es decir, que si una magnitud de entrada X_i posee las fuentes de variabilidad $X_{i,med}$ (repetibilidad), $X_{i,rsl}$ (resolución), $X_{i,cal}$ (calibración) y $X_{i,der}$ (deriva), la ecuación que las relaciona sería:

$$X_i = X_{i,med} + X_{i,rsl} + X_{i,cal} + X_{i,der}$$

En general, para fines prácticos puede considerarse que el efecto de las fuentes de variabilidad se sobrepone, de modo que la magnitud de entrada es igual a la suma de las variables aleatorias que representan a las fuentes de variabilidad (y el valor medio medido de la magnitud de entrada se incluye en una de dichas variables aleatorias). Para cada magnitud de entrada X_i , su relación con sus m fuentes de variabilidad $X_{i,1}$, $X_{i,2}$, ..., $X_{i,m}$ se representará de la siguiente manera:

$$X_i = \sum_{i=1}^m X_{i,j}$$

 \oplus Continuación del ejemplo del cálculo del volumen molar (v) de una mezcla gaseosa. Ya se estableció que las dos magnitudes de entrada serán presión (P) y temperatura (T). Ahora corresponde determinar las fuentes de variabilidad para cada una de las dos magnitudes de entrada.

Las mediciones tanto de presión como de temperatura tienen incertidumbres debidas a la resolución de los instrumentos, a la deriva que puedan presentar dichos instrumentos, y a otros factores que se manifiestan cada vez que se lleva a cabo la medición. La incertidumbre contribuida por estos efectos puede ser estimada: por parte de la resolución, está directamente vinculada a la última cifra significativa reportada por el instrumento; la deriva puede estimarse a partir de experimentos previos realizados al instrumento; el conjunto de otros efectos puede considerarse representado por la variabilidad obtenida en las mediciones cuando éstas se ejecutan con varias réplicas. De esta manera, tendremos tres fuentes de variabilidad para cada magnitud: una de 'resolución', una de 'deriva' y una de 'medición'. Considerando que cada una de estas fuentes de variabilidad influya independientemente sobre las magnitudes de entrada, y que sus efectos sean aditivos, entonces P y T estarían dados por:

$$P = P_{rsl} + P_{der} + P_{med}$$
$$T = T_{rsl} + T_{der} + T_{med}$$

En las ecuaciones, P_{med} , P_{rsl} y P_{der} son variables aleatorias cuyas desviaciones estándar corresponden a las incertidumbres de la medición (conocida también como incertidumbre de repetibilidad),

resolución y deriva, respectivamente, para la medición de presión. Una explicación similar es válida para la temperatura.

Por otra parte, la constante universal de los gases también tiene incertidumbre; a pesar de considerarse una constante física fundamental, la imperfección de nuestros procesos de medición ocasiona que exista cierto nivel de duda sobre el valor correcto de dicha constante.

♦ Continuación del ejemplo de la medición de la composición de metano en gas natural. Como en este caso no estamos individualizando el aporte de los componentes del cromatógrafo, sino que estamos considerando al equipo como un todo, no tendremos fuentes de variabilidad individuales en las cuales subdividir a las áreas de los cromatógrafos para los materiales de referencia (patrones) ni al área del cromatógrafo para la muestra. Por otra parte, las composiciones de los patrones son tomadas de sus certificados, al igual que sus incertidumbres, de modo que estas magnitudes de entrada tampoco se subdividen en diferentes fuentes de variabilidad.

1.3.3. Creación del modelo matemático

El siguiente paso radica en determinar un modelo válido que relacione al mensurando con las magnitudes de entrada, el cual se conoce como **modelo de medición**. No basta con saber de qué variables depende el mensurando, sino que también es necesario determinar qué función matemática representa la dependencia de lo que se desea medir respecto de las variables de entrada. Es fundamental que el modelo de medición sea correcto (adecuado): de esto depende tanto que el cálculo del mensurando (resultado de la medición) sea correcto, como que la incertidumbre estimada de dicho mensurando esté bien estimada.

El modelo depende específicamente del mensurando y de las condiciones particulares del proceso de medición y los instrumentos usados. A pesar de que la etapa se llama "creación del modelo matemático", en la mayoría de las situaciones una revisión del estado del arte permitirá encontrar un modelo adecuado para el mensurando que se desea medir, con el método de medición que se planea usar. Muchos procesos de medición han quedado bien establecidos con el paso del tiempo, y los modelos de medición asociados (o, al menos, las generalidades del modelo) también están bien identificados y disponibles en la literatura. El modelo de medición que relaciona al mensurando Y con las N magnitudes de entrada $X_1, X_2, ..., X_N$ se representa de manera general como:

$$Y = f(X_1, X_2, \dots, X_N)$$

Para evitar confusiones entre el total de magnitudes de entrada y el número de réplicas de la medición, vale la pena llamar la atención sobre el hecho de que usaremos la N (mayúscula) para referirnos al total de magnitudes de entrada del modelo de medición, mientras que la n (minúscula) se utilizará para denotar el número de veces que se repite la medición (es decir, el número de réplicas).

Si al determinar el modelo se encuentra que alguna fuente de variabilidad importante que afectará al mensurando no ha quedado representada con ninguna magnitud de entrada, hay que cambiar el modelo de medición para que se tenga en cuenta cómo esa fuente de incertidumbre afecta al mensurando. Toda fuente de variabilidad debe quedar incluida (representada) en alguna magnitud de entrada; de esta manera, se evita introducir fuentes de incertidumbre ficticias (que no existen) o redundantes (duplicadas).

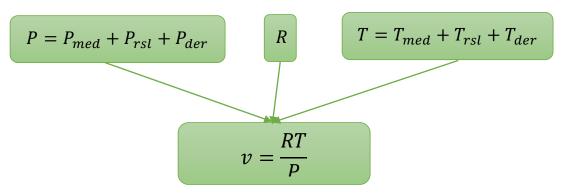
Existen algunos casos en los cuales el modelo de medición surge a partir de un ajuste a un conjunto de datos. Esta es la situación que se presenta en algunas pruebas analíticas (mediciones de la cantidad presente de una sustancia particular en una mezcla; esto es, mediciones de composición) como la cromatografía y la espectrofotometría, en las cuales se utilizan diferentes materiales de referencia (sustancias con composición conocida y estable) para relacionar la señal del equipo Y con diferentes valores del mensurando X. Ese conjunto de valores de composición de la sustancia de interés con las correspondientes señales del equipo se utiliza para generar un modelo, generalmente polinomial e incluso en muchos casos de primer orden (lineal), que permite calcular la composición de la muestra a partir de la señal que da el equipo al pasar por éste dicha muestra. De esta manera, las magnitudes de entrada para estos modelos son la composición en cada material de referencia usado, la señal del equipo para cada material de referencia usado, y la señal del equipo para la muestra, y el mensurando es la composición de la muestra.

 Φ Continuando con el ejemplo del cálculo del volumen molar (v) de una mezcla gaseosa, ya en la etapa anterior quedó claro que el mensurando depende de presión (P) y temperatura (T), pero no se ha definido de qué manera conociendo P y T se halla el valor de v. Para esta situación, existen múltiples modelos con diferentes rangos de validez; el modelo válido más sencillo que hay es el modelo de los gases ideales, el cual funciona adecuadamente para gases a baja P y alta T ("baja P" y "alta T" dependen de la sustancia o mezcla; en realidad, son relativos a los puntos críticos de las sustancias de interés, de modo que por ejemplo la presión atmosférica puede considerarse "baja" para el oxígeno y el nitrógeno, pero no para el butano). Entonces, si en las condiciones del sistema el modelo de gases ideales es válido, podemos usarlo como modelo de medición, y éste quedaría así:

$$v = \frac{RT}{P}$$

Donde R es la constante universal de los gases ideales.

Ahora se procede a representar la influencia de las fuentes de variabilidad sobre las variables de entrada, con lo cual se va configurando un diagrama de árbol válido para todo el proceso de medición y estimación de la incertidumbre, y que permite visualizar fácilmente todos los efectos tenidos en cuenta en el análisis de la medición. Simplemente se incluyen en recuadros las diferentes ecuaciones que deben resolverse para llegar al mensurando, y se indican con flechas cuando los resultados de una ecuación se utilicen en otra (esto es, el flujo de información a través del modelo de medición). En el presente ejemplo, se obtiene lo siguiente:



♦ Continuación del ejemplo de la medición de la composición de metano en gas natural por cromatografía de gases. Esta es una de las situaciones en las cuales se utiliza un ajuste de datos para crear el modelo de medición: a partir de los valores reportados de composición en los materiales de referencia y de las respectivas señales del equipo (las áreas en el cromatograma) se ajusta un modelo por regresión, con el cual se calculará la composición de la muestra a partir de la señal que dé el equipo cuando se pase la muestra. La forma del modelo depende del comportamiento de los datos, aunque normalmente basta con ajustar un modelo polinomial de bajo orden, e incluso en la mayoría de casos el modelo lineal es válido para hacer el ajuste.

Supondremos que en el ejemplo el modelo lineal es válido para hacer el ajuste de los datos, y que se usan tres materiales de referencia para calibrar el equipo. Denotaremos por X_{p1} , X_{p2} y X_{p3} las composiciones de metano en cada material de referencia, y por Y_{p1} , Y_{p2} y Y_{p3} las áreas del metano en los cromatogramas para cada material de referencia. Para generalizar las ecuaciones, sea M el número de patrones, y a n la seguiremos usando para el número de réplicas de las mediciones. Y_0 será el área del cromatograma en el tiempo de retención del metano para la muestra de gas natural. El mensurando (la composición del metano en la muestra de gas natural) será denotada por X_0 . Las siguientes cinco ecuaciones definen el cálculo de los parámetros $\hat{\beta}_0$ y $\hat{\beta}_1$ del modelo $y=\hat{\beta}_0+\hat{\beta}_1 x$ (porque la propiedad medida es la que ocasiona la lectura en el equipo y no al contrario, entonces la composición x es la variable independiente), y la determinación de la composición del metano en la muestra a partir del área en el cromatograma:

$$S_{xx} = \sum_{i=1}^{M} X_{p,i}^{2} - \frac{\left(\sum_{i=1}^{M} X_{p,i}\right)^{2}}{M}$$

$$S_{xy} = \sum_{i=1}^{M} X_{p,i} Y_{p,i} - \frac{\left(\sum_{i=1}^{M} X_{p,i}\right) \left(\sum_{i=1}^{M} Y_{p,i}\right)}{M}$$

$$\hat{\beta}_{1} = \frac{S_{xy}}{S_{xx}}$$

$$\hat{\beta}_{0} = \frac{\sum_{i=1}^{M} Y_{p,i}}{M} - \left(\hat{\beta}_{1} * \frac{\sum_{i=1}^{M} X_{p,i}}{M}\right)$$

$$X_{0} = \frac{Y_{0} - \hat{\beta}_{0}}{\hat{\beta}_{1}}$$

Ajustando las ecuaciones al ejemplo que estamos trabajando, en el cual hay tres patrones, el modelo quedaría de la siguiente manera:

$$S_{xx} = X_{p1}^2 + X_{p2}^2 + X_{p3}^2 - \frac{\left(X_{p1} + X_{p2} + X_{p3}\right)^2}{3}$$

$$S_{xy} = X_{p1}Y_{p1} + X_{p2}Y_{p2} + X_{p3}Y_{p3} - \frac{\left(X_{p1} + X_{p2} + X_{p3}\right) * \left(Y_{p1} + Y_{p2} + Y_{p3}\right)}{3}$$

$$\hat{\beta}_1 = \frac{S_{xy}}{S_{xx}}$$

$$\hat{\beta}_0 = \frac{Y_{p1} + Y_{p2} + Y_{p3}}{3} - \left(\hat{\beta}_1 * \frac{X_{p1} + X_{p2} + X_{p3}}{3}\right)$$

$$Y_0 = \hat{\beta}_0 + \hat{\beta}_1 X_0 \qquad \therefore \qquad X_0 = \frac{Y_0 - \hat{\beta}_0}{\hat{\beta}_1}$$

Es posible sustituir todas las expresiones de manera recursiva y obtener una sola ecuación como modelo de medición, pero por facilidad de presentación, continuaremos presentando el modelo por medio de las cinco ecuaciones mostradas. Entonces el diagrama de árbol del proceso de medición sería el siguiente:

$$X_{p1} \qquad X_{p2} \qquad X_{p3} \qquad Y_{p1} \qquad Y_{p2} \qquad Y_{p3} \qquad Y_{0}$$

$$S_{xx} = X_{p1}^{2} + X_{p2}^{2} + X_{p3}^{2} - \frac{\left(X_{p1} + X_{p2} + X_{p3}\right)^{2}}{3}$$

$$S_{xy} = X_{p1}Y_{p1} + X_{p2}Y_{p2} + X_{p3}Y_{p3} - \frac{\left(X_{p1} + X_{p2} + X_{p3}\right)*\left(Y_{p1} + Y_{p2} + Y_{p3}\right)}{3}$$

$$\hat{\beta}_{1} = \frac{S_{xy}}{S_{xx}}$$

$$\hat{\beta}_{0} = \frac{Y_{p1} + Y_{p2} + Y_{p3}}{3} - \left(\hat{\beta}_{1} * \frac{X_{p1} + X_{p2} + X_{p3}}{3}\right)$$

$$X_{0} = \frac{Y_{0} - \hat{\beta}_{0}}{\hat{\beta}_{1}}$$

1.3.4. Medición

Habiendo determinado todo lo que se necesita medir, de qué manera lo que se mida permitirá calcular el resultado de la medición y cuántas fuentes de incertidumbre se incluirán en los cálculos, se procede a ejecutar la medición. Es importante realizar las mediciones en múltiples ocasiones (esto es, realizar varias réplicas), incluyendo las mediciones de las magnitudes de entrada. Si no se lleva a cabo de esta manera, no será posible estimar la incertidumbre de las mediciones en condiciones de repetibilidad. Además, errores crasos en el proceso de medición pasarían desapercibidos. Se recomienda realizar por lo menos tres réplicas en cualquier proceso de medición, aunque algunas mediciones que requieren mayor rigor pueden exigir un número mayor de réplicas.

 Φ Continuación del ejemplo del cálculo del volumen molar (v) de una mezcla gaseosa. Supongamos que se lleva a cabo cuatro veces el proceso de medición (confinar la misma mezcla gaseosa en el mismo recipiente, y medir la temperatura y la presión), y se obtienen los siguientes datos:

| Sustancia bajo prueba | Répl | ica 1 | Répl | ica 2 | Répl | ica 3 | Réplica 4 | | |
|-----------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-----------|--------|--|
| | P [Pa] | T [K] | P [Pa] | T [K] | P [Pa] | T [K] | P [Pa] | T [K] | |
| Mezcla 1 | 505148 | 300,26 | 508468 | 301,56 | 504187 | 298,45 | 506296 | 300,59 | |

A partir de estos datos, se determinará tanto el resultado del proceso de medición como su incertidumbre, en las siguientes tres etapas del proceso.

◆ Continuación del ejemplo de la cromatografía de gases. Supusimos que habría tres materiales de referencia y una muestra desconocida, y que el ajuste de la calibración se haría por un polinomio de primer orden, es decir, por una línea recta. Supongamos que los certificados de los materiales de referencia reportan las siguientes concentraciones de metano:

| | Composición [%] | U | k (factor de cobertura) | |
|-----|--------------------|-----------|-------------------------|--|
| Xp1 | 80,807 | 0,5681952 | 3 | |
| Xp2 | 91,411 | 0,7150971 | 3 | |
| Xp3 | 98,183 | 0,373025 | 3 | |

Digamos que cada patrón se pasó seis veces por el cromatógrafo, y se obtuvieron las siguientes áreas:

| | Réplica 1 | Réplica 2 | Réplica 3 | Réplica 4 | Réplica 5 | Réplica 6 |
|-----|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| Yp1 | 203642,625 | 201552,422 | 201701,641 | 202428,891 | 202422,688 | 202517,766 |
| Yp2 | 228045,484 | 226821,172 | 226893,625 | 227724,75 | 227470,984 | 227489,797 |
| Yp3 | 244483,813 | 242990,688 | 242567,125 | 242613,75 | 243105,658 | 242887,236 |

Y finalmente, supongamos que la muestra se midió cinco veces en el cromatógrafo, obteniéndose las siguientes áreas:

| | Réplica 1 | Réplica 2 | Réplica 3 | Réplica 4 | Réplica 5 |
|----|------------|-----------|------------|------------|------------|
| Y0 | 216679,172 | 216252 | 213361,188 | 212366,953 | 213248,563 |

Con estos valores de las magnitudes de entrada, se calculará el resultado de la medición (esto es, la concentración de metano en la muestra de gas natural) y su incertidumbre.

1.3.5. Cuantificación de las fuentes de variabilidad

La siguiente etapa consiste en cuantificar las fuentes de variabilidad que afectan a las magnitudes de entrada, y en determinar cómo representarlas adecuadamente por medio de distribuciones de probabilidad. Dicha asignación de distribuciones puede basarse en evidencia experimental, o en otro tipo de consideraciones. La GUM divide a las fuentes de variabilidad de acuerdo a la manera en que se cuantifican en "tipo A" y "tipo B". La clasificación se refiere únicamente a cómo se calculó el valor de la fuente; se considera que la confiabilidad de la estimación de ambos tipos de fuentes es equivalente, y ninguno de los dos métodos de estimación de incertidumbre discrimina entre ellas.

➤ TIPO A: Así se denominan en la GUM las fuentes que se cuantifican a partir de la experimentación (es decir, de la repetición del proceso de medición). Las fuentes de variabilidad producto de la variación en los resultados de mediciones repetidas normalmente se cuantifican

como la desviación estándar de los resultados dividida en la raíz cuadrada del número de repeticiones, y se representan por medio de una distribución t con grados de libertad iguales al número de repeticiones menos 1 (esto se explica por la teoría de la estadística inferencial para estimación de la media de una población normal). Entonces, para una fuente de variabilidad $X_{i,med}$ que se calcula a partir de n réplicas, la incertidumbre será:

$$u(X_{i,med}) = \frac{s}{\sqrt{n}}$$

Y se le asigna una distribución t con n-1 grados de libertad. Con el modelado que se está presentando en este texto, a esta distribución t se le asigna como media el valor promedio de las mediciones.

➤ TIPO B: Las fuentes de variabilidad que no se cuantifican a partir de resultados de medición, se denominan en la GUM fuentes "tipo B". Éstas se definen con base en información disponible ya sea de otros entes (por ejemplo, certificados de calibración) o del análisis del desempeño de los instrumentos de medición (por ejemplo, la resolución del equipo). Las fuentes tipo B pueden seguir diferentes distribuciones de probabilidad; a continuación, se mencionarán las 3 distribuciones más utilizadas para fuentes tipo B, que son la continua uniforme (o rectangular), la normal y la triangular.

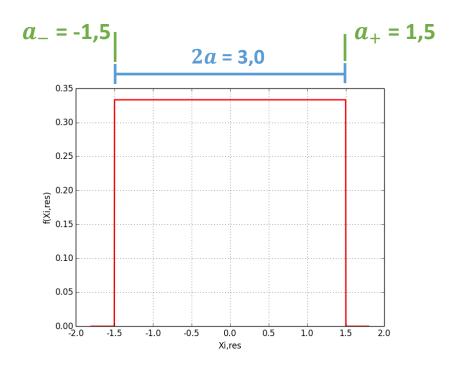
Distribución continua uniforme

Es una distribución en la que todos los resultados, dentro del rango de valores posibles, son igualmente probables. Existen dos maneras habituales de definirla: una es a través de los valores menor y mayor del rango de posibles valores, que se denotan como a_- y a_+ , y la otra describiendo la media de la distribución y la diferencia entre el mayor valor del rango y el menor valor del rango, la cual denotaremos como 2a. La siguiente gráfica explica las dos maneras de definir la distribución por medio de un ejemplo:

Para una fuente de variabilidad $X_{i,res}$ que se modela con una distribución continua uniforme, la incertidumbre es:

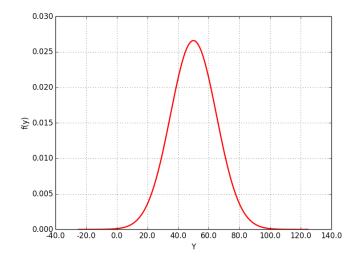
$$u(X_{i,res}) = \frac{a_+ - a_-}{\sqrt{12}} = \frac{a}{\sqrt{3}}$$

A continuación se presenta la apariencia de la distribución continua uniforme, junto con las dos maneras de definir a esta distribución de probabilidad.

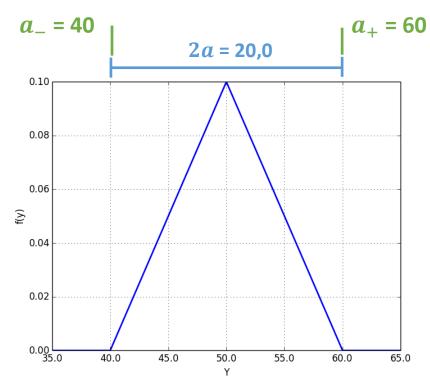


Distribución normal

Es una de las distribuciones de probabilidad más utilizadas y más estudiadas. La forma que tiene se suele comparar con una campana, y es simétrica respecto a su media. Tiene dos parámetros, llamados μ y σ^2 . La desviación estándar de esta distribución es la raíz cuadrada del parámetro σ^2 . Es muy común utilizar esta distribución para representar la incertidumbre de calibración de los instrumentos, y la incertidumbre de materiales de referencia. En estas situaciones, la incertidumbre correspondiente viene reportada en un certificado. La forma de la distribución es la siguiente:



Distribución triangular



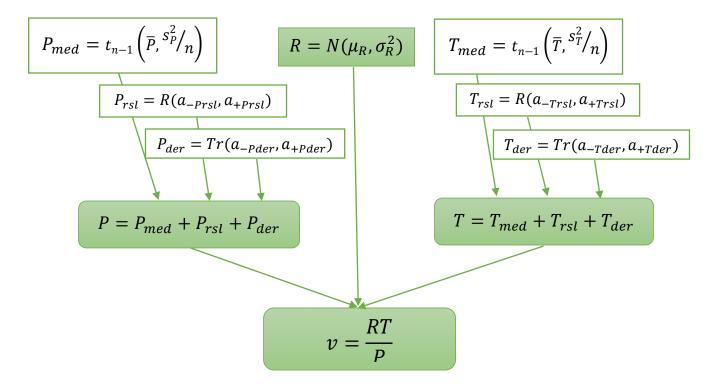
La distribución uniforme presenta una probabilidad constante dentro de su rango de valores posibles, y por fuera de dicho rango una probabilidad cero. Esto implica un cambio abrupto en la probabilidad en los límites del rango de posibles valores, lo cual a menudo no representa el comportamiento real de las magnitudes físicas. Otra opción sería considerar que la probabilidad de ocurrencia de la variable va disminuyendo a medida que se aleja de su media, hasta alcanzar el valor de cero en los extremos del rango de valores posibles. Esto da origen a la llamada distribución triangular, que en el caso de ser simétrica (que es el que consideraremos acá), se puede definir de la misma manera en que se define la continua uniforme: a través de los valores menor y mayor del rango de posibles valores, que se denotan como a_- y a_+ , o describiendo la media de la distribución y la diferencia entre el mayor valor del rango y el menor valor del rango, la cual denotaremos como 2a.

La incertidumbre de una fuente de variabilidad $X_{i,der}$ que se modele con una distribución triangular se calcula de la siguiente manera:

$$u(X_{i,der}) = \frac{a_+ - a_-}{\sqrt{24}} = \frac{a}{\sqrt{6}}$$

 Φ Continuación del ejemplo del cálculo del volumen molar (v) de una mezcla gaseosa. El siguiente paso es decidir el tipo de distribuciones de probabilidad con que se representarán las tres fuentes de variabilidad de cada una de las dos magnitudes de entrada. Para este ejemplo, se modelarán las fuentes por resolución (P_{rsl} y T_{rsl}) por medio de distribuciones uniformes (rectangulares), y las fuentes por

deriva (P_{der} y T_{der}) por medio de distribuciones triangulares. Por otra parte, los parámetros de las variables aleatorias que contienen el efecto de repetición de mediciones (P_{rep} y T_{rep}) se calculan a partir de las réplicas de las mediciones, conteniendo la información tanto del valor medio medido como de la incertidumbre de repetibilidad, y se modelan con distribuciones t con (n-1) grados de libertad. La constante de los gases se modelará con una distribución normal.

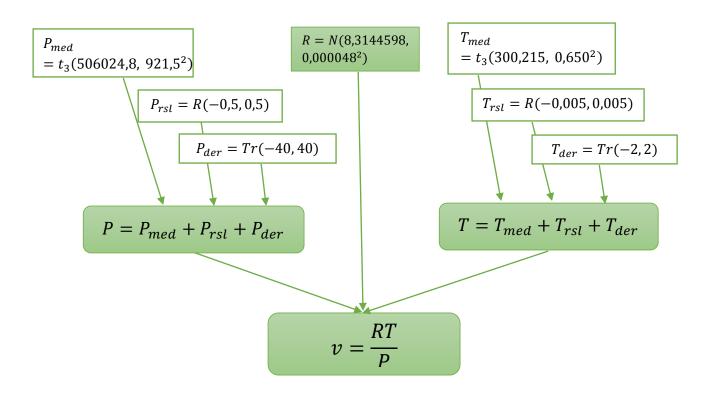


Con estas consideraciones, el diagrama de árbol del modelo de medición se amplía para incluir las fuentes de variabilidad elegidas. En el diagrama se presentan en las cajas con fondo blanco las variables aleatorias que contienen los efectos de las fuentes de incertidumbre, indicando el tipo de distribución que sigue cada una con sus respectivos parámetros. El diagrama queda con la apariencia mostrada en la anterior figura.

Habiendo decidido el tipo de distribución para cada variable aleatoria, se procede a estimar los valores de los parámetros de cada distribución. El valor medio de las fuentes de resolución y de deriva es cero, y el valor medio de las fuentes de repetibilidad es el valor medio medido para la magnitud correspondiente. Supongamos que la resolución del manómetro es de 1 Pa, y la resolución del termómetro es de 1 K. Ese valor de resolución será la longitud del rango de posibles valores en las respectivas distribuciones uniformes. Supongamos que la deriva máxima que se podría presentar en el manómetro es de 40 Pa, y que la deriva máxima del termómetro sea 2 K. En cuanto a la constante de los gases, el valor más reciente reportado por el *Committee on Data for Science and Technology* (CODATA) es 8,3144598 J/(mol*K), con una incertidumbre de 0,000048 J/(mol*K). Con estas condiciones, el cálculo de los parámetros de las distribuciones, y sus respectivas medias e incertidumbres, se resume a continuación:

| Var. Aleat. | Unidades | Tipo | Distribución | Datos | (tipo A) / P | arámetros | (tipo B) | Media | Incertidumbre |
|-------------|-----------|--------|--------------|--------|--------------|-----------|-----------|-----------|---------------|
| Pmed | Pa | Tipo A | t | 505148 | 508468 | 504187 | 506296 | 506024,8 | 921,5 |
| Prsl | Pa | Tipo B | Uniforme | a- | -0,5 | a+ | 0,5 | 0 | 0,29 |
| Pder | Pa | Tipo B | Triangular | a- | -40 | a+ | 40 | 0 | 16,3 |
| Tmed | K | Tipo A | t | 300,26 | 301,56 | 298,45 | 300,59 | 300,215 | 0,650 |
| Trsl | K | Тіро В | Uniforme | a- | -0,005 | a+ | 0,005 | 0 | 0,0029 |
| Tder | K | Тіро В | Triangular | a- | -2 | a+ | 2 | 0 | 0,816 |
| R | J/(mol*K) | Тіро В | Normal | mue | 8,3144598 | sigma^2 | 2,304E-09 | 8,3144598 | 0,000048 |

Incluyendo los valores de los parámetros de las distribuciones, el diagrama de árbol con el modelo de medición queda de la siguiente manera:



 Φ Continuación del ejemplo de la medición de metano en gas natural. Se procede ahora a asignar distribuciones de probabilidad para las magnitudes de entrada del problema de medición. A las áreas de los patrones y al área de la muestra desconocida se les representará por distribuciones t, pues se determinan a partir de repeticiones de mediciones. En cambio, las concentraciones de metano (la sustancia de interés) en los materiales de referencia provienen del certificado de los materiales (entonces, la asignación de la distribución es tipo B). Si los materiales de referencia tienen baja incertidumbre (por ejemplo, preparados gravimétricamente de acuerdo a la norma ISO 6142) y han sido

producidos por fabricantes confiables, podemos asignarles una distribución normal sin problema. En caso de que la calibración se hiciera con patrones de trabajo, o con otro tipo de materiales de referencia en la parte baja de la cadena de trazabilidad, podría considerarse modelar su variabilidad con una continua uniforme por ejemplo. Para el presente ejemplo, representaremos la concentración de los patrones con distribuciones normales, pero utilizaremos fracción molar en vez de porcentaje como unidad de concentración.

Entonces el cálculo de los parámetros de las distribuciones, y sus respectivas medias e incertidumbres, es:

| Var. Aleat. | Unidades | Tipo | Distribución | | Datos (tipo A) / Parámetros (tipo B) | | | | | | Incertidumbre |
|-------------|----------|--------|--------------|------------|--------------------------------------|------------|-------------|---------------|-----------|------------|---------------|
| Xp1 | | Tipo B | Normal | mue | 0,80807 | sigma^2 | 3,58718E-06 | | | 0,80807 | 0,0019 |
| Xp2 | | Tipo B | Normal | mue | 0,91411 | sigma^2 | 5,68182E-06 | | | 0,91411 | 0,0024 |
| Xp3 | | Tipo B | Normal | mue | 0,98183 | sigma^2 | 1,54609E-06 | | | 0,98183 | 0,0012 |
| Yp1 | μV*min | Tipo A | t | 203642,625 | 201552,422 | 201701,641 | 202428,891 | 202422,688 20 | 02517,766 | 202377,672 | 303,4489 |
| Yp2 | μV*min | Tipo A | t | 228045,484 | 226821,172 | 226893,625 | 227724,75 | 227470,984 2 | 27489,797 | 227407,635 | 193,7629 |
| Yp3 | μV*min | Tipo A | t | 244483,813 | 242990,688 | 242567,125 | 242613,75 | 243105,658 24 | 42887,236 | 243108,045 | 288,2241 |
| Y0 | μV*min | Tipo A | t | 216679,172 | 216252 | 213361,188 | 212366,953 | 213248,563 | | 214381,575 | 870,6621 |

Y actualizamos el diagrama de árbol para incluir las distribuciones de probabilidad de las magnitudes de entrada y sus parámetros:

$$X_{p1} = N(0,80807, 0,0019^{2})$$

$$Y_{p3} = t_{5}(243108,045, 288,2241^{2})$$

$$Y_{p3} = t_{5}(243108,045, 288,2241^{2})$$

$$Y_{p1} = t_{5}(202377,672, 303,4489^{2})$$

$$S_{xx} = X_{p1}^{2} + X_{p2}^{2} + X_{p3}^{2} - \frac{(X_{p1} + X_{p2} + X_{p3})^{2}}{3}$$

$$S_{xy} = X_{p1}Y_{p1} + X_{p2}Y_{p2} + X_{p3}Y_{p3} - \frac{(X_{p1} + X_{p2} + X_{p3})^{*}(Y_{p1} + Y_{p2} + Y_{p3})}{3}$$

$$\hat{\beta}_{1} = \frac{S_{xy}}{S_{xx}}$$

$$\hat{\beta}_{0} = \frac{Y_{p1} + Y_{p2} + Y_{p3}}{3} - (\hat{\beta}_{1} * \frac{X_{p1} + X_{p2} + X_{p3}}{3})$$

$$X_{0} = \frac{Y_{0} - \hat{\beta}_{0}}{\hat{\beta}_{1}}$$

1.3.6. Cálculo del resultado de la medición

Una vez se tiene totalmente definido el modelo de medición que se usará, incluyendo las fuentes de variabilidad consideradas, y todos los valores necesarios (tanto los provenientes de mediciones como aquellos de otras fuentes de información), se utiliza el modelo de medición para determinar el valor que se reporta del mensurando, esto es, el resultado de la medición.

Esta etapa se desarrolla de manera diferente dependiendo del método de estimación de incertidumbre que se esté utilizando. En el método GUM se hace el cálculo en la misma forma en que se haría si no se estuviera estimando incertidumbre: reemplazando los valores promedio medidos de las magnitudes de entrada en el modelo de medición. La simulación Monte Carlo utiliza un enfoque diferente. La explicación detallada de esta etapa se hará en los capítulos correspondientes a cada método en el presente texto.

1.3.7. Estimación de la incertidumbre

Al igual que con el resultado de medición, la estimación de la incertidumbre difiere dependiendo del método elegido. El método GUM basa el cálculo en ciertas aproximaciones que conducen a una ecuación particular. El método Monte Carlo utiliza la misma simulación para determinar tanto el resultado de la medición como la incertidumbre, así que para este método las dos últimas etapas están fusionadas.

En esta etapa del proceso, se presenta la opción de reportar la incertidumbre como incertidumbre estándar o como incertidumbre expandida. Los dos métodos también difieren un poco en la manera en que calculan la incertidumbre expandida y su respectivo factor de cobertura; los detalles se examinarán en los capítulos correspondientes a cada técnica.

2

Estimación de incertidumbre usando el método GUM

Contenido del capítulo

- 2.1. INTRODUCCIÓN
- 2.2. FUNDAMENTOS Y VALIDEZ
- 2.3. CÁLCULO DEL RESULTADO DE LA MEDICIÓN
- 2.4. ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE COMBINADA
 - 2.4.1. Sin correlación ni términos de orden superior
 - 2.4.2. Con términos de orden superior
 - 2.4.3. Con correlación
 - 2.4.4. Aproximación numérica de los coeficientes de sensibilidad
 - 2.4.5. Presupuesto de incertidumbre
- 2.5. GRADOS DE LIBERTAD EFECTIVOS, FACTOR DE COBERTURA E INCERTIDUMBRE EXPANDIDA

Objetivos de aprendizaje

- Conocer los fundamentos sobre los cuales está basado el método GUM para estimar la incertidumbre.
- Entender las condiciones requeridas para que el método GUM sea aplicable para la estimación de incertidumbre de la medición.
- Dominar el cálculo de los coeficientes de sensibilidad del mensurando respecto a cada magnitud de entrada.
- Calcular la incertidumbre combinada del mensurando usando el método GUM.
- Determinar los grados de libertad efectivos usando la fórmula de Welch-Satterthwaite y el factor de cobertura correspondiente, y hallar la incertidumbre expandida.

2.1. INTRODUCCIÓN

El método GUM es una de las dos técnicas ampliamente aceptadas para estimar la incertidumbre de las mediciones. Recordemos que el proceso de estimación de incertidumbre tiene las mismas etapas para ambas técnicas, y que los cinco primeros pasos son idénticos para los dos métodos. Como referencia, a continuación se presenta nuevamente el proceso:

- 1) Definición del mensurando
- 2) Determinación de magnitudes de entrada y fuentes de variabilidad
- 3) Creación del modelo matemático
- 4) Medición
- 5) Cuantificación de las fuentes de variabilidad
- 6) Cálculo del resultado de medición

7) Estimación de la incertidumbre

De modo que en este capítulo se tratará con las dos últimas etapas del proceso cuando se ha elegido el método GUM como técnica de estimación de la incertidumbre de la medición. En la siguiente sección (2. Fundamentos y validez) se explicará la aproximación en que se basa el método y se hablará acerca del rango de validez del mismo. Las posteriores secciones tratan con la aplicación del método: cómo se calcula el resultado de medición cuando se usa el método GUM (3. Cálculo del resultado de medición), cómo se estima la incertidumbre estándar dependiendo de qué tanto se simplifique el problema (4. Estimación de la incertidumbre combinada), y por último cómo se calcula la incertidumbre expandida y los parámetros intermedios necesarios: grados de libertad efectivos y factor de cobertura (5. Grados de libertad efectivos, factor de cobertura e incertidumbre expandida).

2.2. FUNDAMENTOS Y VALIDEZ

Como ya se ha mencionado, las variables aleatorias son la herramienta matemática preferida por el ser humano para tratar con muchos problemas de alta complejidad, y el máximo de información que se puede conseguir de ellas queda reflejada en su distribución de probabilidad. Conocer la distribución de probabilidad implica lograr describirla por medio de una función matemática, para poder calcular las probabilidades de la variable aleatoria al integrar dicha función. A través de la historia se ha logrado definir muchas distribuciones de probabilidad que resultan útiles para representar diferentes problemas reales. Sin embargo, el problema de averiguar qué distribución de probabilidad resulta cuando se combinan matemáticamente distintas variables aleatorias es bastante complejo; ni siquiera el caso de que todas las variables posean la misma distribución de probabilidad garantiza en general que la distribución resultante sea del mismo tipo. Por ejemplo, si tenemos cuatro variables continuas uniformes que se requieren combinar en una ecuación para calcular una quinta, esta última no necesariamente va a seguir una distribución continua uniforme (y de hecho, lo más probable es que no siga una continua uniforme).

 \oplus Imaginemos que tenemos cinco variables aleatorias diferentes: X_1 , X_2 , X_3 , X_4 y X_5 . Las primeras tres variables tienen una distribución de probabilidad normal, la distribución de la cuarta variable es una continua uniforme y la de la quinta es una triangular. Supongamos que a partir de estas cinco variables se calculan otras tres variables Y_1 , Y_2 y Y_3 , de acuerdo a las siguientes expresiones:

$$Y_1 = a_1 X_1 + a_2 X_2 + a_3 X_3$$

$$Y_2 = b_1 X_3 + b_2 X_4 + b_3 X_5$$

$$Y_3 = \frac{c_1 X_2 + c_2 X_3 X_4}{c_3 X_5}$$

A partir de la información del tipo de distribución y los parámetros de las cinco variables X_i , es sencillo averiguar la distribución y los parámetros de la variable Y_1 , pero no los de las variables Y_2 y Y_3 .

El caso de Y_1 consiste en una combinación lineal de variables normales. Para esta situación, existe un teorema bien establecido que soporta la llamada "propiedad reproductiva de la normal", que demuestra que al combinar linealmente variables normales el resultado también será normal, y la media y la varianza del resultado pueden calcularse fácilmente.

Respecto a Y_2 , aunque también es una combinación lineal de variables aleatorias, como en este caso las variables independientes tienen diferentes distribuciones de probabilidad no existe un resultado teórico sencillo que permita conocer el tipo de distribución de probabilidad de Y_2 .

 Y_3 es el caso más complicado: no sólo no es una combinación lineal de variables aleatorias, sino que además las variables independientes tienen diferentes distribuciones de probabilidad, y existe un

efecto conjunto de dos de las variables (X_3 y X_4). Es decir, el efecto de dos de las variables independientes está **correlacionado**. No hay manera sencilla de predecir la distribución de Y_3 .

Debido a lo anterior, el problema de encontrar una representación adecuada de la distribución de probabilidad que sigue el mensurando es bastante complicado. Recordemos que la incertidumbre estándar de la medición sería la desviación estándar de la distribución del mensurando, y dado que la teoría estadística no permite determinar dicha distribución de probabilidad, se requieren maneras de simplificar (método GUM) o simular (método Monte Carlo) ese problema.

El método GUM se basa en la representación del modelo de medición por medio de una serie de Taylor. La serie de Taylor es una manera de representar funciones continuas por medio de una suma (infinita) de potencias enteras de polinomios, y cuando se toman sólo algunos términos de la suma se obtiene una expresión que sirve para aproximar a la función. La expansión de Taylor se crea alrededor de un conjunto de valores particulares de las variables independientes, y si se usa como aproximación tomando sólo algunos de los términos de la serie, dicha aproximación funciona bien en cercanías del punto alrededor del cual se expandió la serie. La GUM plantea tres fórmulas diferentes, con distinto número de términos eliminados de la serie infinita, que por consiguiente representan diferentes niveles de simplificación.

El método GUM también utiliza otra aproximación en la deducción de sus fórmulas, y consiste en hacer uso del teorema del límite central. Este teorema establece que una combinación lineal de variables no normales será aproximadamente normal, siempre y cuando todas las variables sean independientes y sus varianzas (por consiguiente, también sus desviaciones estándar) sean de magnitud similar. Este resultado es fundamental en la justificación de las ecuaciones del método GUM.

Teniendo en cuenta lo anterior, el método GUM funciona muy bien en problemas de medición sencillos, y en aquellos en los cuales la linealización es una buena alternativa de representación del modelo y no hay fuentes de variabilidad con distribuciones diferentes a la normal que dominen el aporte a la incertidumbre total del mensurando. El método GUM puede manejar los casos en que las variables están correlacionadas, pero a costo de una complejidad bastante más alta en los cálculos y, en muchos casos, en la necesidad de mayor cantidad de mediciones de las magnitudes de entrada. También es importante tener en cuenta que el método GUM requiere el cálculo de algunas derivadas parciales, que pueden ser complicadas en modelos de medición complejos o con múltiples ecuaciones.

2.3. CÁLCULO DEL RESULTADO DE LA MEDICIÓN

El sexto paso del proceso de estimación de incertidumbre es calcular el resultado de la medición. Con cualquiera de los dos métodos de estimación de incertidumbre, este paso se basa en el modelo de medición definido; después de todo, dicho modelo se creó específicamente para representar al mensurando. Sin embargo, la manera en que se utiliza el modelo de medición para determinar el resultado de la medición difiere entre ambos métodos.

En el caso del método GUM, la determinación del resultado consiste en evaluar el modelo de medición en los valores estimados de las magnitudes de entrada. Recordemos la expresión general del modelo de medición:

$$Y = f(X_1, X_2, \dots, X_N)$$

Hay dos maneras de satisfacer la evaluación del resultado para el método GUM, tal y como se describió en el párrafo anterior:

PRIMERA MANERA

La primera manera de obtener el resultado consiste en reemplazar en el modelo de medición los valores promedio (las medias muestrales) de cada una de las magnitudes de entrada medidas experimentalmente, así como usar los valores promedio declarados de las magnitudes cuyo valor se toma de fuentes externas, y calcular el mensurando con el modelo (ecuación). De esta manera, el resultado de la medición (que denotaremos como y, en minúscula) se obtendría al sustituir los valores estimados $\overline{x_1}, \overline{x_2}, \dots, \overline{x_N}$ (de nuevo, en minúscula, porque son valores particulares de las respectivas variables aleatorias) en el modelo de medición, de la siguiente manera:

$$y = f(\overline{x_1}, \overline{x_2}, \dots, \overline{x_N})$$

Donde las $\overline{x_i}$ que se estiman a partir de datos experimentales se han calculado con la fórmula $\overline{x_i} = \frac{\sum_{k=1}^n x_{i,k}}{n}$, siendo $x_{i,k}$ el valor experimental de la magnitud de entrada i en la k-ésima réplica.

SEGUNDA MANERA

La segunda manera de cumplir con la evaluación del resultado de medición para el método GUM consiste en, para cada medición realizada (cada réplica), evaluar el resultado de medición usando el modelo de medición, y finalmente promediar los resultados de medición para obtener la respuesta. De esta manera, el resultado de la medición y será el promedio de los resultados de medición de cada réplica $y_1, y_2, ..., y_n$, que se calculan reemplazando en la ecuación los resultados individuales obtenidos para cada magnitud de entrada en cada réplica:

$$y_{1} = f(x_{1,1}, x_{2,1}, ..., x_{N,1})$$

$$y_{2} = f(x_{1,2}, x_{2,2}, ..., x_{N,2})$$

$$\vdots$$

$$y_{n} = f(x_{1,n}, x_{2,n}, ..., x_{N,n})$$

$$y = \frac{\sum_{k=1}^{n} y_{k}}{n}$$

Entre las dos maneras mencionadas de evaluar el resultado de la medición, la primera es la más usada. Las dos maneras de evaluar el resultado de medición arrojan resultados idénticos si el modelo de medición $f(X_1, X_2, ..., X_N)$ es una función lineal de las magnitudes de entrada. Pero si el modelo de medición no es lineal ambos métodos arrojan resultados diferentes, y la manera más correcta es la segunda. En cualquier caso, la diferencia en el valor dado por ambas maneras es, para la mayoría de los casos prácticos en los que es válido aplicar GUM, lo suficientemente pequeña como para que se pueda usar cualquiera de las dos maneras sin problema. Además, cualquiera de las dos maneras de hacer el cálculo se considera válida; sólo en las aplicaciones metrológicas más exigentes es importante evaluar la diferencia que puede presentarse.

Nos resta determinar con cuántas cifras significativas debe reportarse el resultado de medición. Esta cantidad de cifras depende de la incertidumbre estimada del resultado de medición; teniendo en cuenta que la incertidumbre representa duda sobre el valor, no tiene sentido conservar muchas cifras después de las primeras que ya son dudosas.

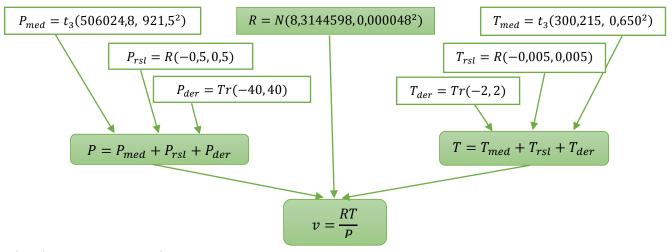
♦ Si en una medición de volumen de líquido calculáramos 50,231 litros, y la estimación de la incertidumbre arrojara una incertidumbre expandida (99%) de 1,1 litro, no sería relevante reportar los mililitros de la medición. No resulta coherente escribir 50,231 L, pues la incertidumbre indica que el resultado está en cualquier valor entre 49,1 L y 51,3 L con un 99% de confianza. Lo correcto sería, entonces, reportar el resultado como "50,2 L, con una incertidumbre expandida (99%) de 1,1 L".

La GUM indica que se deben conservar una o dos cifras significativas de la incertidumbre, y ajustar de manera acorde el resultado de la medición. Debido a que cuando la primera cifra significativa es pequeña (1 o 2) el aporte de la siguiente cifra significativa es relativamente importante, es recomendable por generalidad reportar siempre dos cifras significativas de la incertidumbre, y para el resultado de la medición anotar cifras significativas hasta el orden de magnitud más bajo de la incertidumbre estimada.

♦ En la siguiente tabla se muestran algunos ejemplos del correcto reporte del resultado de la medición y su incertidumbre. Las primeras dos columnas presentan valores del mensurando y la incertidumbre estimada, y la tercera cómo queda presentado el resultado de medición conservando dos cifras significativas en la incertidumbre. Vale la pena notar que como esta regla se aplica sin importar si la incertidumbre es estándar o expandida, el número de cifras significativas del resultado de medición puede cambiar dependiendo de la forma en que se reporte la incertidumbre (pues la incertidumbre expandida es más grande que la estándar):

| Resultado de medición calculado | Incertidumbre | Reporte del resultado de medición y su incertidumbre |
|---------------------------------------|---|--|
| <i>y</i> = 10,057 62 Ω | $u_{C}(y) = 0.028 \Omega$ | y = 10,058 Ω con una incertidumbre estándar $u_{\rm C}(y)$ = 0,028 Ω |
| <i>m</i> = 100,201 478 8 g | $u_{C}(m)$ = 0,35 mg | m = 100,201 48 g con una incertidumbre estándar $u_{\mathcal{C}}(m)$ = 0,000 35 g |
| <i>m</i> = 5 324,23 g | $u_C(m) = 0.18 \text{ kg}$ | m = 5,32 kg con una incertidumbre estándar $u_{\mathcal{C}}(m)$ = 0,18 kg |
| <i>l</i> = 235 542,245 892 m | U(l) = 546,98 m, cobertura = 95 %, factor de cobertura = 1,96 | l = 235,54 km con una incertidumbre expandida $U(l)$ = 0,56 km, con un factor de cobertura k = 1,96 que define un intervalo de cobertura de 95 %, basado en una distribución normal estándar |
| A = 0,001 548 695 m ² | $u_C(A) = 1,289 \text{ mm}^2$ | A = 1 548,7 mm 2 con una incertidumbre estándar $u_{\rm C}(A)$ = 1,3 mm 2 |

♦ Vamos a continuar con el ejemplo de la determinación del volumen molar de una mezcla gaseosa para mostrar cómo se calcula el resultado de medición con cada una de las dos maneras mencionadas. Recordemos el modelo de medición resultante:



Y los datos experimentales:

| Sustancia bajo prueba | Répli | ica 1 | Répli | ica 2 | Répli | ica 3 | Réplica 4 | | |
|-----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-----------|--------|--|
| | P [Pa] | T [K] | P [Pa] | T [K] | P [Pa] | T [K] | P [Pa] | T [K] | |
| Mezcla 1 | 505148 | 300,26 | 508468 | 301,56 | 504187 | 298,45 | 506296 | 300,59 | |

PRIMERA MANERA

En este caso, se evalúa el modelo de medición en los valores estimados de las magnitudes de entrada. Es decir, evaluamos el volumen molar v en los valores estimados de R, T y P. Como valor estimado de R tomamos en este caso el valor recomendado por CODATA, mientras que como valores estimados de las otras dos variables se toman los promedios de los valores medidos de cada una de ellas (estos cálculos ya se hicieron previamente, cuando se determinaron los parámetros de las distribuciones de las fuentes de variabilidad, pero los repetiremos aquí):

$$\bar{P} = \frac{505148 + 508468 + 504187 + 506296}{4} = 506024,8$$

$$\bar{T} = \frac{300,26 + 301,56 + 298,45 + 300,59}{4} = 300,215$$

Y evaluamos el modelo de medición en esos valores estimados:

$$v = \frac{\overline{R}\overline{T}}{\overline{P}} = \frac{8,3144598 * 300,215}{506024,8} = 0,0049328132 \frac{m^3}{mol}$$

De modo que el resultado de la medición sería 0,0049328132 m³*mol⁻¹. El número de cifras significativas con que se reporta este resultado depende de la incertidumbre estimada de la medición, de modo que por ahora dejaremos el número así pero luego lo reportaremos de manera adecuada.

SEGUNDA MANERA

Para determinar el resultado con la segunda manera mencionada, se calcula el volumen molar para cada réplica independientemente (se aplica el modelo de medición a cada réplica), y luego se promedian los volúmenes molares obtenidos. El valor de R es igual en todos los casos, porque el valor de esta magnitud de entrada no se midió experimentalmente, sino que se toma de una fuente externa, y por eso no le asignamos subíndice de réplica en las ecuaciones que se muestran:

$$v_1 = \frac{RT_1}{P_1} = \frac{8,3144598 * 300,26}{505148} = 0,0049421154$$

$$v_2 = \frac{RT_2}{P_2} = \frac{8,3144598 * 301,56}{508468} = 0,0049311038$$

$$v_3 = \frac{RT_3}{P_3} = \frac{8,3144598 * 298,45}{504187} = 0,0049216868$$

$$v_4 = \frac{RT_4}{P_4} = \frac{8,3144598 * 300,59}{506296} = 0,0049363287$$

Y para finalizar, se halla el promedio de estos volúmenes molares de cada réplica, con lo cual ya se obtiene el resultado de la medición:

$$v = \frac{0,0049421154 + 0,0049311038 + 0,0049216868 + 0,0049363287}{4}$$
$$= 0,0049328087 \frac{m^3}{mol}$$

Y el resultado de la medición sería 0,0049328087 m³*mol⁻¹, quedando pendiente reportar adecuadamente el resultado dependiendo de la incertidumbre que se estime para este resultado.

Vale la pena notar la diferencia presentada entre los resultados de medición calculados por las dos maneras mencionadas: con la primera manera obtuvimos 0,0049328132, mientras que con la segunda manera el resultado fue 0,0049328087. Aunque el modelo de medición de este ejemplo es bastante sencillo, existe diferencia entre los resultados de medición calculados debido a que es un modelo no lineal. Y según lo establecimos antes, el resultado preferible sería el obtenido por el segundo método.

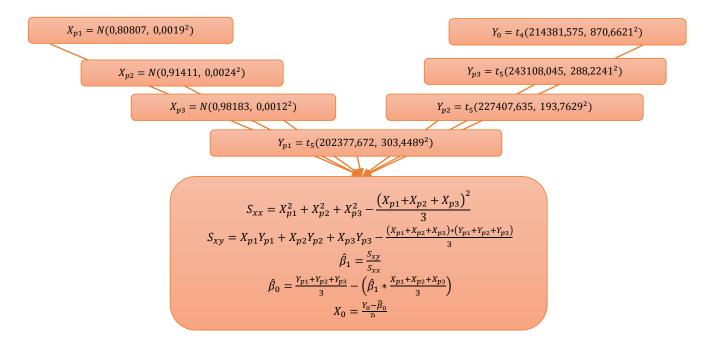
En este ejemplo la diferencia es bastante pequeña, y puede ser incluso inferior a la incertidumbre misma que tiene el resultado, en cuyo caso esa diferencia de cálculo es totalmente despreciable, y cualquiera de los dos métodos es válido para obtener el resultado de la medición. Para averiguar si la diferencia entre los resultados calculados por las dos maneras es más pequeña que la incertidumbre, hay que estimar primero la incertidumbre, y por consiguiente más adelante averiguaremos si este era el caso en el ejemplo.

En cualquier caso, para la aplicación normal de la GUM, se acepta cualquiera de las dos maneras de calcular el resultado de la medición.

◆ Continuación del ejemplo de medición de metano en gas natural. Recordemos el resumen de los datos:

| Var. Aleat. | Unidades | Tipo | Distribución | | Dato | Media | Incertidumbre | | | | |
|-------------|----------|--------|--------------|------------|------------|------------|---------------|------------|------------|------------|----------|
| Xp1 | | Tipo B | Normal | mue | 0,80807 | sigma^2 | 3,58718E-06 | | | 0,80807 | 0,0019 |
| Xp2 | | Tipo B | Normal | mue | 0,91411 | sigma^2 | 5,68182E-06 | | | 0,91411 | 0,0024 |
| Xp3 | | Tipo B | Normal | mue | 0,98183 | sigma^2 | 1,54609E-06 | | | 0,98183 | 0,0012 |
| Yp1 | μV*min | Tipo A | t | 203642,625 | 201552,422 | 201701,641 | 202428,891 | 202422,688 | 202517,766 | 202377,672 | 303,4489 |
| Yp2 | μV*min | Tipo A | t | 228045,484 | 226821,172 | 226893,625 | 227724,75 | 227470,984 | 227489,797 | 227407,635 | 193,7629 |
| Yp3 | μV*min | Tipo A | t | 244483,813 | 242990,688 | 242567,125 | 242613,75 | 243105,658 | 242887,236 | 243108,045 | 288,2241 |
| Y0 | μV*min | Tipo A | t | 216679,172 | 216252 | 213361,188 | 212366,953 | 213248,563 | | 214381,575 | 870,6621 |

Y el modelo de medición:



Ahora calcularemos la composición de metano en la muestra de gas natural de las dos maneras posibles.

PRIMERA MANERA

Consiste en evaluar el modelo de medición en los valores estimados de las magnitudes de entrada, lo que en este caso significa reemplazar las medias (promedios) de las distribuciones de probabilidad asignadas a cada magnitud de entrada en las ecuaciones del modelo de medición. Entonces tenemos los siguientes cálculos:

$$S_{xx} = (0,80807)^{2} + (0,91411)^{2} + (0,98183)^{2} - \frac{(0,80807 + 0,91411 + 0,98183)^{2}}{3} = 0,015341$$

$$S_{xy} = (0,80807 * 202377,672) + (0,91411 * 227407,635) + (0,98183 * 243108,045)$$

$$- \frac{(0,80807 + 0,91411 + 0,98183) * (202377,672 + 227407,635 + 243108,045)}{3}$$

$$= 3598,23954$$

$$\hat{\beta}_{1} = \frac{3598,23954}{0,015341} = 234550,4311$$

$$\hat{\beta}_{0} = \frac{202377,672 + 227407,635 + 243108,045}{3}$$

$$- \left(234550,4311 * \frac{0,80807 + 0,91411 + 0,98183}{3}\right) = 12888,8804$$

$$X_0 = \frac{214381,575 - 12888,8804}{234550,4311} = 0,85905915$$

De esta manera, el resultado de la medición (la fracción molar de metano en la muestra de gas natural) es 0,85905915. Cuando hayamos hecho la estimación de la incertidumbre, decidiremos el número de cifras que son significativas de ese resultado.

SEGUNDA MANERA

En el presente ejemplo, las magnitudes de entrada relacionadas con los materiales de referencia $(X_{p1}, X_{p2}, X_{p3}, Y_{p1}, Y_{p2} \text{ y } Y_{p3})$ no se miden en cada réplica de la muestra de gas natural. Los valores de las composiciones en los patrones se toman del certificado, y las áreas de los patrones sí se han medido, pero no hacen parte del mismo proceso de medición. De esta manera, los parámetros del modelo de medición se calculan igual que se hizo según la primera manera:

$$S_{xx} = (0,80807)^2 + (0,91411)^2 + (0,98183)^2 - \frac{(0,80807 + 0,91411 + 0,98183)^2}{3} = 0,015341$$

$$S_{xy} = (0,80807 * 202377,672) + (0,91411 * 227407,635) + (0,98183 * 243108,045)$$

$$-\frac{(0,80807 + 0,91411 + 0,98183) * (202377,672 + 227407,635 + 243108,045)}{3} = 3598,23954$$

$$\hat{\beta}_1 = \frac{3598,23954}{0,015341} = 234550,4311$$

$$\hat{\beta}_0 = \frac{202377,672 + 227407,635 + 243108,045}{3} - \left(234550,4311 * \frac{0,80807 + 0,91411 + 0,98183}{3}\right) = 12888,8804$$

Y la diferencia en la secuencia de cálculo radica en que ahora se le aplica el modelo de medición independientemente a cada una de las áreas de la muestra, y luego se promedian las respectivas concentraciones calculadas:

$$X_{0,1} = \frac{216679,172 - 12888,8804}{234550,4311} = 0,8688549$$

$$X_{0,2} = \frac{216252,00 - 12888,8804}{234550,4311} = 0,86703366$$

$$X_{0,3} = \frac{213361,188 - 12888,8804}{234550,4311} = 0,85470876$$

$$X_{0,4} = \frac{212366,953 - 12888,8804}{234550,4311} = 0,85046986$$

$$X_{0,5} = \frac{213248,563 - 12888,8804}{234550,4311} = 0,85422858$$

Y se halla el promedio de las fracciones molares de metano que corresponderían a cada réplica:

$$X_0 = \frac{0,8688549 + 0,86703366 + 0,85470876 + 0,85046986 + 0,85422858}{5} = 0,85905915$$

Y el resultado de la medición es, en este caso, idéntico al obtenido usando la primera manera.

En este ejemplo, a diferencia del de la medición de volumen molar de una mezcla gaseosa, el resultado de medición da igual sin importar cuál de las dos maneras se use. Esto se debe a que el modelo de medición en este caso es lineal, situación en la que (como se mencionó previamente) las dos maneras de calcular el resultado de medición en el método GUM arrojan el mismo valor.

2.4. ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE COMBINADA

Como se explicó anteriormente, el método GUM confía en la simplificación del modelo de medición por medio de una serie de Taylor y en el teorema del límite central para ofrecer una ecuación que permite estimar la desviación estándar del mensurando (es decir, su incertidumbre estándar o combinada) a partir de las incertidumbres de las magnitudes de entrada. Dependiendo del nivel de simplificación aplicado al problema, la ecuación del método GUM difiere en el número de términos necesarios. De esta manera, en el presente texto presentaremos tres variantes posibles del método GUM, con la advertencia de que la versión más utilizada es la primera que veremos, la cual es la más sencilla.

2.4.1. Sin correlación ni términos de orden superior

Cuando se representa el modelo de medición por medio de una serie de Taylor truncada en los términos de primer orden, se dice que se ha hecho una linealización del modelo. Si adicionalmente todas las magnitudes de entrada son independientes, varios de los términos de la linealización se hacen cero. Bajo estas condiciones, la incertidumbre estándar o combinada $u_{\mathcal{C}}(y)$ del mensurando Y se estima a partir de las incertidumbres $u(x_i)$ de las magnitudes de entrada X_i y del modelo de medición $f(X_1, X_2, ..., X_N)$ con la siguiente expresión:

$$u_C(y) = \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial x_1}\right)^2 u^2(x_1) + \left(\frac{\partial f}{\partial x_2}\right)^2 u^2(x_2) + \dots + \left(\frac{\partial f}{\partial x_N}\right)^2 u^2(x_N)}$$

O, escribiéndola de manera más compacta:

$$u_{C}(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^{N} \left(\frac{\partial f}{\partial x_{i}}\right)^{2} u^{2}(x_{i})}$$

A las derivadas parciales del modelo de medición respecto a cada magnitud de entrada se les conoce como "coeficientes de sensibilidad", debido a que representan la tasa de cambio del mensurando respecto a un cambio unitario en la magnitud de entrada. Esas derivadas parciales pueden calcularse analíticamente o numéricamente. En el primer caso, es necesario realizar la diferenciación simbólica, y posteriormente evaluar las derivadas parciales en los valores estimados de las magnitudes de entrada. Esta alternativa puede ser problemática con modelos de medición de alta complejidad; en estas situaciones la aproximación numérica es recomendable. En la sección 4.4 se tratará con la manera de realizar la diferenciación numérica.

Esta primera versión del método GUM es la forma más utilizada del método, por su sencillez. También es la expresión de elección para cuantificar la incertidumbre de una magnitud de entrada a partir de sus fuentes de variabilidad. Recordemos que establecimos previamente que consideraremos válido representar cada magnitud de entrada X_i respecto a sus m fuentes de variabilidad $X_{i,1}$, $X_{i,2}$, ..., $X_{i,m}$ con la siguiente ecuación:

$$X_i = \sum_{j=1}^m X_{i,j}$$

Por consiguiente, se requiere combinar las incertidumbre incluidas en las m fuentes de variabilidad para poder determinar la incertidumbre de la magnitud de entrada $u(x_i)$ (que es la que se usa en la ecuación de la GUM). Si le aplicamos el método GUM a la ecuación de la magnitud de entrada, vemos que todas las derivadas parciales valen 1 (porque el modelo es simplemente una suma de las fuentes de variabilidad), y entonces la incertidumbre de la magnitud de entrada se calcula de la siguiente manera:

$$u(x_i) = \sqrt{u^2(x_{i,1}) + u^2(x_{i,2}) + \dots + u^2(x_{i,m})} = \sqrt{\sum_{j=1}^m u^2(x_{i,j})}$$

Donde $u(x_{i,j})$ es la incertidumbre correspondiente a la j-ésima fuente de variabilidad de la magnitud de entrada x_i .

◆ Estimaremos ahora la incertidumbre con la ecuación GUM más sencilla para el ejemplo de la medición del volumen molar de la mezcla de gases. Comenzaremos por hallar la incertidumbre de las magnitudes de entrada. Recordemos la tabla con la información de las incertidumbres:

| Var. Aleat. | Unidades | Tipo | Distribución | Datos | (tipo A) / P | Media | Incertidumbre | | |
|-------------|-----------|--------|--------------|--------|--------------|---------|---------------|-----------|----------|
| Pmed | Pa | Tipo A | t | 505148 | 508468 | 504187 | 506296 | 506024,8 | 921,5 |
| Prsl | Pa | Тіро В | Uniforme | a- | -0,5 | a+ | 0,5 | 0 | 0,29 |
| Pder | Pa | Тіро В | Triangular | a- | -40 | a+ | 40 | 0 | 16,3 |
| Tmed | K | Tipo A | t | 300,26 | 301,56 | 298,45 | 300,59 | 300,215 | 0,650 |
| Trsl | K | Tipo B | Uniforme | a- | -0,005 | a+ | 0,005 | 0 | 0,0029 |
| Tder | K | Тіро В | Triangular | a- | -2 | a+ | 2 | 0 | 0,816 |
| R | J/(mol*K) | Тіро В | Normal | mue | 8,3144598 | sigma^2 | 2,304E-09 | 8,3144598 | 0,000048 |

Y los modelos de las magnitudes de entrada:

$$P = P_{med} + P_{rsl} + P_{der}$$

$$T = T_{med} + T_{rsl} + T_{der}$$

De la tabla, es evidente que la incertidumbre u(R) de la constante de los gases R ya se conoce. Procedemos entonces a calcular las incertidumbres u(P) y u(T) de las magnitudes de entrada P y T, respectivamente:

$$u(P) = \sqrt{u^2(P_{med}) + u^2(P_{rsl}) + u^2(P_{der})} = \sqrt{(921.5)^2 + (0.29)^2 + (16.3)^2} = 921.605$$
$$u(T) = \sqrt{u^2(T_{med}) + u^2(T_{rsl}) + u^2(T_{der})} = \sqrt{(0.650)^2 + (0.0029)^2 + (0.816)^2} = 1.0435$$

Teniendo ya las incertidumbres de todas las magnitudes de entrada, se requiere ahora determinar las fórmulas de los coeficientes de sensibilidad, y luego evaluarlas en los valores estimados de las magnitudes de entrada. Primero se deriva simbólicamente el modelo respecto a cada magnitud de

entrada:

$$\frac{\partial f}{\partial P} = \frac{\partial \left(\frac{RT}{P}\right)}{\partial P} = -\frac{RT}{P^2}$$

$$\frac{\partial f}{\partial T} = \frac{\partial \left(\frac{RT}{P}\right)}{\partial T} = \frac{R}{P}$$

$$\frac{\partial f}{\partial R} = \frac{\partial \left(\frac{RT}{P}\right)}{\partial R} = \frac{T}{P}$$

Y ahora, evaluamos cada uno de los coeficientes de sensibilidad en los valores estimados de las magnitudes de entrada:

$$\frac{\partial f}{\partial P} = -\frac{RT}{P^2} = -\frac{8,3144598 * 300,215}{506024,8^2} = -0,00000000974817 = -9,74817 * 10^{-9}$$

$$\frac{\partial f}{\partial T} = \frac{R}{P} = \frac{8,3144598}{506024,8} = 0,0000164309$$

$$\frac{\partial f}{\partial R} = \frac{T}{P} = \frac{300,215}{506024,8} = 0,000593281$$

Y ahora, ya tenemos todos los valores necesarios para estimar la incertidumbre, y solo nos falta sustituir en la ecuación GUM:

$$u_{C}(v) = \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial P}\right)^{2} u^{2}(P) + \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)^{2} u^{2}(T) + \left(\frac{\partial f}{\partial R}\right)^{2} u^{2}(R)}$$

$$u_{C}(v)$$

$$= \sqrt{((-9.74817 * 10^{-9})^{2} * 921,605^{2}) + ((1.64309 * 10^{-5})^{2} * 1.043511^{2}) + (0.000593281^{2} * 0.000048^{2})}$$

$$u_C(v) = 0.0000193570$$

Teniendo en cuenta que la incertidumbre es la duda que se tiene sobre el resultado de medición, la guía GUM establece que se debe reportar sólo con una o dos cifras significativas. Como hay casos en los que vale la pena usar dos cifras (en particular, cuando la primera es un 1), usaremos en este material siempre dos cifras significativas para reportar la incertidumbre. Entonces la respuesta sería:

$$u_c(v) = 0.000019$$

Y se debe ajustar el resultado de la medición para que las últimas cifras significativas reportadas en el resultado correspondan a la posición de las cifras de la incertidumbre, porque no tiene mucho sentido reportar más cifras significativas sabiendo que las superiores no son totalmente confiables. De esta forma, el resultado de medición de este ejemplo se reportaría así:

$$v = 0.004933 \frac{m^3}{mol}$$
 con incertidumbre $u_C(v) = 0.000019 \frac{m^3}{mol}$

De esta manera, el valor del resultado es coherente con su incertidumbre estimada: ya que hay dudas acerca de los verdaderos números que van en la quinta y sexta cifra decimal (lo muestra la incertidumbre), el resultado de la medición se reporta hasta la sexta cifra decimal. Vemos también que el resultado, reportado de esta manera, es idéntico independientemente de si el resultado se obtuvo aplicando el modelo de medición a los valores estimados de las magnitudes de entrada (primera manera) o si se obtuvo promediando los valores de la variable de salida obtenidos al aplicar el modelo de medición a cada réplica (segunda manera), pues ambos tienen idénticos valores en las cifras significativas conservadas.

 → Ahora veremos la estimación de incertidumbre con la ecuación GUM más sencilla para el ejemplo de la medición de la concentración de metano en gas natural por cromatografía de gases.

En este ejemplo, no requerimos hacer combinación de fuentes de variabilidad para hallar las incertidumbres de las magnitudes de entrada. De hecho, los cálculos que hemos hecho hasta ahora ya nos dan la incertidumbre para cada magnitud de entrada. Recordemos la tabla de resumen que ya construimos, donde se encuentra toda esa información:

| Var. Aleat. | Unidades | Tipo | Distribución | | Dato | Media | Incertidumbre | | | | |
|-------------|----------|--------|--------------|------------|------------|------------|---------------|------------|------------|------------|----------|
| Xp1 | | Tipo B | Normal | mue | 0,80807 | sigma^2 | 3,58718E-06 | | | 0,80807 | 0,0019 |
| Xp2 | | Tipo B | Normal | mue | 0,91411 | sigma^2 | 5,68182E-06 | | | 0,91411 | 0,0024 |
| Xp3 | | Tipo B | Normal | mue | 0,98183 | sigma^2 | 1,54609E-06 | | | 0,98183 | 0,0012 |
| Yp1 | μV*min | Tipo A | t | 203642,625 | 201552,422 | 201701,641 | 202428,891 | 202422,688 | 202517,766 | 202377,672 | 303,4489 |
| Yp2 | μV*min | Tipo A | t | 228045,484 | 226821,172 | 226893,625 | 227724,75 | 227470,984 | 227489,797 | 227407,635 | 193,7629 |
| Yp3 | μV*min | Tipo A | t | 244483,813 | 242990,688 | 242567,125 | 242613,75 | 243105,658 | 242887,236 | 243108,045 | 288,2241 |
| Υ0 | μV*min | Tipo A | t | 216679,172 | 216252 | 213361,188 | 212366,953 | 213248,563 | | 214381,575 | 870,6621 |

A continuación se requiere hallar los coeficientes de sensibilidad, para lo cual se necesita hallar las derivadas parciales de X_0 respecto a cada magnitud de entrada. Es decir, se necesita derivar la siguiente expresión:

$$X_{0} = \frac{Y_{0} - \frac{Y_{p1} + Y_{p2} + Y_{p3}}{3} - \left(\frac{X_{p1}Y_{p1} + X_{p2}Y_{p2} + X_{p3}Y_{p3} - \frac{\left(X_{p1} + X_{p2} + X_{p3}\right) * \left(Y_{p1} + Y_{p2} + Y_{p3}\right)}{3} * \frac{X_{p1} + X_{p2}^{2} + X_{p3}^{2} - \frac{\left(X_{p1} + X_{p2} + X_{p3}\right)^{2}}{3}}{3}}{X_{p1}^{2} + X_{p2}^{2} + X_{p3}^{2} - \frac{\left(X_{p1} + X_{p2} + X_{p3}\right)^{2}}{3} * \left(Y_{p1} + Y_{p2} + Y_{p3}\right)}{3} \times \frac{X_{p1}Y_{p1} + X_{p2}Y_{p2} + X_{p3}Y_{p3} - \frac{\left(X_{p1} + X_{p2} + X_{p3}\right) * \left(Y_{p1} + Y_{p2} + Y_{p3}\right)}{3}}{3} \times \frac{X_{p1}Y_{p1} + X_{p2}Y_{p2} + X_{p3}Y_{p3} - \frac{\left(X_{p1} + X_{p2} + X_{p3}\right) * \left(Y_{p1} + Y_{p2} + Y_{p3}\right)}{3}}{3} \times \frac{X_{p1}Y_{p1} + X_{p2}Y_{p2} + X_{p3}Y_{p3} - \frac{\left(X_{p1} + X_{p2} + X_{p3}\right) * \left(Y_{p1} + Y_{p2} + Y_{p3}\right)}{3}}{3} \times \frac{X_{p1}Y_{p1} + X_{p2}Y_{p2} + X_{p3}Y_{p3} - \frac{\left(X_{p1} + X_{p2} + X_{p3}\right) * \left(Y_{p1} + Y_{p2} + Y_{p3}\right)}{3}}{3} \times \frac{X_{p1}Y_{p1} + X_{p2}Y_{p2} + X_{p3}Y_{p3} - \frac{\left(X_{p1} + X_{p2} + X_{p3}\right) * \left(Y_{p1} + Y_{p2} + Y_{p3}\right)}{3}}{3} \times \frac{X_{p1}Y_{p3} + X_{p3}Y_{p3} - \frac{\left(X_{p1} + X_{p2} + X_{p3}\right) * \left(Y_{p1} + Y_{p2} + Y_{p3}\right)}{3}}{3} \times \frac{X_{p3}Y_{p3} - \frac{\left(X_{p3} + X_{p3} + X_{p3}\right) * \left(Y_{p3} + Y_{p3} + Y_{p3}\right) * \left(Y_{p3} + Y_{p3} + Y_{p3}\right)}{3}} \times \frac{X_{p3}Y_{p3} - \frac{\left(X_{p3} + X_{p3} + X_{p3}\right) * \left(Y_{p3} + Y_{p3} + Y_{p3}\right) * \left(Y_{p3} + Y_{p3}\right) * \left(Y_{p3} + Y_{p3} + Y_{p3}\right) * \left(Y_{p3} + Y_{p3}\right) * \left(Y_{p3} + Y_{p3} + Y_{p3}\right) * \left(Y_{p3} + Y_{p3}$$

Que es el modelo de medición presentado en una sola ecuación, respecto a cada una de las siguientes variables: $X_{p1}, X_{p2}, X_{p3}, Y_{p1}, Y_{p2}, Y_{p2}$, y Y_0 . La derivada respecto a Y_0 es trivial, pero respecto a las demás magnitudes tiene una complejidad significativa. Se puede llegar a las siguientes expresiones (las ecuaciones de las derivadas parciales respecto a X_{p1}, X_{p2} y X_{p3} son aproximadas):

$$\frac{\partial f}{\partial X_{p1}} \cong \frac{1}{3} + \frac{\left(X_{p1} - \frac{X_{p1} + X_{p2} + X_{p3}}{3}\right) * \left(X_0 - \frac{X_{p1} + X_{p2} + X_{p3}}{3}\right)}{S_{xx}}$$

$$\frac{\partial f}{\partial X_{n2}} \cong \frac{1}{3} + \frac{\left(X_{p2} - \frac{X_{p1} + X_{p2} + X_{p3}}{3}\right) * \left(X_0 - \frac{X_{p1} + X_{p2} + X_{p3}}{3}\right)}{S_{rr}}$$

$$\frac{\partial f}{\partial X_{p3}} \cong \frac{1}{3} + \frac{\left(X_{p3} - \frac{X_{p1} + X_{p2} + X_{p3}}{3}\right) * \left(X_0 - \frac{X_{p1} + X_{p2} + X_{p3}}{3}\right)}{S_{xx}}$$

$$\frac{\partial f}{\partial Y_{p1}} = \frac{1}{\hat{\beta}_1} \left[\frac{\left(X_{p1} - \frac{X_{p1} + X_{p2} + X_{p3}}{3} \right) * \left(\frac{X_{p1} + X_{p2} + X_{p3}}{3} - X_0 \right)}{S_{xx}} - \frac{1}{3} \right]$$

$$\frac{\partial f}{\partial Y_{p2}} = \frac{1}{\hat{\beta}_1} \left[\frac{\left(X_{p2} - \frac{X_{p1} + X_{p2} + X_{p3}}{3} \right) * \left(\frac{X_{p1} + X_{p2} + X_{p3}}{3} - X_0 \right)}{S_{xx}} - \frac{1}{3} \right]$$

$$\frac{\partial f}{\partial Y_{p3}} = \frac{1}{\hat{\beta}_1} \left[\frac{\left(X_{p3} - \frac{X_{p1} + X_{p2} + X_{p3}}{3} \right) * \left(\frac{X_{p1} + X_{p2} + X_{p3}}{3} - X_0 \right)}{S_{xx}} - \frac{1}{3} \right]$$

$$\frac{\partial f}{\partial Y_0} = \frac{1}{\hat{\beta}_1}$$

Y se procede a evaluar los coeficientes de sensibilidad en los valores estimados de las magnitudes de entrada:

$$\frac{\partial f}{\partial X_{p1}} \cong 0,59036229$$

$$\frac{\partial f}{\partial X_{p3}} \cong 0,11150577$$

$$\frac{\partial f}{\partial Y_{p3}} = -4,75402E - 07$$

$$\frac{\partial f}{\partial Y_{p2}} \cong 0,29813194$$

$$\frac{\partial f}{\partial Y_{p2}} = -2,517E - 06$$

$$\frac{\partial f}{\partial Y_{p2}} = 4,26348E - 06$$

$$\frac{\partial f}{\partial Y_{p2}} = -1,27108E - 06$$

Se sustituye en la ecuación GUM:

$$\begin{split} u_C^2(X_0) &= \left(\frac{\partial f}{\partial X_{p1}}\right)^2 u^2(X_{p1}) + \left(\frac{\partial f}{\partial X_{p2}}\right)^2 u^2(X_{p2}) + \left(\frac{\partial f}{\partial X_{p3}}\right)^2 u^2(X_{p3}) + \left(\frac{\partial f}{\partial Y_{p1}}\right)^2 u^2(Y_{p1}) \\ &+ \left(\frac{\partial f}{\partial Y_{p2}}\right)^2 u^2(Y_{p2}) + \left(\frac{\partial f}{\partial Y_{p3}}\right)^2 u^2(Y_{p3}) + \left(\frac{\partial f}{\partial Y_0}\right)^2 u^2(Y_0) \end{split}$$

$$u_C^2(X_0) = (0.59036229)^2(0.0019)^2 + (0.29813194)^2(0.0024)^2 + (0.11150577)^2(0.0012)^2 + (-2.517E - 06)^2(303.4489)^2 + (-1.27108E - 06)^2(193.7629)^2 + (-4.75402E - 07)^2(288.2241)^2 + (4.26348E - 06)^2(870.6621)^2$$

$$u_C^2(X_0) = 1,62165E - 05$$

$$u_C(X_0) = \sqrt{1,62187E - 05} = 0,00402698$$

Reportando correctamente las cifras significativas, el resultado será:

$$X_0 = 0.8591$$
 con incertidumbre $u_c(X_0) = 0.0040$

2.4.2. Con términos de orden superior

Si el modelo de medición es altamente no lineal, puede ser necesario conservar más términos en la aproximación por serie de Taylor para evitar resultados erróneos. Si se decide conservar los siguientes términos en importancia (después de los lineales) en la aproximación por serie de Taylor, la incertidumbre estándar o combinada $u_{\mathcal{C}}(y)$ del mensurando Y se estima a partir de las incertidumbres $u(x_i)$ de las magnitudes de entrada X_i y del modelo de medición $f(X_1, X_2, ..., X_N)$ con la siguiente expresión:

$$u_{c}^{2}(y) = \left(\frac{\partial f}{\partial x_{1}}\right)^{2} u^{2}(x_{1}) + \left(\frac{\partial f}{\partial x_{2}}\right)^{2} u^{2}(x_{2}) + \dots + \left(\frac{\partial f}{\partial x_{N}}\right)^{2} u^{2}(x_{N})$$

$$+ \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^{2} f}{\partial x_{1} \partial x_{1}}\right)^{2} + \frac{\partial f}{\partial x_{1}} \frac{\partial^{3} f}{\partial x_{1} \partial x_{1}^{2}}\right] u^{2}(x_{1}) u^{2}(x_{1})$$

$$+ \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^{2} f}{\partial x_{1} \partial x_{2}}\right)^{2} + \frac{\partial f}{\partial x_{1}} \frac{\partial^{3} f}{\partial x_{1} \partial x_{2}^{2}}\right] u^{2}(x_{1}) u^{2}(x_{2}) + \dots$$

$$+ \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^{2} f}{\partial x_{N} \partial x_{N}}\right)^{2} + \frac{\partial f}{\partial x_{N}} \frac{\partial^{3} f}{\partial x_{N} \partial x_{N}^{2}}\right] u^{2}(x_{N}) u^{2}(x_{N})$$

Agrupando los términos en sumatorias, queda:

$$u_C^2(y) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)^2 u^2(x_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j}\right)^2 + \frac{\partial f}{\partial x_i} \frac{\partial^3 f}{\partial x_i \partial x_j^2}\right] u^2(x_i) u^2(x_j)$$

Aplicando raíz cuadrada a ambos miembros de la ecuación, para que quede en términos de $u_{\mathcal{C}}(y)$ y no de su cuadrado, se obtiene lo siguiente:

$$u_{C}(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^{N} \left(\frac{\partial f}{\partial x_{i}}\right)^{2} u^{2}(x_{i}) + \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^{2} f}{\partial x_{i} \partial x_{j}}\right)^{2} + \frac{\partial f}{\partial x_{i}} \frac{\partial^{3} f}{\partial x_{i} \partial x_{j}^{2}}\right] u^{2}(x_{i}) u^{2}(x_{j})}$$

Esta expresión es significativamente más compleja que la primera versión que consideramos de la GUM; la diferencia en cantidad de cálculos requeridos es elevada, y se requiere en este caso evaluar derivadas parciales mixtas de orden superior. Para la mayoría de aplicaciones prácticas en las que el método GUM es válido, el aporte de la inclusión de estos términos superiores es bastante pequeño.

→ Veremos la estimación de incertidumbre usando el método GUM con los términos de segundo orden, para el ejemplo del volumen molar. La ecuación para el cálculo de la incertidumbre del resultado de la medición queda así:

$$\begin{split} u_{\mathcal{C}}^{2}(v) &= \left(\frac{\partial f}{\partial P}\right)^{2} u^{2}(P) + \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)^{2} u^{2}(T) + \left(\frac{\partial f}{\partial R}\right)^{2} u^{2}(R) + \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^{2} f}{\partial P^{2}}\right)^{2} + \frac{\partial f}{\partial P} \frac{\partial^{3} f}{\partial P^{3}}\right] u^{4}(P) \\ &+ \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^{2} f}{\partial P \partial T}\right)^{2} + \frac{\partial f}{\partial P} \frac{\partial^{3} f}{\partial P \partial T^{2}}\right] u^{2}(P) u^{2}(T) + \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^{2} f}{\partial P \partial R}\right)^{2} + \frac{\partial f}{\partial P} \frac{\partial^{3} f}{\partial P \partial R^{2}}\right] u^{2}(P) u^{2}(R) \\ &+ \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^{2} f}{\partial T \partial P}\right)^{2} + \frac{\partial f}{\partial T} \frac{\partial^{3} f}{\partial T \partial P^{2}}\right] u^{2}(T) u^{2}(P) + \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^{2} f}{\partial T^{2}}\right)^{2} + \frac{\partial f}{\partial T} \frac{\partial^{3} f}{\partial T^{3}}\right] u^{4}(T) \\ &+ \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^{2} f}{\partial T \partial R}\right)^{2} + \frac{\partial f}{\partial T} \frac{\partial^{3} f}{\partial T \partial R^{2}}\right] u^{2}(T) u^{2}(R) + \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^{2} f}{\partial R \partial P}\right)^{2} + \frac{\partial f}{\partial R} \frac{\partial^{3} f}{\partial R \partial P^{2}}\right] u^{2}(R) u^{2}(P) \\ &+ \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^{2} f}{\partial R \partial T}\right)^{2} + \frac{\partial f}{\partial R} \frac{\partial^{3} f}{\partial R \partial T^{2}}\right] u^{2}(R) u^{2}(T) + \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^{2} f}{\partial R^{2}}\right)^{2} + \frac{\partial f}{\partial R} \frac{\partial^{3} f}{\partial R^{3}}\right] u^{4}(R) \end{split}$$

La anterior expresión contiene varios términos que pueden factorizarse, y además se puede simplificar en caso de que las segundas derivadas parciales mixtas sean iguales. La igualdad de segundas derivadas parciales mixtas requiere que las segundas derivadas parciales sean continuas, y en este caso se cumple esa condición. De esta manera, la expresión se puede reescribir de la siguiente manera:

$$\begin{split} u_{\mathcal{C}}^{2}(v) &= \left(\frac{\partial f}{\partial P}\right)^{2} u^{2}(P) + \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)^{2} u^{2}(T) + \left(\frac{\partial f}{\partial R}\right)^{2} u^{2}(R) + \left[\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^{2} f}{\partial P^{2}}\right)^{2} + \frac{\partial f}{\partial P}\frac{\partial^{3} f}{\partial P^{3}}\right] u^{4}(P) \\ &+ \left[\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^{2} f}{\partial T^{2}}\right)^{2} + \frac{\partial f}{\partial T}\frac{\partial^{3} f}{\partial T^{3}}\right] u^{4}(T) + \left[\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^{2} f}{\partial R^{2}}\right)^{2} + \frac{\partial f}{\partial R}\frac{\partial^{3} f}{\partial R^{3}}\right] u^{4}(R) \\ &+ \left[\left(\frac{\partial^{2} f}{\partial P \partial T}\right)^{2} + \frac{\partial f}{\partial P}\frac{\partial^{3} f}{\partial P \partial T^{2}} + \frac{\partial f}{\partial T}\frac{\partial^{3} f}{\partial T \partial P^{2}}\right] u^{2}(P)u^{2}(T) \\ &+ \left[\left(\frac{\partial^{2} f}{\partial P \partial R}\right)^{2} + \frac{\partial f}{\partial P}\frac{\partial^{3} f}{\partial P \partial R^{2}} + \frac{\partial f}{\partial R}\frac{\partial^{3} f}{\partial R \partial P^{2}}\right] u^{2}(P)u^{2}(R) \\ &+ \left[\left(\frac{\partial^{2} f}{\partial T \partial R}\right)^{2} + \frac{\partial f}{\partial T}\frac{\partial^{3} f}{\partial T \partial R^{2}} + \frac{\partial f}{\partial R}\frac{\partial^{3} f}{\partial R \partial T^{2}}\right] u^{2}(T)u^{2}(R) \end{split}$$

Para la evaluación de esta expresión, además de las primeras derivadas parciales que usamos para evaluar la incertidumbre con la ecuación GUM más sencilla, se requiere determinar las segundas y

terceras derivadas parciales del modelo de medición respecto a las tres magnitudes de entrada. A continuación se presenta el cálculo de las derivadas parciales:

$$\frac{\partial f}{\partial P} = \frac{\partial \left(\frac{RT}{P}\right)}{\partial P} = -\frac{RT}{P^2} \qquad \frac{\partial f}{\partial T} = \frac{\partial \left(\frac{RT}{P}\right)}{\partial T} = \frac{R}{P} \qquad \frac{\partial f}{\partial R} = \frac{\partial \left(\frac{RT}{P}\right)}{\partial R} = \frac{T}{P}$$

$$\frac{\partial^2 f}{\partial P^2} = \frac{\partial \left(-\frac{RT}{P^2}\right)}{\partial P} = \frac{2RT}{P^3} \qquad \frac{\partial^2 f}{\partial R^2} = \frac{\partial \left(\frac{T}{P}\right)}{\partial R} = 0 \qquad \frac{\partial^2 f}{\partial P \partial R} = \frac{\partial \left(\frac{T}{P}\right)}{\partial P} = -\frac{T}{P^2}$$

$$\frac{\partial^2 f}{\partial P \partial R} = \frac{\partial \left(\frac{R}{P}\right)}{\partial P} = -\frac{R}{P^2} \qquad \frac{\partial^2 f}{\partial P \partial R} = \frac{\partial \left(\frac{T}{P}\right)}{\partial R} = \frac{1}{P}$$

$$\frac{\partial^3 f}{\partial P \partial T^2} = \frac{\partial \left(\frac{R}{P}\right)}{\partial P} = -\frac{R}{P^2} \qquad \frac{\partial^3 f}{\partial R \partial P^2} = \frac{\partial \left(\frac{R}{P}\right)}{\partial R} = \frac{2T}{P^3}$$

$$\frac{\partial^3 f}{\partial T \partial R^2} = \frac{\partial \left(0\right)}{\partial T} = 0 \qquad \frac{\partial^3 f}{\partial T \partial P^2} = \frac{\partial \left(0\right)}{\partial T} = 0$$

$$\frac{\partial^3 f}{\partial T \partial R^2} = \frac{\partial \left(0\right)}{\partial T} = 0$$

$$\frac{\partial^3 f}{\partial T \partial R^2} = \frac{\partial \left(0\right)}{\partial T} = 0$$

$$\frac{\partial^3 f}{\partial T \partial R^2} = \frac{\partial \left(0\right)}{\partial T} = 0$$

$$\frac{\partial^3 f}{\partial T \partial R^2} = \frac{\partial \left(0\right)}{\partial R} = 0$$

$$\frac{\partial^3 f}{\partial R \partial T^2} = \frac{\partial \left(0\right)}{\partial R} = 0$$

Como varias de las derivadas parciales valen cero, podemos simplificar un poco más la ecuación de la estimación de la incertidumbre, la cual queda así:

$$\begin{split} u_{\mathcal{C}}^{2}(v) &= \left(\frac{\partial f}{\partial P}\right)^{2} u^{2}(P) + \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)^{2} u^{2}(T) + \left(\frac{\partial f}{\partial R}\right)^{2} u^{2}(R) + \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^{2} f}{\partial P^{2}}\right)^{2} + \frac{\partial f}{\partial P} \frac{\partial^{3} f}{\partial P^{3}}\right] u^{4}(P) \\ &+ \left[\left(\frac{\partial^{2} f}{\partial P \partial T}\right)^{2} + \frac{\partial f}{\partial T} \frac{\partial^{3} f}{\partial T \partial P^{2}}\right] u^{2}(P) u^{2}(T) + \left[\left(\frac{\partial^{2} f}{\partial P \partial R}\right)^{2} + \frac{\partial f}{\partial R} \frac{\partial^{3} f}{\partial R \partial P^{2}}\right] u^{2}(P) u^{2}(R) \\ &+ \left[\left(\frac{\partial^{2} f}{\partial T \partial R}\right)^{2}\right] u^{2}(T) u^{2}(R) \end{split}$$

Evaluamos ahora las derivadas parciales que no valen cero:

$$\frac{\partial f}{\partial P} = -\frac{8,3411598 * 300,215}{506024,8^2} = -9,74817E - 09$$

$$\frac{\partial f}{\partial T} = \frac{8,3411598}{506024,8} = 1,64309E - 05$$

$$\frac{\partial f}{\partial R} = \frac{300,215}{506024,8} = 0,000593281$$

$$\frac{\partial^2 f}{\partial T\partial R} = \frac{1}{506024,8} = 1,97619E - 06$$

$$\frac{\partial^2 f}{\partial P^2} = \frac{2 * 8,3411598 * 300,215}{506024,8^3} = 3,85284E - 14$$

$$\frac{\partial^3 f}{\partial P^3} = -\frac{6 * 8,3411598 * 300,215}{506024,8^4} = -2,28418E - 19$$

$$\frac{\partial^2 f}{\partial P\partial T} = -\frac{8,3411598}{506024,8^2} = -3,24706E - 11$$

$$\frac{\partial^3 f}{\partial T\partial P^2} = \frac{2 * 8,3411598}{506024,8^3} = 1,28336E - 16$$

$$\frac{\partial^2 f}{\partial P\partial R} = -\frac{300,215}{506024,8^2} = -1,17244E - 09$$

$$\frac{\partial^3 f}{\partial R\partial P^2} = \frac{2 * 300,215}{506024,8^3} = 4,6339E - 15$$

Reemplazamos ahora en la ecuación:

$$u_{c}^{2}(v) = [(-9,74817E - 09)^{2} * (921,605)^{2}] + [(1,64309E - 05)^{2} * (1,043512)^{2}]$$

$$+ [(0,000593281)^{2} * (0,000048)^{2}]$$

$$+ \left[\frac{1}{2}(3,85284E - 14)^{2} + (-9,74817E - 09 * -2,28418E - 19)\right] (921,605)^{4}$$

$$+ [(-3,24706E - 11)^{2} + (1,64309E - 05 * 1,28336E - 16)] * [(921,605)^{2}$$

$$* (1,043512)^{2}] + [(-1,17244E - 09)^{2} + (0,000593281 * 4,6339E - 15)]$$

$$* [(921,605)^{2} * (0,000048)^{2}] + [(1,97619E - 06)^{2}] * [(1,043512)^{2} * (0,000048)^{2}]$$

$$u_{c}^{2}(v) = 3,74698E - 10$$

Sacándole raíz cuadrada a ambos miembros de la última expresión:

$$u_c(v) = 0.0000193571$$

Vemos que la diferencia respecto al cálculo hecho con la ecuación más sencilla de GUM es, en este caso, de alrededor de 1*10⁻¹⁰. Dicha diferencia no afecta el resultado de la incertidumbre, pues conservando dos cifras significativas reportamos el siguiente resultado:

$$u_C(v) = 0.000019$$

Es evidente que en este ejemplo los términos de segundo orden en la expansión de Taylor no aportan nada a la estimación de la incertidumbre, de modo que es innecesario en este caso utilizar este modelo más complejo. Finalmente, el reporte del resultado de medición queda así:

$$v = 0.004933 \frac{m^3}{mol}$$
 con incertidumbre $u_C(v) = 0.000019 \frac{m^3}{mol}$

2.4.3. Con correlación

Las dos versiones de ecuación GUM vistas en las secciones anteriores son válidas únicamente si todas las magnitudes de entrada son independientes. En caso de que existan magnitudes de entrada dependientes o correlacionadas, la aproximación por serie de Taylor del modelo de medición tiene algunos términos adicionales, que en los casos anteriormente mencionados no se tuvieron en cuenta porque su valor era cero.

La siguiente ecuación es la aplicable en el método GUM para tener en cuenta la posible correlación entre magnitudes de entrada:

$$u_C(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^{N} \left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)^2 u^2(x_i) + 2\sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^{N} \frac{\partial f}{\partial x_i} \frac{\partial f}{\partial x_j} u(x_i, x_j)}$$

Donde $u(x_i, x_j)$ es la covarianza estimada entre las magnitudes x_i y x_j . Para aquellos pares de magnitudes de entrada que sean independientes, la covarianza estimada dará un valor muy cercano a cero. La covarianza estimada puede calcularse a partir de n pares independientes de observaciones simultáneas $x_{i,k}$ y $x_{j,k}$ de las magnitudes x_i y x_j , con la siguiente expresión:

$$u(x_i, x_j) = \frac{1}{n(n-1)} \sum_{k=1}^{n} (x_{i,k} - \bar{x}_i)(x_{j,k} - \bar{x}_j)$$

En general, esta ecuación permite estimar la correlación entre magnitudes que hayan sido medidas experimentalmente. A aquellas magnitudes para las cuales no se tienen mediciones independientes sino un valor estimado obtenido de fuentes de información externa, como por ejemplo constantes físicas o valores reportados de composición para sustancias en materiales de referencia, no se les puede evaluar su correlación con otras magnitudes por medio de la fórmula mostrada.

◆ Repetiremos la estimación de incertidumbre en el ejemplo del volumen de la mezcla gaseosa, pero utilizando el método GUM con los términos de correlación entre magnitudes. La ecuación general sería entonces:

$$\begin{split} u_C^2(v) &= \left(\frac{\partial f}{\partial P}\right)^2 u^2(P) + \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)^2 u^2(T) + \left(\frac{\partial f}{\partial R}\right)^2 u^2(R) \\ &+ 2\left[\left(\frac{\partial f}{\partial P}\frac{\partial f}{\partial T}u(P,T)\right) + \left(\frac{\partial f}{\partial P}\frac{\partial f}{\partial R}u(P,R)\right) + \left(\frac{\partial f}{\partial T}\frac{\partial f}{\partial R}u(T,R)\right)\right] \end{split}$$

Sin embargo, R es una constante que no se ha medido en el experimento, sino que se ha tomado como su valor el reportado por otras fuentes. Por esto, no hay manera de evaluar la correlación entre R y cualquier otra magnitud (aunque, en cualquier caso, se supone que esta constante física es totalmente independiente de cualquier otra variable). Entonces la expresión queda así:

$$u_{\mathcal{C}}(v) = \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial P}\right)^{2} u^{2}(P) + \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)^{2} u^{2}(T) + \left(\frac{\partial f}{\partial R}\right)^{2} u^{2}(R) + 2\left[\frac{\partial f}{\partial P}\frac{\partial f}{\partial T}u(P,T)\right]}$$

Para evaluar esta expresión, nos falta calcular la covarianza estimada entre P y T. Cada réplica de las mediciones conforma un par independiente de observaciones simultáneas de ambas magnitudes. Recordemos la tabla de datos:

| Sustancia bajo prueba | Réplica 1 | | Répli | ica 2 | Répli | ica 3 | Réplica 4 | | |
|-----------------------|-----------|--------|--------|--------|--------|--------|-----------|--------|--|
| | P [Pa] | T [K] | P [Pa] | T [K] | P [Pa] | T [K] | P [Pa] | T [K] | |
| Mezcla 1 | 505148 | 300,26 | 508468 | 301,56 | 504187 | 298,45 | 506296 | 300,59 | |

Y que los promedios muestrales de estas dos magnitudes son $\bar{P}=506024.8$ y $\bar{T}=300.215$. De modo que calculamos la estimación de la covarianza de la siguiente manera:

$$u(P,T) = \frac{1}{4(3)} [(505148 - 506024,8)(300,26 - 300,215) + (508468 - 506024,8)(301,56 - 300,215) + (504187 - 506024,8)(298,45 - 300,215) + (506296 - 506024,8)(300,59 - 300,215)]$$

$$u(P,T) = 549,33875$$

Y la incertidumbre del volumen del gas sería:

$$u_C^2(v) = ((-9.74817E - 09)^2 * 921,605^2) + ((1.64309E - 05)^2 * 1.043511^2) + (0.000593281^2 * 0.000048^2) + 2[-9.74817E - 09 * 1.64309E - 05 * 549,33875]$$

$$u_C^2(v) = 1,98716E - 10$$

$$u_C(v) = 0.00001409668$$

De modo que el resultado de la medición se reporta de la siguiente manera:

$$v = 0.004933 \frac{m^3}{mol}$$
 con incertidumbre $u_C(v) = 0.000014 \frac{m^3}{mol}$

Curiosamente, en este caso al considerar la correlación entre variables, la incertidumbre disminuyó. Se debe a que existe una correlación entre las magnitudes P y T, la cual es positiva (al aumentar una de las dos variables, la otra también se incrementa); pero por otro lado, uno de los coeficientes de sensibilidad tiene signo negativo $\left(\frac{\partial f}{\partial P}\right)$, y esto ocasiona que el término adicional en la ecuación disminuya el valor de la incertidumbre en vez de aumentarlo.

2.4.4. Aproximación numérica de los coeficientes de sensibilidad

En muchas situaciones, el cálculo de las derivadas parciales del mensurando respecto a las magnitudes de entrada es complicado. Una alternativa que suele ser más fácil que la determinación analítica de las derivadas parciales es la utilización de métodos numéricos para aproximarlas. Existen métodos numéricos que permiten obtener aproximaciones muy buenas de derivadas parciales siempre que el "tamaño de paso" sea suficientemente pequeño, y actualmente con el uso de computadores es muy fácil cumplir con este requisito.

Los métodos numéricos para aproximar derivadas utilizan varias evaluaciones de la función que se quiere derivar, en cercanías de los valores de las variables en los que se desea cuantificar la derivada. El tamaño de paso corresponde a la distancia entre los diferentes valores de la variable respecto a la cual se va a derivar, en los que se evalúa la función.

Una fórmula de aproximación de derivadas con una excelente relación entre exactitud y complejidad es la fórmula de diferencias finitas centrales. Esta es la ecuación sugerida en la GUM para realizar la aproximación numérica de los coeficientes de sensibilidad. Denotando por h al tamaño de paso, la aproximación por diferencias finitas centrales de la derivada parcial del modelo de medición $Y = f(X_1, X_2, ..., X_N)$ respecto a la magnitud de entrada X_i es:

$$\frac{\partial f}{\partial x_i} = \frac{f(x_1, x_2, \dots, x_i + h, \dots, x_N) - f(x_1, x_2, \dots, x_i - h, \dots, x_N)}{2h}$$

El tamaño de paso debe ser una cantidad pequeña para que la aproximación sea buena, digamos del orden de 1E-05 o 1E-06. Sin embargo, si se usa un valor demasiado pequeño, por ejemplo 1E-12, se corre el riesgo de obtener un error muy grande en la aproximación, debido a que el error de redondeo puede dispararse en esa situación. En la GUM, se propone utilizar como tamaño de paso el valor de la incertidumbre de la magnitud de entrada correspondiente, por comodidad y porque con esa

elección de tamaño de paso se puede simplificar un poco la ecuación de la incertidumbre. Siguiendo esa propuesta, la ecuación de aproximación sería la siguiente:

$$\frac{\partial f}{\partial x_i} = \frac{f(x_1, x_2, \dots, x_i + u(x_i), \dots, x_N) - f(x_1, x_2, \dots, x_i - u(x_i), \dots, x_N)}{2u(x_i)}$$

El procedimiento aquí mostrado permite estimar la incertidumbre usando el método GUM sencillo, y el método GUM con correlación. La aplicación del método GUM con términos de orden superior requiere la aproximación de derivadas parciales de otros órdenes diferentes al primero, para lo cual también existen ecuaciones pero poseen una mayor complejidad, y no las presentaremos en este texto.

En caso de que una magnitud de entrada tenga una incertidumbre muy grande, al usar como tamaño de paso el valor de la incertidumbre podría arrojar una mala aproximación. En ese caso, basta con elegir un tamaño de paso más pequeño para corregir la aproximación.

 Φ Veremos ahora cómo se evaluarían numéricamente los coeficientes de sensibilidad por diferencias finitas centrales en el ejemplo de la medición del volumen molar de gas. Recordemos que los valores estimados de las magnitudes de entrada son $\bar{P}=506024,8,\ \bar{T}=300,215\ \text{y}\ R=8,3144598,\ \text{y}\ \text{que}\ \text{el}$ modelo de medición es $v=\frac{RT}{P}$. Igualmente, las incertidumbres de las magnitudes de entrada son $u(P)=921,605,\ u(T)=1,043512\ \text{y}\ u(R)=0,000048.$

$$\frac{\partial f}{\partial P} = \frac{\frac{8,3144598 * 300,215}{(506024,8 + 921,605)} - \frac{8,3144598 * 300,215}{(506024,8 - 921,605)}}{2 * 921,605} = -9,7482E - 09$$

$$\frac{\partial f}{\partial T} = \frac{\frac{8,3144598 * (300,215 + 1,043512)}{506024,8} - \frac{8,3144598 * (300,215 - 1,043512)}{506024,8}}{2 * 1,043512} = 1,64309E - 05$$

$$\frac{\partial f}{\partial R} = \frac{\frac{(8,3144598 + 0,000048) * 300,215}{506024,8} - \frac{(8,3144598 - 0,000048) * 300,215}{506024,8}}{2 * 0,000048} = 0,000593281$$

Podemos comparar estos valores con los obtenidos al realizar los cálculos de los coeficientes de sensibilidad analíticamente (que fueron -9,74817E-09, 1,64309E-05 y 0,000593281), y apreciamos que la aproximación es bastante buena. El uso de estos coeficientes de sensibilidad conduce al mismo valor estimado de incertidumbre que el obtenido con los coeficientes de sensibilidad analíticos:

$$u_{\mathcal{C}}(v) = \sqrt{((-9.7482E - 09)^2 * 921.605^2) + ((1.64309E - 05)^2 * 1.043511^2) + (0.000593281^2 * 0.000048^2)}$$

$$u_c(v) = 0.0000193570$$

Y por consiguiente se llega a la misma respuesta:

$$v=0.004933 \frac{m^3}{mol}$$
 con incertidumbre $u_C(v)=0.000019 \frac{m^3}{mol}$

 Φ Aplicaremos el cálculo numérico de las derivadas parciales al ejemplo de la medición de metano por cromatografía. No es necesario sustituir todas las ecuaciones en una sola, como se hizo para hallar las derivadas parciales analíticamente; es posible realizar las perturbaciones $x_i + h$ y $x_i - h$ en la magnitud respecto a la cual se calculará numéricamente la derivada, y aplicar secuencialmente las diferentes ecuaciones hasta encontrar el valor que se le asignaría al resultado de medición con cada una de las dos perturbaciones. Esto arroja los valores necesarios para la fórmula de derivada numérica.

$$\frac{\partial f}{\partial X_{p1}} = \frac{f\left(X_{p1} + u(X_{p1}), X_{p2}, X_{p3}, Y_{p1}, Y_{p2}, Y_{p3}, Y_{0}\right) - f\left(X_{p1} - u(X_{p1}), X_{p2}, X_{p3}, Y_{p1}, Y_{p2}, Y_{p3}, Y_{0}\right)}{2u(X_{p1})}$$

$$\frac{\partial f}{\partial X_{p1}} = \frac{0,86017531 - 0,85794103}{2*0,0019} = 0,58983490$$

$$\frac{\partial f}{\partial X_{p2}} = \frac{f\left(X_{p1}, X_{p2} + u(X_{p2}), X_{p3}, Y_{p1}, Y_{p2}, Y_{p3}, Y_{0}\right) - f\left(X_{p1}, X_{p2} - u(X_{p2}), X_{p3}, Y_{p1}, Y_{p2}, Y_{p3}, Y_{0}\right)}{2u(X_{p2})}$$

$$\frac{\partial f}{\partial X_{p2}} = \frac{0,85976274 - 0,85833503}{2*0,0024} = 0,29947862$$

$$\frac{\partial f}{\partial X_{p3}} = \frac{f\left(X_{p1}, X_{p2}, X_{p3} + u(X_{p3}), Y_{p1}, Y_{p2}, Y_{p3}, Y_{0}\right) - f(X_{p1}, X_{p2}, X_{p3} - u(X_{p3}), Y_{p1}, Y_{p2}, Y_{p3}, Y_{0})}{2u(X_{p3})} \\ \frac{\partial f}{\partial X_{p3}} = \frac{0,85919575 - 0,85892047}{2*0,0012} = 0,11069479$$

$$\frac{\partial f}{\partial Y_{p1}} = \frac{f\left(X_{p1}, X_{p2}, X_{p3}, Y_{p1} + u(Y_{p1}), Y_{p2}, Y_{p3}, Y_{0}\right) - f\left(X_{p1}, X_{p2}, X_{p3}, Y_{p1} - u(Y_{p1}), Y_{p2}, Y_{p3}, Y_{0}\right)}{2u(Y_{p1})}$$

$$\frac{\partial f}{\partial Y_{p1}} = \frac{0.85828932 - 0.85981697}{2*303,4489} = -2.51715E - 06$$

$$\frac{\partial f}{\partial Y_{p2}} = \frac{f(X_{p1}, X_{p2}, X_{p3}, Y_{p1}, Y_{p2} + u(Y_{p2}), Y_{p3}, Y_{0}) - f(X_{p1}, X_{p2}, X_{p3}, Y_{p1}, Y_{p2} - u(Y_{p2}), Y_{p3}, Y_{0})}{2u(Y_{p2})}$$

$$\frac{\partial f}{\partial Y_{p2}} = \frac{0,85881303 - 0,85930561}{2 * 193,7629} = -1,21108E - 06$$

$$\frac{\partial f}{\partial Y_{p3}} = \frac{f(X_{p1}, X_{p2}, X_{p3}, Y_{p1}, Y_{p2}, Y_{p3} + u(Y_{p3}), Y_0) - f(X_{p1}, X_{p2}, X_{p3}, Y_{p1}, Y_{p2}, Y_{p3} - u(Y_{p3}), Y_0)}{2u(Y_{p3})}$$

$$\begin{split} \frac{\partial f}{\partial Y_{p3}} &= \frac{0,85892301 - 0,85919707}{2*288,2241} = -4,75422E - 07 \\ \\ \frac{\partial f}{\partial Y_0} &= \frac{f\left(X_{p1}, X_{p2}, X_{p3}, Y_{p1}, Y_{p2}, Y_{p3}, Y_0 + u(Y_0)\right) - f(X_{p1}, X_{p2}, X_{p3}, Y_{p1}, Y_{p2}, Y_{p3}, Y_0 - u(Y_0))}{2u(Y_0)} \\ \\ \frac{\partial f}{\partial Y_0} &= \frac{0,86277120 - 0,85534711}{2*870,6621} = 4,26348E - 06 \end{split}$$

Los valores de los coeficientes de sensibilidad son muy parecidos a los obtenidos analíticamente. Es más, los valores de $\frac{\partial f}{\partial X_{p1}}$, $\frac{\partial f}{\partial X_{p2}}$ y $\frac{\partial f}{\partial X_{p3}}$ que se calcularon analíticamente no son más confiables que los hallados numéricamente, porque como se recordará, utilizamos una fórmula aproximada en el caso analítico (la fórmula exacta es más compleja). Sustituyendo en la ecuación GUM más sencilla:

$$u_C^2(X_0) = (0.58983490)^2(0.0019)^2 + (0.29947862)^2(0.0024)^2 + (0.11069479)^2(0.0012)^2 + (-2.51715E - 06)^2(303.4489)^2 + (-1.21108E - 06)^2(193.7629)^2 + (-4.75422E - 07)^2(288.2241)^2 + (4.26348E - 06)^2(870.6621)^2$$

$$u_C^2(X_0) = 1.62187E - 05$$

$$u_C(X_0) = \sqrt{1,62187E - 05} = 0,00402724$$

Y se aprecia que el resultado es idéntico al obtenido con las derivadas analíticas, dado que sólo dejamos dos cifras significativas en la incertidumbre estimada:

$$X_0 = 0.8591$$
 con incertidumbre $u_c(X_0) = 0.0040$

2.4.5. Presupuesto de incertidumbre

La incertidumbre de una medición es una característica de gran importancia para el análisis de los procesos y resultados de medición. Usando un modelo de medición adecuado y descartando la existencia de errores sistemáticos, cuanta menor sea la incertidumbre más confiable es el resultado, con los beneficios que eso trae sobre la toma de decisiones, el diseño de procesos y sistemas, la comercialización de productos, etc.

Además de esa indicación directa sobre la confiabilidad del resultado, la estimación de incertidumbre por método GUM también permite realizar un análisis sobre la influencia de las diferentes magnitudes de entrada sobre la incertidumbre resultante del mensurando reportado. A este análisis se le conoce como "presupuesto de incertidumbre", y gracias a él es posible determinar las variables que más aportan a la incertidumbre final, identificando de esta manera en qué se deben enfocar los esfuerzos

para disminuir la incertidumbre de la medición. Si se desea incrementar la confiabilidad de la medición, aquellas magnitudes de entrada cuyos aportes a la incertidumbre del resultado sean las más grandes son las primeras candidatas a recibir un mayor control, o a tener una mejora en su proceso de medición. De esta manera, la estimación de la incertidumbre también sirve para orientar los procesos de mejora de las mediciones.

La determinación del aporte de cada magnitud de entrada, para el caso GUM sencillo, se hace sobre la ecuación GUM pero con la incertidumbre del resultado al cuadrado (es decir, escrita como varianza). Esto es debido a que en esa ecuación los diferentes aportes están sobrepuestos, pues es una simple suma de dichos aportes:

$$u_c^2(y) = \left(\frac{\partial f}{\partial x_1}\right)^2 u^2(x_1) + \left(\frac{\partial f}{\partial x_2}\right)^2 u^2(x_2) + \dots + \left(\frac{\partial f}{\partial x_N}\right)^2 u^2(x_N)$$

Basándose en esta ecuación, el aporte porcentual $ap(x_i)$ de la i-ésima magnitud de entrada x_i sobre la incertidumbre de medición, estará dado por la división del término de la sumatoria que corresponde a x_i sobre la varianza estimada del resultado de medición $u_{\mathcal{C}}^2(y)$, multiplicada por 100 (para que el resultado esté en porcentaje):

$$ap(x_i) = \frac{\left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)^2 u^2(x_i)}{u_c^2(y)} * 100$$

El conjunto de aportes porcentuales de todas las magnitudes de entrada conforma el presupuesto de incertidumbre, con el cual es posible comparar la importancia de cada magnitud de entrada sobre la incertidumbre del proceso de medición.

Vale la pena recordar también que una de las situaciones en las cuales el método GUM puede fallar se presenta cuando una de las magnitudes de entrada con distribución no-normal domina los aportes a la incertidumbre del resultado de medición, y el presupuesto de incertidumbre permite identificar esta situación en particular.

• Realizaremos el presupuesto de incertidumbre para el ejemplo de la determinación del volumen molar de la mezcla gaseosa. Calculamos el aporte porcentual de cada magnitud de entrada:

$$ap(P) = \frac{\left(\frac{\partial f}{\partial P}\right)^2 u^2(P)}{u_C^2(v)} * 100 = \frac{(-9.74817E - 09)^2 * (921.605)^2}{(0.0000193570)^2} * 100 = 21.5407 \%$$

$$ap(T) = \frac{\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)^2 u^2(T)}{u_C^2(v)} * 100 = \frac{(1,64309E - 05)^2 * (1,043511)^2}{(0,0000193570)^2} * 100 = 78,4591 \%$$

$$ap(R) = \frac{\left(\frac{\partial f}{\partial R}\right)^2 u^2(R)}{u_c^2(v)} * 100 = \frac{(0,000593281)^2 * (0,000048)^2}{(0,0000193570)^2} * 100 = 0,0002 \%$$

Podemos ver que la magnitud que más aporta a la incertidumbre del volumen molar en este caso es la temperatura, y que el aporte de la presión también es significativo (aunque es menos de la tercera parte que el de temperatura). Por otra parte, el aporte de la incertidumbre sobre la constante de los gases es despreciable. De modo que si se desea disminuir la incertidumbre de esa medición de volumen molar, los esfuerzos deben enfocarse en mejorar la medición de la presión y, sobre todo, de la temperatura; en cambio, no tendría sentido intentar mejorar la medición de la constante de los gases para disminuir la incertidumbre de la medición del ejemplo.

 Haremos el presupuesto de incertidumbre para el ejemplo de la medición de la composición de metano de un gas natural por cromatografía. Calculamos los aportes porcentuales de las distintas magnitudes de entrada:

$$ap(X_{p1}) = \frac{\left(\frac{\partial f}{\partial X_{p1}}\right)^2 u^2(X_{p1})}{u_C^2(X_0)} * 100 = \frac{(0.58983490)^2 * (0.0019)^2}{(0.00402724)^2} * 100 = 7.69 \%$$

$$ap(X_{p2}) = \frac{\left(\frac{\partial f}{\partial X_{p2}}\right)^2 u^2(X_{p2})}{u_C^2(X_0)} * 100 = \frac{(0.29947862)^2 * (0.0024)^2}{(0.00402724)^2} * 100 = 3.14 \%$$

$$ap(X_{p3}) = \frac{\left(\frac{\partial f}{\partial X_{p3}}\right)^2 u^2(X_{p3})}{u_C^2(X_0)} * 100 = \frac{(0.11069479)^2 * (0.0012)^2}{(0.00402724)^2} * 100 = 0.12 \%$$

$$ap(Y_{p1}) = \frac{\left(\frac{\partial f}{\partial Y_{p1}}\right)^2 u^2(Y_{p1})}{u_C^2(X_0)} * 100 = \frac{(-2.51715E - 06)^2 * (303.4489)^2}{(0.00402724)^2} * 100 = 3.60 \%$$

$$ap(Y_{p2}) = \frac{\left(\frac{\partial f}{\partial Y_{p2}}\right)^2 u^2(Y_{p2})}{u_C^2(X_0)} * 100 = \frac{(-1,21108E - 06)^2 * (193,7629)^2}{(0,00402724)^2} * 100 = 0,37 \%$$

$$ap(Y_{p3}) = \frac{\left(\frac{\partial f}{\partial Y_{p3}}\right)^2 u^2(Y_{p3})}{u_c^2(X_0)} * 100 = \frac{(-4,75422E - 07)^2 * (288,2241)^2}{(0,00402724)^2} * 100 = 0,12 \%$$

$$ap(Y_0) = \frac{\left(\frac{\partial f}{\partial Y_0}\right)^2 u^2(Y_0)}{u_C^2(X_0)} * 100 = \frac{(4,26348E - 06)^2 * (870,6621)^2}{(0,00402724)^2} * 100 = 84,96 \%$$

Vemos que en este caso, el aporte a la incertidumbre de la composición de metano en la muestra está dominado por el área del metano en el cromatograma para la muestra, siendo mucho más grande que el aporte a la incertidumbre de la composición de metano en los patrones y de las áreas del metano en los cromatogramas para los patrones. Si se desea mejorar el proceso de medición, debe trabajarse por disminuir la variabilidad del área de metano en el cromatógrafo, y entonces deben evaluarse mejoras operativas del cromatógrafo, sobre todo en cuanto a la homogeneidad de la muestra y a la inyección de la misma al equipo. En un segundo plano, estaría el primero de los patrones, pues los aportes de sus magnitudes de entrada (composición y área) alcanzaron la segunda y tercera posición en importancia entre los aportes de las magnitudes de entrada.

2.5. GRADOS DE LIBERTAD EFECTIVOS, FACTOR DE COBERTURA E INCERTIDUMBRE EXPANDIDA

La incertidumbre estándar es la forma preferida de reportar la incertidumbre de una medición. Sin embargo, en la GUM se reconoce que en algunas aplicaciones comerciales, industriales y regulatorias (en particular, si la medición tiene implicaciones sobre la salud o la seguridad) es necesario dar una medida de la incertidumbre que defina un rango de valores (un intervalo) alrededor del resultado de medición, que se espera que contenga una alta fracción de los valores atribuibles razonablemente al mensurando. Esta consideración dio origen a la incertidumbre expandida $\it U$.

La incertidumbre expandida representa la mitad de la longitud de un intervalo de cobertura, dispuesto simétricamente alrededor del resultado de la medición, que cuenta con un nivel de cobertura determinado (el cual debe ser alto). El nivel de cobertura representa la probabilidad (en porcentaje) de que el valor del mensurando esté incluido en el intervalo de cobertura.

 \oplus Supongamos que se ha reportado 767,89 como resultado de una medición, y se ha determinado que con un 95 % de confianza, el valor del mensurando objeto del proceso de medición se encuentra entre los valores 767,27 y 767,51. Entonces el rango de números (767,27,767,51) es un intervalo de cobertura del 95 % sobre el mensurando, y la longitud de dicho intervalo es 767,51 – 767,27 = 1,24. De esta manera, la incertidumbre expandida del resultado de la medición es U=1,24/2=0,62.

El resultado de la medición puede reportarse entonces como "767,89, con una incertidumbre expandida de 0,62 para un nivel de cobertura del 95 %".

Respecto al nivel de cobertura, vale la pena mencionar que no es posible hacer intervalos estadísticos cuya probabilidad de éxito (es decir, probabilidad de que sí contengan al parámetro) sea del 100 %, porque su longitud sería infinita. Lo más común es definir intervalos del 95 % o del 99 %; en el primer caso, en promedio 1 de cada 20 veces que se cree el intervalo éste no contendrá el verdadero valor del parámetro, y en el segundo caso, el intervalo fallará 1 de cada 100 veces.

Recordemos que la incertidumbre expandida se calcula a partir de la incertidumbre estándar por medio de la siguiente fórmula:

$$U = ku_C(y)$$

Y que k, que es el factor de cobertura que transforma a la incertidumbre estándar en incertidumbre expandida, depende del nivel de cobertura deseado y de la distribución de probabilidad del resultado de medición. El nivel de cobertura es elegido por quien reporta la incertidumbre, o puede estar determinado por cuestiones normativas o regulatorias. Entonces sólo resta determinar el tipo de distribución de probabilidad que sigue el mensurando, para poder encontrar el valor del factor de cobertura.

Si el método GUM es válido (teniendo en cuenta las aproximaciones y suposiciones que tiene implícitas), el resultado de medición puede modelarse aproximadamente por medio de una distribución t, que en realidad puede considerarse una familia de distribuciones, porque tiene un parámetro llamado grados de libertad que modifica la forma de la distribución. Los grados de libertad son números enteros. Una característica interesante de la distribución t es que a medida que su parámetro grados de libertad aumenta, la distribución se parece cada vez más a la distribución normal estándar, hasta que en el caso límite (cuando los grados de libertad tienden a infinito) se hace idéntica a ésta. Teniendo en cuenta estos hechos, existen dos maneras aceptables de determinar el factor de cobertura para calcular la incertidumbre expandida, las cuales poseen diferente nivel de aproximación:

• PRIMERA MANERA: Uso de distribución normal

La primera forma de elegir al factor de cobertura es asumir que el mensurando sigue una distribución normal. Se considera que ésta es una primera aproximación razonable.

En este caso, el factor de cobertura se toma de la distribución normal estándar, tomando los valores críticos con $\alpha/2$ de significancia, donde $100(1-\alpha)$ % es el nivel de cobertura deseado. La siguiente tabla presenta los valores que corresponden a los niveles de cobertura más comúnmente usados:

| Nivel de cobertura deseado [%] | Factor de cobertura $oldsymbol{k}$ |
|-----------------------------------|------------------------------------|
| 90 | 1,645 |
| 95 | 1,960 |
| 95,45 | 2 |
| 99 | 2,576 |
| 99,73 | 3 |

◆ En el ejemplo de la medición de volumen molar, supongamos que se desea reportar la incertidumbre expandida con una cobertura del 95 %. Recordemos que el resultado de la medición y su incertidumbre estándar fueron:

$$v=0$$
,004933 $\frac{m^3}{mol}$ con incertidumbre $u_{\mathcal{C}}(v)=0$,000019 $\frac{m^3}{mol}$

Si se decide aproximar la distribución del mensurando con una normal, entonces el factor de cobertura k es 1,960, y la incertidumbre expandida U sería:

$$U = 1,960 * 0,000019 = 0,00003724$$

De modo que el reporte del resultado, usando incertidumbre expandida, sería:

 $v=0{,}004933 rac{m^3}{mol}$ con una incertidumbre expandida correspondiente a un nivel de cobertura del 95 % igual a $U=0{,}000037 rac{m^3}{mol}$

◆ Supongamos que en el ejemplo de medición del metano se desea reportar la incertidumbre expandida con una cobertura del 99 %. El resultado de la medición reportado fue:

$$X_0 = 0.8591$$
 con incertidumbre $u_C(X_0) = 0.0040$

Aproximando la distribución del mensurando con una normal, el factor de cobertura k es 2,576, y la incertidumbre expandida U es:

$$U = 2,576 * 0,0040 = 0,010304$$

De modo que el reporte del resultado, usando incertidumbre expandida, queda:

$$X_0 = 0.859$$
 con una incertidumbre expandida, correspondiente a un nivel de cobertura del 99 %, igual a $U = 0.010$

Nótese que en este caso el número de cifras significativas con que se reportó el resultado de medición es diferente al usado cuando el reporte se hizo con incertidumbre estándar, para mantener la coherencia con la forma en que se está reportando la incertidumbre (en este caso, la incertidumbre expandida tiene como cifras significativas las centésimas y las milésimas, mientras que cuando se reportó con incertidumbre estándar las cifras significativas estaban en las posiciones de milésimas y diezmilésimas).

SEGUNDA MANERA: Uso de distribución t

La otra alternativa para el cálculo del factor de cobertura al usar el método GUM, la cual representa una mejor aproximación que usar los valores críticos de la normal, es calcular el factor de cobertura a partir de una distribución t. En este caso, se requiere determinar los grados de libertad de la distribución t, porque como ya se mencionó, dependiendo de este parámetro la forma de la distribución cambia (y, por consiguiente, el factor de cobertura también).

El cálculo de los grados de libertad *efectivos* que definen a la distribución t que sirve para modelar aproximadamente a un mensurando bajo las condiciones del método GUM se hace por medio de la fórmula de Welch-Satterthwaite:

$$\vartheta_{eff} = \frac{u_c^4(y)}{\sum_{i=1}^{N} \frac{\left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)^4 u^4(x_i)}{\vartheta_i}}$$

En esta fórmula, ϑ_{eff} son los grados de libertad efectivos, es decir, los grados de libertad de la distribución t con la que se aproxima el mensurando, y ϑ_i son los grados de libertad asignados a cada magnitud de entrada o fuente de variabilidad. La siguiente es una guía rápida de cómo se asignan los grados de libertad dependiendo de la distribución de probabilidad:

- O Los grados de libertad de las variables aleatorias que se modelen con distribuciones t (aquellas que se calculan a partir de repeticiones de mediciones) son iguales a n-1 (recordemos que n es el número de réplicas).
- Para los grados de libertad de las variables aleatorias que tienen otros tipos de distribución se aconseja en la GUM realizar la asignación de los grados de libertad dependiendo de qué tanta duda se tiene sobre el valor de la incertidumbre, de acuerdo a la siguiente fórmula muy aproximada:

$$\vartheta_i \cong \frac{1}{2\left(\frac{\Delta u(x_i)}{u(x_i)}\right)^2}$$

En donde el término $\frac{\Delta u(x_i)}{u(x_i)}$ representa la "fracción de duda" sobre la incertidumbre de la fuente de variabilidad o magnitud de entrada; esta duda sobre la incertidumbre es una cantidad subjetiva asignada basándose en la información disponible. Por ejemplo, si se considera que hay una duda del 15 % sobre el valor de incertidumbre de la magnitud X_i , entonces $\frac{\Delta u(x_i)}{u(x_i)}=0,15$; en caso de que se decida que la duda sobre la incertidumbre es del 50 %, la duda es $\frac{\Delta u(x_i)}{u(x_i)}=0,50$; y así sucesivamente. En caso de que se tenga una altísima confianza en el valor de incertidumbre (por consiguiente, una duda muy baja), los grados de libertad son un valor muy alto.

Tras determinar los grados de libertad efectivos, sólo resta leer el factor de cobertura correspondiente al nivel de cobertura deseado y los grados de libertad calculados. La siguiente tabla contiene algunos valores comunes del factor de cobertura, para algunas distribuciones t (valores para números diferentes de grados de libertad pueden encontrarse fácilmente en libros de estadística y en internet):

| Nivel de | | Grados de libertad | | | | | | | | | | | | | |
|--------------------------|--------|--------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|--|
| cobertura deseado [%] | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | |
| 90 | 6,31 | 2,92 | 2,35 | 2,13 | 2,02 | 1,94 | 1,89 | 1,86 | 1,83 | 1,81 | 1,72 | 1,70 | 1,68 | 1,68 | |
| 95 | 12,71 | 4,30 | 3,18 | 2,78 | 2,57 | 2,45 | 2,36 | 2,31 | 2,26 | 2,23 | 2,09 | 2,04 | 2,02 | 2,01 | |
| 95,45 | 13,97 | 4,53 | 3,31 | 2,87 | 2,65 | 2,52 | 2,43 | 2,37 | 2,32 | 2,28 | 2,13 | 2,09 | 2,06 | 2,05 | |
| 99 | 63,66 | 9,92 | 5,84 | 4,60 | 4,03 | 3,71 | 3,50 | 3,36 | 3,25 | 3,17 | 2,85 | 2,75 | 2,70 | 2,68 | |
| 99,73 | 235,80 | 19,21 | 9,22 | 6,62 | 5,51 | 4,90 | 4,53 | 4,28 | 4,09 | 3,96 | 3,42 | 3,27 | 3,20 | 3,16 | |

Es evidente que a medida que los grados de libertad de la distribución t aumentan, los factores de cobertura se acercan cada vez más a los valores correspondientes de la distribución normal.

 \oplus En el ejemplo de la medición de volumen molar, supongamos de nuevo que se desea reportar la incertidumbre expandida con una cobertura del 95 %, pero esta vez se hará el modelado por medio de la distribución t con grados de libertad efectivos calculados por la fórmula de Welch-Satterthwaite.

Primero hay que calcular los grados de libertad de las magnitudes de entrada. Los grados de libertad de las variables cuya incertidumbre se calculó a partir de las réplicas de las mediciones $(P_{med} \ y \ T_{med})$ son iguales al número de réplicas menos uno $(\vartheta_{Pmed} = 4 - 1 = 3 \ y \ \vartheta_{Tmed} = 4 - 1 = 3)$. Para las demás variables $(P_{rsl}, P_{der}, T_{rsl}, T_{der} \ y \ R)$ se debe tomar una decisión acerca del nivel de duda sobre el valor de incertidumbre, y con eso hallar los grados de libertad.

Para las fuentes por resolución (P_{rsl} y T_{rsl}) la duda sobre la incertidumbre es más bien baja, porque el valor de la incertidumbre que aportan está directamente relacionado con la resolución del instrumento. Para hacer cálculos con diferentes valores, digamos que la duda que tenemos sobre el valor reportado de variabilidad por resolución para el medidor de temperatura es del 5 % y que la duda sobre la incertidumbre por resolución del medidor de presión es del 10 %, entonces:

$$\vartheta_{Trsl} \cong \frac{1}{2(0,05)^2} = 200$$
 $\vartheta_{Prsl} \cong \frac{1}{2(0,10)^2} = 50$

El caso de las fuentes por deriva (P_{der} y T_{der}) es diferente. La estimación de la incertidumbre por la deriva que puede afectar a un instrumento tiene una duda significativa, porque la deriva sólo puede estimarse de manera muy aproximada. De nuevo, para que en el ejemplo se muestren distintos cálculos, asignaremos una duda del 45 % a la incertidumbre por deriva del medidor de temperatura y un 50 % a la incertidumbre por deriva del medidor de temperatura. Entonces:

$$\vartheta_{Tder} \cong \frac{1}{2(0,45)^2} = 2,4691 \rightarrow \vartheta_{Tder} = 2$$

$$\vartheta_{Pder} \cong \frac{1}{2(0,50)^2} = 2$$

En el caso de los grados de libertad de T_{der} , fue necesario truncar el valor porque los grados de libertad deben ser números enteros. Es preferible siempre redondear "hacia abajo", es decir, redondear al entero inferior, para evitar subestimar la duda sobre la incertidumbre.

Nos resta decidir la duda sobre la incertidumbre asignada a la constante de los gases R. El valor que estamos usando ha sido determinado a partir de varios experimentos independientes realizados por laboratorios del más alto nivel, y su incertidumbre se ha estimado teniendo en cuenta la diferencia entre los valores reportados por los laboratorios. Podríamos considerar que la duda sobre esa incertidumbre es baja. Le asignaremos un 15 % de duda, y entonces:

$$\vartheta_R \cong \frac{1}{2(0,15)^2} = 22,222 \to \vartheta_R = 22$$

A continuación, se utiliza la fórmula de Welch-Satterthwaite para hallar los grados de libertad de las magnitudes de entrada P y T:

$$\begin{split} \vartheta_{P} &= \frac{u^{4}(P)}{\left(\frac{\partial f}{\partial P_{med}}\right)^{4} u^{4}(P_{med})}{\vartheta_{Pmed}} + \frac{\left(\frac{\partial f}{\partial P_{rsl}}\right)^{4} u^{4}(P_{rsl})}{\vartheta_{Prsl}} + \frac{\left(\frac{\partial f}{\partial P_{der}}\right)^{4} u^{4}(P_{der})}{\vartheta_{Pder}} \\ \vartheta_{P} &= \frac{(921,605)^{4}}{\frac{(921,5)^{4}}{3} + \frac{(0,29)^{4}}{50} + \frac{(16,3)^{4}}{2}} = 3,0019 \to \vartheta_{P} = 3 \\ \vartheta_{T} &= \frac{u^{4}(T)}{\left(\frac{\partial f}{\partial T_{med}}\right)^{4} u^{4}(T_{med})}{\vartheta_{Tmed}} + \frac{\left(\frac{\partial f}{\partial T_{rsl}}\right)^{4} u^{4}(T_{rsl})}{\vartheta_{Trsl}} + \frac{\left(\frac{\partial f}{\partial T_{der}}\right)^{4} u^{4}(T_{der})}{\vartheta_{Tder}} \\ \vartheta_{T} &= \frac{(1,043512)^{4}}{\frac{(0,650)^{4}}{3} + \frac{(0,0029)^{4}}{200} + \frac{(0,816)^{4}}{2}} = 4,209952 \to \vartheta_{T} = 4 \end{split}$$

En este momento, ya tenemos calculados los grados de libertad de cada magnitud de entrada. Ahora procedemos a aplicar la fórmula de Welch-Satterthwaite para hallar los grados de libertad que se le asignarán al resultado de medición:

$$\vartheta_{v} = \frac{u_{\mathcal{C}}^{4}(v)}{\frac{\left(\frac{\partial f}{\partial P}\right)^{4} u^{4}(P)}{\vartheta_{P}} + \frac{\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)^{4} u^{4}(T)}{\vartheta_{T}} + \frac{\left(\frac{\partial f}{\partial R}\right)^{4} u^{4}(R)}{\vartheta_{R}}}$$

$$\vartheta_v = \frac{(1,9357E - 05)^4}{\frac{(-9,7482E - 09)^4 * (921,605)^4}{3} + \frac{(1,6431E - 05)^4 * (1,0435)^4}{4} + \frac{(0,0005932)^4 * (0,000048)^4}{22}}$$

$$\vartheta_n = 5.9045 \rightarrow \vartheta_n = 5$$

Ahora, buscamos el valor crítico correspondiente a un intervalo bilateral del 95 % para una distribución t. En la tabla de factores de cobertura vemos que el valor es 2,57. De esta manera, la incertidumbre expandida sería:

$$U = 2,57 * 0,000019 = 0,00004975$$

Y el reporte del resultado con incertidumbre expandida quedaría así:

$$v=0{,}004933 rac{m^3}{mol}$$
 con una incertidumbre expandida, correspondiente a un nivel de cobertura del 95 %, igual a $U=0{,}000050 rac{m^3}{mol}$

 \oplus Presentaremos ahora la incertidumbre expandida del ejemplo de medición de metano, con una cobertura del 99 %, usando distribución t con grados de libertad efectivos de acuerdo a Welch-Satterthwaite.

Los grados de libertad de las magnitudes medidas experimentalmente son el número de réplicas menos uno, de modo que $\vartheta_{Yp1}=6-1=5$, $\vartheta_{Yp2}=6-1=5$, $\vartheta_{Yp3}=6-1=5$ y $\vartheta_{Y0}=5-1=4$. Las magnitudes restantes son las composiciones de metano en los patrones, y asumiremos que la duda sobre la incertidumbre reportada es baja, de un 10 %:

$$\vartheta_{Xp1} = \vartheta_{Xp2} = \vartheta_{Xp3} \cong \frac{1}{2(0.10)^2} = 50$$

Ya tenemos los grados de libertad de todas las magnitudes de entrada, así que procedemos a aplicar la fórmula de Welch-Satterthwaite:

$$\theta_{X_0} = \frac{u_{\mathcal{C}}^4(X_0)}{\left(\frac{\partial f}{\partial X_{p1}}\right)^4 u^4(X_{p1})} + \frac{\left(\frac{\partial f}{\partial X_{p2}}\right)^4 u^4(X_{p2})}{\vartheta_{X_{p2}}} + \frac{\left(\frac{\partial f}{\partial X_{p3}}\right)^4 u^4(X_{p3})}{\vartheta_{X_{p3}}} + \frac{\left(\frac{\partial f}{\partial Y_{p1}}\right)^4 u^4(Y_{p1})}{\vartheta_{Y_{p1}}} + \frac{\left(\frac{\partial f}{\partial Y_{p2}}\right)^4 u^4(Y_{p2})}{\vartheta_{Y_{p2}}} + \frac{\left(\frac{\partial f}{\partial Y_{p3}}\right)^4 u^4(Y_{p3})}{\vartheta_{Y_{p3}}} +$$

$$\vartheta_{x_0} = \frac{0,0040^4}{\frac{0,5898^4 * 0,0019^4}{50} + \frac{0,2995^4 * 0,0024^4}{50} + \frac{0,1107^4 * 0,0012^4}{50} + \frac{-2,5E - 6^4 * 303^4}{5} + \frac{-1,3E - 6^4 * 194^4}{5} + \frac{-4,8E - 7^4 * 288^4}{5} + \frac{-4,2E - 6^4 * 871^4}{4}}{9}$$

$$\vartheta_{x_0} = 5,5293 \rightarrow \vartheta_{x_0} = 5$$

Ahora, buscamos el valor crítico correspondiente a un intervalo bilateral del 99 % para una distribución t con 5 grados de libertad; el valor es 4,03. Entonces la incertidumbre expandida es:

$$U = 4.03 * 0.0040 = 0.0162298$$

Y el reporte del resultado con incertidumbre expandida quedaría así:

 $X_0=0.859$ con una incertidumbre expandida, correspondiente a un nivel de cobertura del 99 %, igual a U=0.016

3

Estimación de incertidumbre usando método Monte Carlo

Contenido del capítulo

- 3.1. INTRODUCCIÓN
- 3.2. SIMULACIÓN MONTE CARLO PARA INCERTIDUMBRE
 - 3.2.1. Muestreo de las magnitudes de entrada
 - 3.2.2. Ejecución de los ensayos
- 3.3. CÁLCULO DE LOS RESULTADOS

Objetivos de aprendizaje

- Conocer la simulación Monte Carlo y las razones de su utilidad.
- Realizar el proceso de estimación de la incertidumbre de las mediciones usando simulación Monte Carlo.
- Reportar los resultados de la simulación Monte Carlo: valor del mensurando, incertidumbre del mensurando y/o incertidumbre expandida con su factor de cobertura.

3.1. INTRODUCCIÓN

El método Monte Carlo es una técnica de simulación computacional que consiste en aproximar expresiones matemáticas complejas usando una gran cantidad de muestras de distribuciones de probabilidad, con las cuales se genera un elevado número de resultados que son analizados estadísticamente para obtener una solución. Esta técnica ha podido desarrollarse gracias al progreso de las últimas décadas en informática y algoritmos, pues la confiabilidad de la simulación realizada depende de que la cantidad de ensayos sea grande, normalmente superior a 100 000 experimentos simulados, y de que la generación de números aleatorios sea adecuada.

El método Monte Carlo puede utilizarse para aproximar la solución de problemas determinísticos (por ejemplo, aproximar el valor de π) o para modelar problemas aleatorios (por ejemplo, determinar la distribución de probabilidad que sigue el mensurando en una medición). Cuando se usa Monte Carlo para modelar problemas aleatorios, el método funciona gracias a la ley de los grandes números, y a la definición de probabilidad. La ley de los grandes números es un teorema que establece que a medida que se incrementa el número de veces que se realiza un experimento aleatorio, el promedio de los resultados obtenidos tiende al promedio verdadero del experimento aleatorio. Por otra parte, uno de los enfoques válidos de la probabilidad es la llamada "probabilidad frecuentista", según la cual la probabilidad de un resultado de un experimento aleatorio es la frecuencia relativa con que ocurre tal resultado al repetir el experimento muchas veces.

El procedimiento de aplicación de Monte Carlo para problemas aleatorios comienza con la identificación de las variables de interés en el problema, y la asignación de las distribuciones de probabilidad que sigue cada una de las variables aleatorias que intervengan. Luego se describe el modelo, y se ejecuta muchas veces el cálculo de la variable de respuesta, cada vez calculando el valor

de cada variable aleatoria a partir de un muestreo de la distribución de probabilidad que se les asignó. Por último, se usan los valores obtenidos de la variable de respuesta para aproximar la distribución de probabilidad que sigue dicha variable, por medio del cálculo de parámetros como media y varianza y del uso de gráficos para visualizar la aproximación obtenida de la distribución de probabilidad.

♦ Vamos a ver cómo al repetir muchas veces un experimento aleatorio, el resultado se aproxima cada vez más a la verdadera distribución de probabilidad del experimento. Utilizaremos Excel para este ejemplo y los siguientes de esta sección, debido a que es una herramienta muy conocida. Sin embargo, en realidad no es la herramienta de elección para ejecutar simulaciones Monte Carlo.

Simularemos 10 lanzamientos de dado en Excel, introduciendo la siguiente fórmula en 10 celdas de una misma columna:

=MULTIPLO.SUPERIOR.MAT(6*ALEATORIO())

La fórmula "ALEATORIO()" genera un número aleatorio con precisión sencilla (alrededor de 15 cifras significativas) mayor o igual a 0 y menor que 1, con igual probabilidad en todo el rango. Al multiplicar ese número aleatorio por 6, se obtiene un número aleatorio que es mayor o igual a 0 y menor a 6, con probabilidad uniforme. La función "MULTIPLO.SUPERIOR.MAT()" redondea el valor al entero superior, obteniéndose un número entero entre 1 y 6, de modo que queda simulado el lanzamiento del dado.

Cada vez que se oprime la tecla F9, Excel vuelve a hacer los cálculos de modo que se realiza de nuevo la generación de números aleatorios, y se simula el proceso de lanzar 10 veces un dado. Para visualizar los resultados por medio de un histograma, debajo de la simulación se agrega una columna con los intervalos de clase (en este caso, los enteros de 1 a 6), y otra columna en la que se registra la frecuencia relativa de resultados para cada intervalo de clase. Esta se calcula usando la siguiente fórmula:

=CONTAR.SI(A2:A11; 1)/10

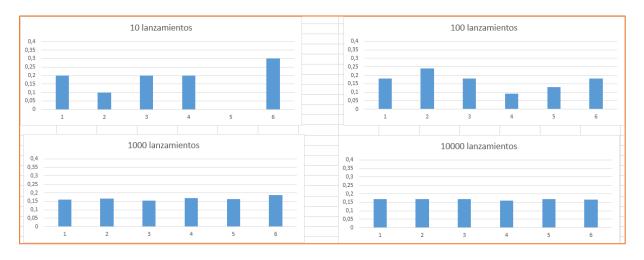
La función "CONTAR.SI()" cuenta el número de elementos en el rango que cumple con una condición particular; en la fórmula anotada antes, se contabiliza el número de elementos del rango A2:A11 que valen 1, y por consiguiente registra cuántos de los 10 lanzamientos de dado arrojaron un 1 como resultado. Ese conteo corresponde a la frecuencia de ocurrencia del resultado; para obtener la frecuencia relativa, se divide la frecuencia en el total de experimentos, y por eso en la fórmula se divide en 10 al número de resultados obtenidos.

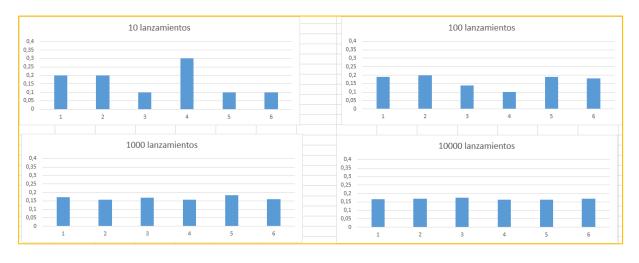
La apariencia del modelado se muestra a continuación; al oprimir F9 se actualizan los valores y cambian las frecuencias relativas.

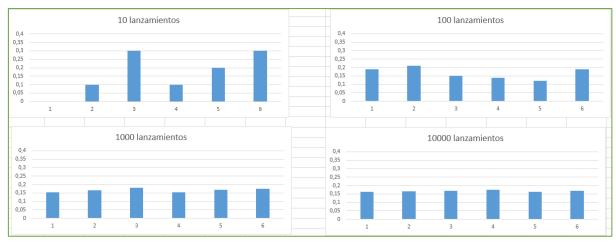
| 10 lanzamien | tos | 10 lanzamien | tos | 10 lanzamien | tos |
|--------------|-----|--------------|-----|--------------|-----|
| 3 | | 5 | | 6 | |
| 3 | | 1 | | 5 | |
| 4 | | 4 | | 5 | |
| 3 | | 6 | | 3 | |
| 6 | | 2 | | 1 | |
| 2 | | 6 | | 6 | |
| 6 | | 6 | | 2 | |
| 6 | | 3 | | 6 | |
| 2 | | 6 | | 2 | |
| 4 | | 3 | | 6 | |
| | | | | | |
| 1 | 0 | 1 | 0,1 | 1 | 0,1 |
| 2 | 0,2 | 2 | 0,1 | 2 | 0,2 |
| 3 | 0,3 | 3 | 0,2 | 3 | 0,1 |
| 4 | 0,2 | 4 | 0,1 | 4 | 0 |
| 5 | 0 | 5 | 0,1 | 5 | 0,2 |
| 6 | 0,3 | 6 | 0,4 | 6 | 0,4 |

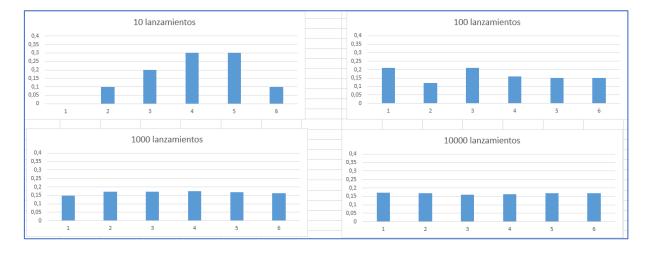
A continuación, se inserta un gráfico de barras, en el cual la columna con números de 1 a 6 se introduce como "Nombre de la serie", y la columna con las frecuencias relativas se declara como "Valores de la serie". Se obtiene un histograma que representa la aproximación de la distribución de probabilidad del lanzamiento de 1 dado, obtenida a partir de 10 ensayos computacionales.

Repita el procedimiento para 100 lanzamientos, y para 1000 lanzamientos. La comparación de los histogramas de cada una de las simulaciones muestra que a medida que se incrementa el número de ensayos usados, los histogramas se acercan mejor a la verdadera distribución de probabilidad del lanzamiento de un dado, que es una distribución discreta uniforme (es decir, que todos los resultados tienen igual probabilidad de ocurrir). A continuación se muestran ejemplos de los histogramas obtenidos usando 10, 100, 1000 y 10000 ensayos.









Los gráficos mostrados permiten ver cómo el incremento del número de simulaciones o ensayos mejora los resultados obtenidos con el método. Esto es cierto para cualquier simulación Monte Carlo: a medida que aumenta el número de ensayos, el método da resultados cada vez mejores, hasta cierto número de ensayos sobre el cual los resultados no mejoran apreciablemente porque ya se aproximan suficientemente bien a lo que sucede en realidad. Normalmente ese número mínimo de ensayos requeridos para un muy buen modelado está por encima de 1x10⁵.

3.2. SIMULACIÓN MONTE CARLO PARA INCERTIDUMBRE

La simulación Monte Carlo es una herramienta poderosa para la estimación de incertidumbre en las mediciones. Su aplicación requiere un trabajo de modelado más sencillo que cuando se aplica el método GUM, y adicionalmente, su rango de validez es mucho más amplio: se puede asegurar que la estimación de incertidumbre al usar método Monte Carlo con un suficiente número de ensayos es siempre consistente con el modelo de medición usado y con las distribuciones de probabilidad asignadas a las magnitudes de entrada. En otras palabras, se garantiza que la estimación es correcta mientras el modelo de medición y las distribuciones de las magnitudes de entrada estén bien. En cambio, el método GUM puede dar estimaciones erróneas de la incertidumbre en diversas situaciones, debido a que el método se basa en varias aproximaciones.

Recordemos que el método GUM puede fallar cuando la linealización del modelo es una representación inadecuada del problema; en estos casos, tanto la estimación del mensurando como la incertidumbre estándar estimados por el método GUM no son confiables. Otro caso en que el método GUM falla es cuando se presenta una marcada asimetría en la distribución del mensurando u otro motivo que ocasione que su distribución se aleje mucho de una distribución t o una normal; en esta situación puede obtenerse una incertidumbre expandida irreal. Otras situaciones en las cuales el método GUM no es la mejor opción incluyen: (1) cuando las incertidumbres de las magnitudes de entrada no son de la misma magnitud; (2) cuando es difícil o inconveniente hallar las derivadas parciales requeridas en la fórmula del método GUM; (3) cuando los modelos son muy complicados; y (4) cuando las distribuciones de probabilidad de las magnitudes de entrada son asimétricas.

El Suplemento 1 de la GUM menciona, además, las siguientes ventajas del uso del método Monte Carlo en la estimación de incertidumbre de mediciones:

- a) Se reduce el esfuerzo de análisis requerido para modelos complicados o no lineales, especialmente teniendo en cuenta que no es necesario calcular derivadas parciales de primer orden o superior, que sí se necesitan al aplicar el método GUM.
- b) Se obtiene en general una mejor estimación del valor del mensurando Y para modelos no lineales.
- c) Se consigue un valor mejorado de incertidumbre estándar asociado a la estimación de *Y* para modelos no lineales, especialmente cuando a algunas magnitudes de entrada se les asigna distribuciones de probabilidad diferentes a la normal.
- d) Se pueden obtener intervalos de cobertura para una probabilidad de cobertura estipulada aunque el mensurando Y no pueda ser apropiadamente aproximado con distribuciones normales o t de Student. Dichas aproximaciones inadecuadas pueden surgir si (1) la distribución

de probabilidad asignada a una magnitud de entrada dominante no es normal ni t, (2) el modelo no es lineal, o (3) el error de aproximación en el que se incurre al usar la fórmula de Welch-Satterthwaite para los grado de libertad efectivos no es despreciable.

e) No se necesita calcular un factor de cobertura para determinar un intervalo de cobertura.

Tras las etapas de formulación y experimentación (los cinco primeros pasos del proceso de estimación de incertidumbre), se procede a la aplicación de la simulación Monte Carlo para estimar la incertidumbre del mensurando. Cada ensayo de los muchos que debe ejecutar el computador consta de tomar una muestra aleatoria de cada magnitud de entrada siguiendo la distribución de probabilidad asignada a cada una, y de calcular el mensurando según el modelo de medición usando los valores obtenidos para cada magnitud de entrada en la muestra aleatoria recién hecha. De este modo, cada ensayo arroja un valor del mensurando; al repetir esto cientos de miles o millones de veces, finalmente se obtiene igual número de valores calculados del mensurando, que representan lo que se podría obtener al llevar a cabo en realidad la medición cientos de miles o millones de veces. De esta manera, los valores obtenidos se utilizan para aproximar la distribución de probabilidad del mensurando, pudiéndose obtener el valor estimado del mensurando, su incertidumbre estándar estimada, intervalo de cobertura e incertidumbre expandida, e incluso presentar gráficamente la aproximación resultante al tipo de distribución de probabilidad que sigue el mensurando.

3.2.1. Muestreo de las magnitudes de entrada

Teniendo definidas las distribuciones de probabilidad que se usarán, el primer paso será elegir el software con el que se hará la simulación. Hoy en día existen muchas opciones válidas, incluyendo lenguajes de programación y programas creados para cálculos matemáticos: Matlab, Scilab, R, Octave, Python, Fortran, C#, etc. No es recomendable utilizar Excel para ejecutar la simulación Monte Carlo; sin embargo, los ejemplos en el presente texto se trabajarán en Excel con un número limitado de ensayos, teniendo en cuenta que el conocimiento de esta hoja de cálculo es bastante generalizado y el objetivo es que se comprenda la aplicación del método Monte Carlo para la estimación de incertidumbre.

En cada ensayo de la simulación, debe tomarse una muestra para cada variable aleatoria, de acuerdo a la distribución de probabilidad decidida para cada una de dichas variables. En la siguiente tabla se describen procedimientos de muestreo válidos para generar dichas muestras a partir de pseudogeneradores de números aleatorios para distribuciones rectangular estándar, normal estándar y t central. El código específico para implementar estos muestreos depende del software usado; en la última columna se presenta código de ejemplo para Excel 2013, donde en dorado se presentan cantidades que deben reemplazarse por la celda donde se encuentra el valor correspondiente, y en naranja se señala el sitio donde se utiliza el pseudo-generador aleatorio de distribución rectangular estándar de Excel.

| Tipo de distribución | Parámetros | Procedimiento de muestreo | Ejemplo en Excel |
|--|---|---|--|
| Rectangular (uniforme) | R(a, b) a: valor inferior del rango de la variable b: valor superior del rango de la variable | 1) Tomar un número aleatorio r de la distribución rectangular estándar R(0, 1). 2) Calcular $a + (b - a)r$ | =a+((b-a)*(ALEATORIO())) |
| Trapezoide (uniforme con límites inexactos) | CTrap(a, b, d) $a \pm d$: valor inferior del rango de la variable $b \pm d$: valor superior del rango de la variable | aleatorios r_1 y r_2 de la distribución rectangular estándar R(0, 1). 2) Calcular $a_S + (b_S - a_S)r_2$ Donde: $a_S = (a - d) + 2dr_1$ $b_S = (a + b) - a_S$ | , |
| Triangular | Tr(a, b) a: valor inferior del rango de la variable b: valor superior del rango de la variable | 1) Tomar dos números aleatorios r_1 y r_2 de la distribución rectangular estándar R(0, 1). 2) Calcular $a + \frac{b-a}{2}(r_1 + r_2)$ | · · |
| Normal | $N(\bar{x}, u^2(x))$ \bar{x} : media de la variable $u^2(x)$: varianza (incertidumbre al cuadrado) de la variable | , , , | INV.NORM.ESTAND |
| t (Student) | $t_{\vartheta}(\bar{x}, s^2/n)$ \bar{x} : media de la variable s^2/n : varianza (incertidumbre al cuadrado) de la variable ϑ : grados de libertad de la distribución | 1) Tomar un número aleatorio de la distribución t central t_{ϑ} con $\vartheta=n-1$ grados de libertad. 2) Calcular $\bar{x}+\left(\frac{s}{\sqrt{n}}*t\right)$ | $= \bar{x} + \left(\frac{s}{\sqrt{n}} * \text{INV.T(ALEATORIO()}; \vartheta)\right)$ |

| Arcoseno | $\cup(a,b)$ | 1) Tomar un número | =((a+b)/2)+((((b-a)/2)* |
|----------|----------------------------|---|----------------------------|
| | La variable representa | aleatorio r de la | SENO(2*PI()*ALEATORIO()))) |
| | un ciclo sinusoidal | distribución rectangular | |
| | entre el límite inferior | estándar R(0, 1). | |
| | a y el límite superior b | 2) Calcular | |
| | | $a+b$ $b-a$ sono $(2\pi r)$ | |
| | | $\frac{a+b}{2} + \frac{b-a}{2} \operatorname{seno}(2\pi r)$ | |

3.2.2. Ejecución de los ensayos

Cada uno de los ensayos (experimentos, simulaciones) comienza realizando un muestreo de cada una de las magnitudes de entrada, como se explicó en la sección anterior. A continuación, se procede a aplicar las ecuaciones del modelo de medición para determinar el valor del mensurando en el ensayo particular. Este valor obtenido se almacena en un vector (o cualquier otro objeto con el cual se puedan almacenar muchos números), que contendrá todos los resultados de los ensayos que se ejecuten en la simulación.

Como el método Monte Carlo se basa en la simulación de una gran cantidad de resultados, el proceso llevado a cabo para ejecutar un ensayo debe repetirse muchas veces. Dependiendo del software usado, la programación de estas repeticiones varía un poco: en casi cualquier programa esto se puede hacer usando bucles y almacenando tanto los muestreos como los resultados en vectores, matrices, listas o *arrays*; en cambio, en Excel se puede ejecutar cada ensayo (con sus respectivos muestreos y cálculos) en una fila, de modo que el almacenamiento de muestreos y resultados se hace en la misma hoja de cálculo, y para repetir la simulación se copia la fila donde se programó el ensayo y se pega el número de veces que se desee en otras filas (habiendo congelado previamente las referencias que lo requieran).

El número de repeticiones debe ser elevado para que los resultados sean adecuados. Utilizar 1 000 000 de simulaciones es suficiente para la mayoría de situaciones, aunque algunos problemas complejos pueden tardar mucho tiempo, y en este caso puede ser preferible utilizar 100 000 simulaciones para disminuir el tiempo de cómputo. En cualquier caso, la simulación Monte Carlo es un proceso que requiere bastantes cálculos para el ordenador, y computadores con bajas prestaciones pueden no ser aptos para que estas simulaciones no tarden cantidades excesivas de tiempo. Utilizar Excel para llevar a cabo estas simulaciones también es más ineficiente que usar un lenguaje de programación o un software especializado para cálculos numéricos.

3.3. CÁLCULO DE LOS RESULTADOS

Tras la ejecución de los ensayos, resta sólo calcular el valor esperado del mensurando y su incertidumbre. Para estos cálculos, sólo se necesita el vector (o lista, o columna de Excel, etc.) donde se almacenaron los resultados de los 100 000 o 1 000 000 de ensayos (o la cantidad que sea).

- El valor esperado del mensurando, es decir, el resultado de la medición, es simplemente el promedio de los resultados de los ensayos. Entonces se suman todos los elementos de la lista de resultados y se dividen en el número de ensayos, o se utiliza una función del software que calcule el promedio de la lista, vector o columna de Excel.
- El valor estimado de la incertidumbre del mensurando u(y) es sencillamente la desviación estándar de los resultados de los ensayos. Entonces, se utiliza una función del software con la cual se calcule la desviación estándar de los elementos en la lista o vector de resultados, y listo.
- Los intervalos de cobertura también se calculan basándose únicamente en la lista de resultados de los ensayos. Para hallar los límites del intervalo de cobertura, primero hay que ordenar de menor a mayor todos los resultados obtenidos (el ordenamiento de los resultados puede ser pesado computacionalmente; depende mucho de la eficiencia del algoritmo de ordenamiento que tenga el programa). Luego, se identifican los valores que quedan en ciertas posiciones específicas del listado ordenado, y ellos serán los límites del intervalo de cobertura.

La determinación de las posiciones se hace de la siguiente manera: sea q=pM, donde p es la probabilidad deseada para el intervalo de cobertura (en fracción, de modo que si el intervalo deseado es del 95%, entonces p=0,95) y M el número de ensayos de la simulación. Tras haber ordenado la lista de resultados (de menor a mayor), el límite inferior del intervalo de cobertura deseado es el valor que se encuentra en la posición $\frac{M-q}{2}$, y el límite superior del intervalo es el número en la posición $\frac{M-q}{2}+q=\frac{M+q}{2}$. En caso de que q no sea entero, se toma su parte entera (aunque si se hicieron suficientes ensayos, es muy difícil que q no sea entero).

• A partir del intervalo de cobertura puede determinarse la incertidumbre expandida U(y): será la diferencia entre el límite superior del intervalo de cobertura y el valor esperado del mensurando (o de manera equivalente, la diferencia entre el valor esperado del mensurando y el límite inferior del intervalo de cobertura). La única excepción a este cálculo surge cuando la distribución del mensurando no es simétrica (se hace evidente cuando las dos maneras de calcular U(y) que se mencionaron dan diferente valor), pero son casos raros en los cuales el concepto de incertidumbre expandida no es válido.

• Por último, puede calcularse también el factor de cobertura, aunque no es estrictamente necesario (pues pudo calcularse la incertidumbre expandida sin definir en ningún momento un factor de cobertura). El factor de cobertura k es sencillamente la división entre la incertidumbre expandida U(y) y la incertidumbre estimada del mensurando u(y):

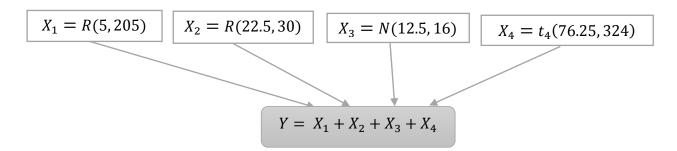
$$k = \frac{U(y)}{u(y)}$$

 \oplus Suponga que se desea calcular un mensurando Y que depende de cuatro magnitudes de entrada como lo representa el siguiente modelo:

$$Y = X_1 + X_2 + X_3 + X_4$$

La variable X_1 puede tomar cualquier valor entre 5 y 205 con probabilidad constante. X_2 tiene probabilidad uniforme en todo su rango, que ve de 22,5 a 30. X_3 se modela por medio de una distribución normal con media 12,5 y desviación estándar 4. X_4 se representará con una distribución t con 4 grados de libertad, media 76,25 y desviación estándar 18.

En este punto, ya está lista la etapa de formulación, que puede representarse con el siguiente gráfico:



Como se mencionó antes, se usará Excel para ilustrar la aplicación, pero se limitará el número de experimentos a 10 000. Se comienza por anotar los parámetros de las distribuciones de las magnitudes de entrada, por ejemplo:

| X1 | uniforme | a1 | 5 | b1 | 205 | | |
|----|----------|----|-------|----|-----|------|---|
| X2 | uniforme | a2 | 22,5 | b2 | 30 | | |
| Х3 | normal | m3 | 12,5 | s3 | 4 | | |
| X4 | t | m4 | 76,25 | s4 | 18 | gdl4 | 4 |

A continuación, se programa un ensayo en una fila de la hoja de cálculo. Creamos encabezados de la siguiente manera:

| | Ensayo | X1 | X2 | Х3 | X4 | Υ |
|--|--------|----|----|----|----|---|
|--|--------|----|----|----|----|---|

Y así, se obtendrá una tabla en la cual cada fila contendrá un ensayo de la simulación (cada ensayo consistirá en tomar una muestra aleatoria para cada magnitud de entrada, y en calcular el correspondiente valor del mensurando para las muestras tomadas). Los muestreos de las magnitudes se declaran de la siguiente manera:

```
• < X_1 > =a1+((b1-a1)*(ALEATORIO()))

• < X_2 > =a2+((b2-a2)*(ALEATORIO()))

• < X_3 > =m3+(s3*INV.NORM.ESTAND(ALEATORIO()))

• < X_4 > =m4+(s4*INV.T(ALEATORIO();gdl4))
```

Y el mensurando se halla así:

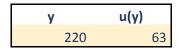
• < *Y* > = X1+X2+X3+X4

Ya se tiene programado el primer ensayo; para que se ejecute 10 000 veces, se requiere copiar la fila del ensayo programado y pegarla 9 999 veces debajo de dicho ensayo (se debe garantizar que las referencias a los valores de los parámetros sean fijas). La tabla tendrá la siguiente apariencia:

| Ensayo | X1 | X2 | Х3 | X4 | Υ |
|--------|------------|------------|------------|------------|------------|
| 1 | 31,038428 | 25,2007843 | 13,255205 | 75,1638956 | 144,658313 |
| 2 | 88,2484067 | 23,1754755 | 16,8014729 | 81,2029369 | 209,428292 |
| 3 | 9,35595561 | 26,3999138 | 13,2302949 | 107,915704 | 156,901869 |
| 4 | 24,6852094 | 28,9240581 | 14,6874231 | 87,8402764 | 156,136967 |
| 5 | 38,268626 | 29,4974357 | 14,706522 | 62,2889557 | 144,761539 |
| 6 | 174,105303 | 27,9624917 | 11,6293702 | 79,7264002 | 293,423565 |
| 7 | 154,887684 | 27,4676037 | 17,3497244 | 76,6384127 | 276,343425 |
| 8 | 16,8788249 | 28,069459 | 9,59473283 | 67,5692735 | 122,11229 |
| 9 | 146,788081 | 22,8635491 | 10,7435358 | 75,8108594 | 256,206025 |
| 10 | 159,415689 | 23,1352114 | 13,7742984 | 76,528302 | 272,8535 |
| 11 | 150,734128 | 26,1192907 | 8,70714905 | 66,7540486 | 252,314616 |
| 12 | 71,6568767 | 27,2087254 | 8,56013256 | 110,421373 | 217,847108 |
| 13 | 78,0486078 | 23,3329395 | 15,1355901 | 69,0200588 | 185,537196 |
| 14 | 16,1132791 | 27,4905684 | 12,5779076 | 118,208037 | 174,389792 |
| 15 | 184,606168 | 24,0711501 | 12,1014589 | 108,950598 | 329,729375 |
| 16 | 96,2095444 | 25,5151358 | 17,6842387 | 85,9664939 | 225,375413 |
| 17 | 129,389564 | 26,7085569 | 14,1531721 | 74,346485 | 244,597778 |
| 18 | 76,7242608 | 23,2978623 | 13,5446389 | 93,1400937 | 206,706856 |
| 19 | 22,8263773 | 25,528067 | 23,0943562 | 60,8894392 | 132,33824 |
| 20 | 201,125959 | 29,4806298 | 12,7555566 | 57,3203009 | 300,682446 |

Los valores que aparezcan serán diferente para cada simulación. Incluso, oprimir la tecla F9 ocasiona que todos los valores cambien, pues con esa instrucción Excel recalcula las fórmulas, y los ensayos del Monte Carlo dependen del muestreo aleatorio.

Sólo falta obtener los resultados. Para determinar el valor esperado del mensurando, se promedian los 10 000 valores que se encuentran en la columna *Y*. La incertidumbre del mensurando se halla sacando desviación estándar a los 10 000 datos de la columna *Y*. El resultado debe ser el siguiente (o muy cercano):



Para el intervalo de cobertura, es necesario copiar los 10 000 valores calculados del mensurando y pegarlos en una nueva columna (hay que pegar sólo los valores, no las fórmulas), y ordenar los elementos de esa columna. De esa manera, quedan ordenados los 10 000 valores de una simulación Monte Carlo. A continuación, se elige el porcentaje de cobertura deseado, y se calcula las posiciones de los valores en el vector ordenado que contienen los límites inferior y superior del intervalo de cobertura, como se describió en la sección 3.4. Las fórmulas de las posiciones serían:

- (M-((%cobertura/100)*M))/2)
- (M+((%cobertura/100)*M))/2)

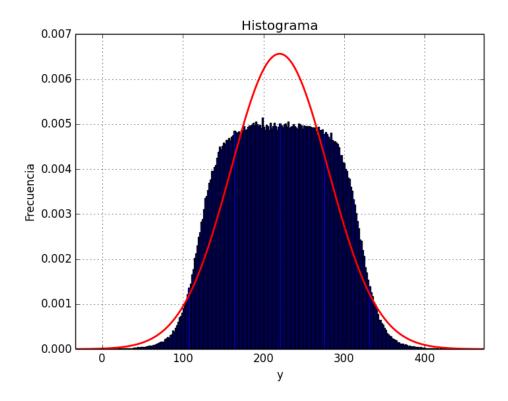
El resultado será:

| %cobertura | 95 |
|--------------|-----------|
| M | 10000 |
| posic inf | 259 |
| posic sup | 9759 |
| Intervalo de | cobertura |
| lím. inf. | 0,027198 |
| lím. sup. | 0,027412 |

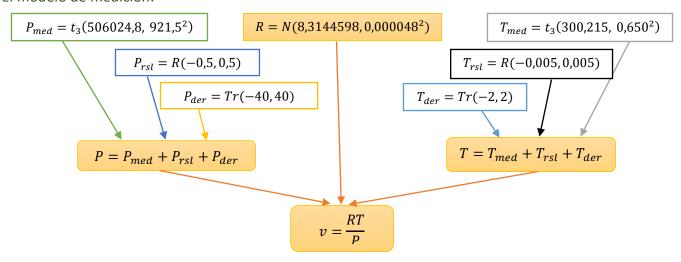
Por último, se calcula la incertidumbre expandida, restándole al límite superior del intervalo de cobertura el valor estimado del mensurando (o restándole al valor estimado del mensurando el valor del límite inferior del intervalo de cobertura). Es posible calcular un factor de cobertura también, dividiendo la incertidumbre expandida entre la incertidumbre estimada del mensurando, con lo que se obtiene lo siguiente:

| U(y) | 0,00011 |
|------|---------|
| k | 1,95 |

En comparación, con el método GUM se obtiene en este ejemplo que la incertidumbre de y vale 61 (el valor del mensurando sí da igual), y por consiguiente hay una diferencia de alrededor del 5% entre el valor dado por GUM y el dado por Monte Carlo. Adicionalmente, según GUM los grados de libertad efectivos son 99, así que según ese método el mensurando sigue una distribución prácticamente normal, pero una gráfica de los valores simulados por Monte Carlo muestra que la distribución de y es muy diferente a una normal. En la siguiente gráfica, la línea roja representa la distribución de probabilidad según el método GUM, mientras que los histogramas son el resultado obtenido al aplicar el método Monte Carlo (esta gráfica se obtuvo ejecutando el método Monte Carlo en Python, con un millón de ensayos):



 Resolveremos ahora el ejemplo de la medición del volumen molar de la mezcla de gases. Recordemos el modelo de medición:



Y el resumen de los resultados de medición y las distribuciones de probabilidad asignadas a las fuentes de incertidumbre:

| Var. Aleat. | Unidades | Tipo | Distribución | Datos | (tipo A) / P | Media | Incertidumbre | | |
|-------------|-----------|--------|--------------|--------|--------------|---------|---------------|-----------|----------|
| Pmed | Pa | Tipo A | t | 505148 | 508468 | 504187 | 506296 | 506024,8 | 921,5 |
| Prsl | Pa | Тіро В | Uniforme | a- | -0,5 | a+ | 0,5 | 0 | 0,29 |
| Pder | Pa | Тіро В | Triangular | a- | -40 | a+ | 40 | 0 | 16,3 |
| Tmed | K | Tipo A | t | 300,26 | 301,56 | 298,45 | 300,59 | 300,215 | 0,650 |
| Trsl | K | Тіро В | Uniforme | a- | -0,005 | a+ | 0,005 | 0 | 0,0029 |
| Tder | K | Тіро В | Triangular | a- | -2 | a+ | 2 | 0 | 0,816 |
| R | J/(mol*K) | Тіро В | Normal | mue | 8,3144598 | sigma^2 | 2,304E-09 | 8,3144598 | 0,000048 |

Ahora procedemos a programar la toma de muestras. En cada ensayo, se simularán muestras aleatorias de cada magnitud de entrada y fuente de variabilidad, y el cálculo del mensurando resultante, de modo que necesitamos una tabla con los siguientes encabezados:

Haremos una simulación Monte Carlo con 10 000 experimentos. Se realizan los muestreos de las siete variables aleatorias. Luego, se calculan P y T del ensayo con $P=P_{med}+P_{rsl}+P_{der}$ y $T=T_{med}+T_{rsl}+T_{der}$, y por último el volumen molar con el modelo de medición (hay que asegurarse que la referencia a la constante de los gases sí quede fija). Luego se copian 9 999 veces las fórmulas, y se obtiene una tabla con la siguiente apariencia:

| Ensayo | Pmed | Prsl | Pder | Tmed | Trsl | Tder | Р | T | R | v [m3/mol] |
|--------|------------|-------------|-------------|------------|-------------|-------------|------------|------------|------------|------------|
| 1 | 507172,59 | -0,35551651 | 2,92942338 | 297,53046 | -0,00091887 | -0,29272572 | 507175,164 | 297,236816 | 8,31444383 | 0,00487279 |
| 2 | 506550,104 | -0,22627153 | -21,6722573 | 299,700585 | 0,00422865 | 0,40822245 | 506528,205 | 300,113036 | 8,31443158 | 0,00492622 |
| 3 | 504656,413 | 0,30493223 | -15,6048006 | 298,778607 | 0,00229858 | 0,35217619 | 504641,113 | 299,133082 | 8,31444223 | 0,0049285 |

| 4 | 508076,515 | -0,39622526 | -5,54852233 | 300,234228 | 0,00176936 | 0,10171059 | 508070,571 | 300,337708 | 8,31444538 | 0,00491495 |
|----|------------|-------------|-------------|------------|-------------|-------------|------------|------------|------------|------------|
| 5 | 506163,243 | -0,3549509 | -23,846448 | 300,455556 | 0,00350224 | -1,66191107 | 506139,042 | 298,797147 | 8,31447118 | 0,00490841 |
| 6 | 505479,302 | -0,47036363 | -21,9666997 | 301,52926 | 0,00398386 | -0,01582748 | 505456,865 | 301,517416 | 8,31443857 | 0,00495977 |
| 7 | 506229,112 | 0,41382306 | -8,43346132 | 300,594898 | 0,00215699 | -0,75477622 | 506221,093 | 299,842279 | 8,31442931 | 0,00492476 |
| 8 | 503959,728 | 0,30579485 | -22,3456979 | 299,850188 | 0,0014262 | 0,81887321 | 503937,688 | 300,670488 | 8,31438232 | 0,00496071 |
| 9 | 505125,314 | -0,49072158 | -17,8479966 | 300,798344 | 0,00293291 | -0,90419528 | 505106,975 | 299,897081 | 8,31448718 | 0,00493656 |
| 10 | 507148,659 | 0,09997094 | -0,88539235 | 300,32948 | -0,00165808 | -0,91045195 | 507147,874 | 299,41737 | 8,31441466 | 0,00490879 |
| 11 | 504413,118 | 0,47488708 | -10,0031614 | 300,153835 | 0,00103248 | 1,66386769 | 504403,59 | 301,818735 | 8,3144615 | 0,0049751 |
| 12 | 502007,939 | -0,14096102 | 1,51434318 | 300,127107 | -0,00123345 | -1,08973514 | 502009,313 | 299,036139 | 8,31448757 | 0,00495276 |
| 13 | 505201,481 | 0,35340242 | 4,27433803 | 299,935096 | -0,0044073 | -0,26839968 | 505206,109 | 299,662289 | 8,31438001 | 0,00493166 |
| 14 | 505969,928 | -0,08983251 | -9,37697176 | 300,489124 | 0,00366866 | 0,12959403 | 505960,461 | 300,622387 | 8,31448539 | 0,00494015 |
| 15 | 500217,743 | -0,10097251 | 16,5464171 | 300,398002 | 0,00090549 | 0,33441831 | 500234,189 | 300,733326 | 8,31438642 | 0,00499848 |
| 16 | 506093,642 | -0,16931946 | 39,3602443 | 298,751277 | 0,00281363 | 0,89795447 | 506132,833 | 299,652045 | 8,31448636 | 0,00492253 |
| 17 | 505875,403 | -0,05794118 | 11,3002046 | 298,462262 | -0,00054703 | 0,0874269 | 505886,645 | 298,549142 | 8,31446732 | 0,00490679 |
| 18 | 505589,733 | 0,23527528 | -5,23437224 | 300,33664 | 0,00471304 | -0,03227117 | 505584,734 | 300,309082 | 8,31442354 | 0,00493863 |
| 19 | 504876,801 | 0,2407752 | 4,3897964 | 300,802696 | 0,0004905 | -0,36303148 | 504881,432 | 300,440155 | 8,31441494 | 0,00494766 |
| 20 | 507714,94 | -0,48827428 | -20,4116966 | 300,691233 | 0,00147712 | 1,17323688 | 507694,04 | 301,865947 | 8,31454297 | 0,00494368 |

Por último, se calcular el valor del mensurando y su incertidumbre. También se pueden calcular el intervalo de cobertura, la incertidumbre expandida y su correspondiente factor de cobertura. Recordemos que el resultado de medición será el promedio de los 10 000 valores en la columna \boldsymbol{v} de la tabla (es decir, los volúmenes molares de cada ensayo simulado), y la incertidumbre será la desviación estándar de los 10 000 valores de \boldsymbol{v} :

| V | u(v) |
|------------|-------------|
| 0,00493252 | 2,74916E-05 |

Así que el resultado se reporta así:

$$v=0.004933 \frac{m^3}{mol}$$
 con incertidumbre $u_C(v)=0.000027 \frac{m^3}{mol}$

El resultado de la medición es idéntico al obtenido por el método GUM. Sin embargo, la incertidumbre sí difiere significativamente, teniendo en cuenta que por el método GUM se obtuvo una incertidumbre estándar $u_{\rm C}(v)=0,000019$.

Si se desea reportar la incertidumbre del resultado de medición como incertidumbre expandida, el cálculo nos conduce a los siguientes resultados:

| %cobertura | 95 |
|------------|-------|
| M | 10000 |
| posic inf | 259 |

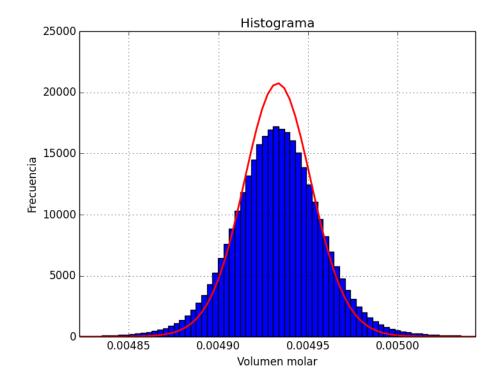
| posic sup | 9759 | | | |
|--------------|-------------|--|--|--|
| Intervalo de | cobertura | | | |
| lím. inf. | 0,004881471 | | | |
| lím. sup. | 0,004984954 | | | |
| | | | | |

| U(y) | 5,19111E-05 |
|------|-------------|
| k | 1,908 |

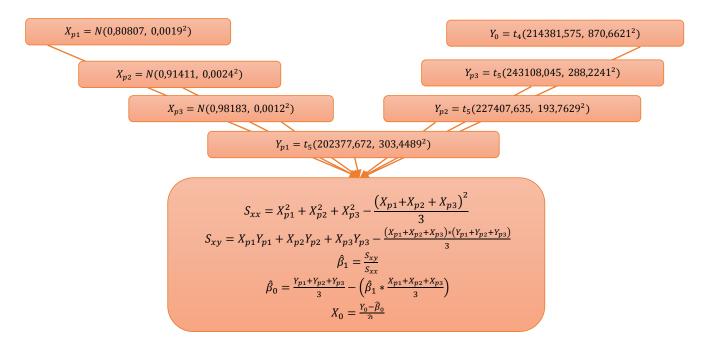
De modo que el reporte del resultado, usando incertidumbre expandida, sería:

$$v=0{,}004933 rac{m^3}{mol}$$
 con una incertidumbre expandida, correspondiente a un nivel de cobertura del 95 %, igual a $U=0{,}000053 rac{m^3}{mol}$

El siguiente gráfico muestra la comparación entre la distribución del mensurando obtenida por el método GUM (línea roja) con los histogramas del mensurando simulado por el método Monte Carlo con 1 000 000 de ensayos. El método GUM en este caso subestima la incertidumbre del mensurando, haciéndose evidente en la gráfica porque existe probabilidad más alta que la prevista por GUM en las colas de la distribución. En cualquier caso, como la incertidumbre es tan pequeña (0,55 % del valor del resultado de la medición), para la mayoría de fines prácticos el error que se comete al usar GUM en este ejemplo no es importante (según GUM la incertidumbre relativa al resultado de medición es de un 0,39 %, acertando en el orden de magnitud de la incertidumbre).



Aplicaremos simulación Monte Carlo al ejemplo de la medición de metano por cromatografía.
 Recordemos el modelo de medición:



Y el resumen de los resultados de medición y las distribuciones de probabilidad asignadas a las fuentes de incertidumbre:

| Var. Aleat. | Unidades | Tipo | Distribución | | Dato | Media | Incertidumbre | | | |
|-------------|---------------|--------|--------------|------------|------------|------------|---------------|---------------------|-----------------------|----------|
| Xp1 | | Tipo B | Normal | mue | 0,80807 | sigma^2 | 3,58718E-06 | | 0,80807 | 0,0019 |
| Xp2 | | Tipo B | Normal | mue | 0,91411 | sigma^2 | 5,68182E-06 | | 0,91411 | 0,0024 |
| Xp3 | | Tipo B | Normal | mue | 0,98183 | sigma^2 | 1,54609E-06 | | 0,98183 | 0,0012 |
| Yp1 | μV*min | Tipo A | t | 203642,625 | 201552,422 | 201701,641 | 202428,891 | 202422,688 202517,7 | 66 202377,67 2 | 303,4489 |
| Yp2 | $\mu V^* min$ | Tipo A | t | 228045,484 | 226821,172 | 226893,625 | 227724,75 | 227470,984 227489,7 | 97 227407,63 5 | 193,7629 |
| Yp3 | $\mu V^* min$ | Tipo A | t | 244483,813 | 242990,688 | 242567,125 | 242613,75 | 243105,658 242887,2 | 36 243108,04 5 | 288,2241 |
| Y0 | μV*min | Tipo A | t | 216679,172 | 216252 | 213361,188 | 212366,953 | 213248,563 | 214381,579 | 870,6621 |

Ahora programaremos los ensayos. En cada uno se simularán muestras aleatorias de cada magnitud de entrada y el cálculo del mensurando resultante. Armamos una tabla con los siguientes encabezados:

| Xp1 | Xp2 | EqX | Yp1 | Yp2 | SqY | Y0 | Sxx | Sxv | B1 | β0 | X0 |
|-----|-----|-----|-----|------|-----|----|-----|-----|-----------|----|----|
| | | | | - 10 | | | | , | P = | | |

En cada ensayo, se realizan los muestreos de las siete magnitudes de entrada, y se calculan $S_{\chi\chi}$, $S_{\chi\gamma}$, $\hat{\beta}_1$, $\hat{\beta}_0$ y X_0 . Los muestreos se hacen de acuerdo a las distribuciones de probabilidad asignadas en la tabla resumen mostrada antes. Las fórmulas se escriben para la primera fila, cuidando de congelar las referencias que lo requieran, y se copian. Para realizar un Monte Carlo con 10 000 ensayos, la fila se copiará 9 999 veces. Se muestra a continuación un ejemplo de la apariencia de algunos de los ensayos:

| Ensayo | Xp1 | Xp2 | Xp3 | Yp1 | Yp2 | Yp3 | YO | Sxx | Sxy | beta1 | beta0 | X0 |
|--------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|------------|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 1 | 0,803680 | 0,912656 | 0,981032 | 202221,8 | 227382,1 | 243038,4 | 214499,32 | 0,01600169 | 3683,7712 | 230211,39 | 17225,855 | 0,8569231 |
| 2 | 0.807721 | 0.910491 | 0.979577 | 201935.3 | 227376.0 | 243396.0 | 215242.098 | 0.01495632 | 3615.5234 | 241738.81 | 6848.964 | 0.8620591 |

```
3 0,811723 0,919408 0,983195 202429,4 227591,5 242918,1 217587,546 0,01502255 3543,3061 235865,81 10907,419 0,8762615
  0.810241 0.912532 0.981704
                              202532.7 227472.9 243266.6 213028.457 0.01488252 3542.6602 238041.74
                                                                                                        9831.293 0.8536199
  0.808102 0.916744 0.981997
                              202261.9 227513.4 243506.1 214610.862
                                                                      0.01543349
                                                                                  3653.0256 236694.65
  0.804224 0.911341
                     0.981075
                              202302,1 227331,3 242175,5 214234,083
                                                                      0,01587113
                                                                                  3589,2901 226152,18
  0.807550
           0.912531
                     0.983501
                              202434.8 227340.8 243123.7 216754.226
                                                                      0.01567227
                                                                                  3631.3506
                                                                                            231705.47
                                                                                                      15488.205
  0.808162 0.917277
                     0.981836
                              201918.0 227484.9 242946.2 215012.661
                                                                      0.01541224
                                                                                  3637.8162 236034.19
                                                                                                      11113.190
                                                           214842,487
                                                                      0,01540397
                                                                                  3604,9793
                                                                                            234029,21
                                                                                                       12887,017
  0.808860
           0.916436
                     0.982759
                               202186.7
                                        227352.7
                                                 242885.8
                                                                                                                 0.8629498
                              202578,1
                                        226552,5 243061,2
                                                            213568,96
                                                                      0,01531549
                                                                                  3560,2167 232458,60
  0.810006 0.918217
                     0.983237
                                                                                                      13963.189
                                                                                                                 0.8586723
  0.805477
           0.914367
                     0.981753
                               203017.0
                                        227740.9
                                                 243044,3 214012,575
                                                                      0,01582375
                                                                                  3593,1011
                                                                                            227070,13
                                                                                                      20116.749
  0,804279 0,913396
                              202376,1 227689,7 243285,4 213895,658
                                                                      0,01603688
                                                                                  3697,4958 230562,10
                                                                                                      16983,040
                                                                                                                0,8540546
                     0,981824
  0.811094 0.915061
                     0.982103
                              202434.1 227376.3 243013.1 215978.923
                                                                      0.01484927
                                                                                  3526.9513 237516.79
                                                                                                        9855.605
                                                                                                                0.8678263
  0.809047
           0.910134
                     0.982317
                              202239.6 227334.4 242579.7 214063.637
                                                                      0.01515053
                                                                                  3542.3148 233808.05
                                                                                                      13507.229
                                                                                                                0.8577823
  0.807786 0.920518
                               202173,0 227478,8 243062,7 212864,523
                                                                      0,01540411
                                                                                  3619,6540 234979,70
                                                                                                      12054.062
                     0.980664
  0.806216 0.914903
                     0.981287
                              201553.8 227615.6 243268.3 216631.869
                                                                      0.01562327
                                                                                  3724.8926
                                                                                            238419.46
                                                                                                        9377.228
                                                                                                                 0.8692858
  0.808163 0.914304
                     0.981554
                              202849,4 227996,8 243237,8 213128,363 0,01528434
                                                                                  3565.7067
                                                                                            233291.57
                                                                                                      14419.658
                                                                                                                 0.8517612
  0.807239
           0.914570
                               203072.4 226990.1 243016.7
                                                           214560,901
                                                                      0,01546912
                                                                                  3535.0847
                                                                                            228525.25
  0,807487 0,912895
                     0,980696
                              202161,7 227597,1 243251,0 214919,068 0,01523625 3619,8127 237578,96
                                                                                                      10430,120 0,8607199
  0.810812 0.914422
                              202677.8 227351.0 243317.0
                                                           214215.04 0.01492808 3537.7473 236986.05
                     0.982370
                                                                                                      10560.503 0.8593524
```

Se calculan el resultado de medición y su incertidumbre (estándar):

| X0 | u(X0) |
|----------|----------|
| 0,859105 | 0,005543 |

Así que el resultado se reporta así:

$$X_0 = 0.8591$$
 con incertidumbre $u_c(X_0) = 0.0055$

El resultado de medición es igual al obtenido con el método GUM, pero la incertidumbre estimada por Monte Carlo es superior a la dada por GUM en más de un 30 %. Teniendo en cuenta que la simulación Monte Carlo puede considerarse más confiable que el método GUM, podemos declarar que en este ejemplo el método GUM subestima la incertidumbre del proceso. Sin embargo, dado que la incertidumbre es tan baja respecto al valor del mensurando, esta subestimación no es importante para la mayoría de aplicaciones prácticas.

Los cálculos de incertidumbre expandida para un 99 % de cobertura serían:

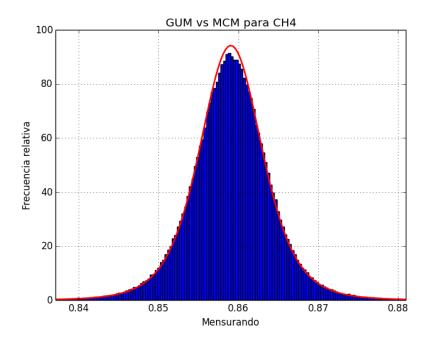
| %cobertura | 99 | | | | |
|------------------------|------------|--|--|--|--|
| M | 10000 | | | | |
| posic inf | 50 | | | | |
| posic sup | 9950 | | | | |
| Intervalo de cobertura | | | | | |
| lím. inf. | 0,84190949 | | | | |

| lím. sup. | 0,87724169 |
|-----------|------------|
| | |
| U(y) | 0,01820463 |
| k | 3,210 |

De modo que el reporte del resultado, usando incertidumbre expandida, sería:

 $X_0=0.859$ con una incertidumbre expandida, correspondiente a un nivel de cobertura del 99 %, igual a U=0.018

El siguiente gráfico muestra la comparación entre la distribución del mensurando obtenida por el método GUM (línea roja) con los histogramas del mensurando simulado por el método Monte Carlo con 1 000 000 de ensayos.



BIBLIOGRAFÍA

Joint Committee for Guides in Metrology, Bureau International des Poids et Mesures. 2012. JCGM 100:2008 – Evaluation of measurement data –Guide to the expression of uncertainty in measurement.

Joint Committee for Guides in Metrology, Bureau International des Poids et Mesures. 2012. 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.

Joint Committee for Guides in Metrology, Bureau International des Poids et Mesures. 2012. JCGM 200:2012 - International vocabulary of metrology – Basic and general concepts and associated terms (VIM).

Montgomery, D., y Runger, G. 2007. Applied statistics and probability for engineers, cuarta edición, Wiley & Sons.

García Sánchez LE y Reyes Valdés JA. 2008. Incertidumbre En Las Mediciones – Conceptos Básicos. Presentado en Quinta Jornada Técnica Internacional De Medición De Fluidos CDT de Gas.

Arias Romero R. 2001. Introducción a la estimación de incertidumbre en la medición de caudal - parte 1.

Schmid WA y Lazos Martínez RJ. 2004. Guía Para Estimar La Incertidumbre De La Medición. Centro Nacional de Metrología – CENAM.

Bell S. 1999. Measurement Good Practice Guide No. 11 (Issue 2) - A Beginner's Guide to Uncertainty of Measurement. National Physical Laboratory.