

**UNIVERSIDAD DE COSTA RICA
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**COMPARACIÓN DEL MÉTODO DE CALIBRACIÓN ORTOGONAL CON
OTROS MÉTODOS DE SUBDIVISIÓN Y VALIDACIÓN DE LA
INCERTIDUMBRE POR EL MÉTODO DE SIMULACIÓN NUMÉRICA
MEDIANTE MONTE CARLO**

**Proyecto de Graduación sometido a consideración de la Escuela de Ingeniería
Química como requisito final para optar por el grado de Licenciado en
Ingeniería Química**

Lautaro Ramírez Varas

**CIUDAD UNIVERSITARIA “RODRIGO FACIO”
SAN JOSÉ COSTA RICA
2008**

**Comparación del método de Calibración Ortogonal con otros métodos de subdivisión
y validación de la incertidumbre por el método de Simulación Numérica mediante
Monte Carlo**

Proyecto de Tesis sometido a consideración de la Escuela de Ingeniería Química como requisito final
para optar por el grado de Licenciado en Ingeniería Química

Sustentante

Lautaro Ramírez Varas

Aprobado por

Ing. Álvaro Flores Zamora

Presidente del Tribunal

Escuela de Ingeniería Química, UCR

Ing. Hernán Camacho Soto

Director del proyecto

Escuela de Ingeniería Química

Ing. Kanio Hernández Carvallo

Escuela de Ingeniería Química

Miembro Lector

Ing. Carlos Montero Gutiérrez

Escuela de Ingeniería Química

Miembro Lector

M.C Luis Omar Becerra Santiago
Centro Nacional de Metrología, México, CENAM
Miembro Invitado

Dedicatoria

A Lucía Tapia de quien no pude despedirme, a Joa por todo, y a doña Carmelita, una madre Mexicana...

Agradecimientos

Quiero agradecer primero a mis padres quienes hicieron posible todo esto, a mi madre, por su amor y por su paciencia en enseñarme las herramientas para comprender las matemáticas. A mi padre por creer en todo un largo proceso, en el cual fue siempre un padre modelo y por darme el orgullo que siente un padre hacia su hijo. A mi hermano Sura, por recordarme que el hermano mayor no siempre es el más maduro.

Gracias a mi tribunal examinador en la Escuela de Ingeniería Química, en especial al señor Director Ing. Álvaro Flores por la ayuda en este proceso.

La palabra agradecimiento queda corta para el cariño, la admiración y el orgullo que como latinoamericano me produce hablar del CENAM.

Agradezco enormemente al señor director Dr. Héctor Nava Jaimes, el cuál me brindó todo su apoyo para mi capacitación y para mi estancia en el Centro. Quiero agradecer también al Dr Ignacio Hernández, por su incondicional apoyo tanto profesional como en el ámbito personal. Al ingeniero Félix Pezet le agradezco su disponibilidad y le agradezco el permitirme entrar a trabajar con el mejor grupo de amigos y compañeros, que son referentes en la metrología a nivel mundial.

Le agradezco enormemente al Maestro en Ciencias Luis Omar Becerra, al cual admiro profesionalmente, por ser la persona que condujo el proyecto de una forma sumamente profesional, y en ningún momento guardó ningún conocimiento para conmigo. Además de tutor le agradezco a don Luis la amistad, el respeto y la confianza que desde el primer momento me brindó. Al Ing. Luis Manuel Peña, cc. el Terry le agradezco su amistad, su conocimiento y las “críticas” diarias para una mejora profesional, además le agradezco que me hiciera parte de su bella familia. Al Ing. Arturo Daued, le agradezco su amistad, sus consejos y las salidas a correr. A la Ing. Luz María Centeno, le doy gracias por el trato con mi familia y por la ayuda brindada en todo momento. Al Ing. Luis Manuel Ramírez le agradezco su tiempo para explicarle al “muchacho teórico” como funcionan todos los equipos del laboratorio. Al M.C Julio César Díaz y a su esposa doña Cristina, les agradezco de forma especial por todo el apoyo y amistad dentro y fuera de Qro. .A la Ing. Leticia Luján, le agradezco su cariño, su interés por mi salud y el buen trato que siempre tuvo conmigo. Quiero agradecer a don Jorge Nava y a Eduardo González todo su conocimiento, amistad y cariño. Gracias especialmente al equipo de fútbol pues ellos hicieron más fácil mi acoplamiento, gracias a mis amigos Raúl Herrera y Carlos Carvajal. A Miriam, a Alberto Rochin, Daniel Ramos (don Diego), al Ing. Carlos Baeza, a Chucho Aranzolo, a don Pablo, a Paco, a Zino, a Jesús Galbán, a Javier Molina, a Froylán, a Janet, Fernando, a don Roberto Arias y a don Rubén Lazoz por los consejos e información, en general gracias a todo el CENAM... Gracias a México.

Esta tesis fue desarrollada gracias al Centro Nacional de Metrología (CENAM), a la División de Masa y Densidad, y a su Coordinador Científico Luis Omar Becerra Santiago, quienes aportaron, los conocimientos, recursos, personal y equipo necesario para su realización.

“México, con su nopal y su serpiente; México florido y espinudo, seco y huracanado, violento de dibujo y de color, violento de erupción y creación, me cubrió con su sortilegio y su luz sorpresiva. Lo recorrí por años enteros de mercado a mercado. Porque México está en los mercados...”
Pablo Neruda(Confieso que he vivido)

INDICE

	Página
Dedicatoria	ii
Agradecimientos	iii
Resumen	2
Conceptos Básicos de estadística multivariable	3
Métodos de Subdivisión	17
Pruebas para el control estadístico de las mediciones	43
Diagrama, equipo experimental y metodología	48
Discusión de los resultados	55
Conclusiones	69
Bibliografía	72
Nomenclatura	74
Apéndice	
A. Datos experimentales	75
B. Resultados experimentales	81
C. Muestra de cálculo	94
D. Procedimiento general para el método ortogonal	99

RESUMEN

El presente trabajo estudia los métodos de subdivisión para la diseminación de la unidad de masa el kilogramo. Se hace énfasis en el método ortogonal y se compara con el método Gauss Markov, Mínimos Cuadrados Ordinarios y Mínimos Cuadrados Ponderados mediante Multiplicadores de Lagrange.

Se realizaron calibraciones para cada uno de éstos métodos y se realizó el cálculo de incertidumbre mediante el cálculo de la generalización a nivel matricial del cálculo de incertidumbre. Se realizó también para cada método el cálculo de la incertidumbre utilizando la Simulación Numérica mediante el Método de Monte Carlo. Posteriormente los resultados de cada método se compararon contra el método Ortogonal.

Se elaboró un procedimiento general para la calibración mediante el método ortogonal, sin embargo se le realizaron cambios con respecto a la bibliografía publicada con el fin de mejorar el método.

Los estimados de masa para el método Ortogonal y para el resto de métodos concordaron con la simulación numérica y entre ellos, no obstante el cálculo de incertidumbre muestra importantes resultados ya que el método ortogonal subestima la incertidumbre para todas las pesas si se compara el método matricial con la Simulación Numérica.

Se recomienda utilizar otro método de subdivisión que pondere la matriz de varianza-covarianza a la hora de diseminar el kilogramo.

CAPÍTULO 1

CONCEPTOS BÁSICOS DE ESTADÍSTICA MULTIVARIABLE

En este capítulo se mencionarán conceptos importantes para entender el desarrollo del método ortogonal y los métodos de subdivisión. Los modelos de subdivisión requieren tratamientos de incertidumbre, algebra lineal y estadística multivariable que por el momento no se ha desarrollado en la guía para el cálculo de incertidumbre[8]. El uso de los métodos de subdivisión es exclusivo para laboratorios de alta exactitud y la bibliografía hasta ahora publicada no ahonda en los conceptos básicos para la comprensión del tema. Se pretende dar bases conceptuales para que lograr una visión general del método ortogonal, los demás métodos de subdivisión y las regresiones mediante mínimos cuadrados.

Este trabajo supone conocimiento previo en cálculo de incertidumbre y metrología de masa. El objetivo es el estudio de un caso muy específico de las curvas de ajuste y el cálculo de incertidumbre aplicado a la subdivisión. Por lo tanto se recomienda que el lector consulte las referencias citadas para una completa comprensión.

El trabajo al ser de la escuela de Ingeniería Química debe seguir sus lineamientos. El marco teórico se desarrolla como una serie de conceptos que pretenden explicar los resultados. El marco teórico podría ser más didáctico y de más fácil comprensión si se hubiera desarrollado de la mano con los resultados, no obstante se intenta hacer lo más comprensible el tema con una serie de definiciones que se presentan a continuación.

1.1. Promedio marginal [16]

Si una variable aleatoria, y , existe, se puede decir que el valor esperado de esta variable será el promedio, y se expresa de la siguiente forma:

$$E(y) = \mu \quad (1.1)$$

Específicamente;

$$\mu_i = \sum_{i=1}^n x_i p(x_i) \quad (1.2)$$

donde $p(x_i)$ es la probabilidad de ocurrencia para cada valor x_i

Para variables continuas y aleatorias, el promedio se determina mediante la integral de la función de densidad probabilística, multiplicada por todos los valores de esta.

$$\mu_i = \int_{-\infty}^{\infty} x_i f(x)_i dx_i \quad (1.3)$$

1.2. Promedio aritmético[16]

El promedio aritmético de una muestra es la suma de todos los miembros del espacio al que ésta pertenece, dividido entre el número de elementos y se determina mediante:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (1.4)$$

Válido solo si las probabilidades de ocurrencia son similares. También se puede expresar el promedio de la población mediante el símbolo μ , lo que se hace es aproximar su valor con el promedio de la muestra.

1.3. Mediana

En una serie de datos acomodados en orden ascendente, la mediana será el valor del centro para un número impar de datos y para un número par de datos será el promedio de los dos valores centrales. Suponiendo n valores la mediana será definida de la siguiente forma para un arreglo par de datos..

$$m = y_{\frac{n+1}{2}} \quad (1.5)$$

Para un arreglo impar de datos se define de la siguiente manera:;

$$m = \frac{y_{\frac{n}{2}} + y_{\frac{n}{2}+1}}{2} \quad (1.6)$$

De las medidas de tendencia central, la mediana es el estimado más robusto a cambios en la variabilidad de los datos.

1.4. Moda

Para una serie de datos, la moda será el valor de la muestra con más ocurrencia, en otras palabras el valor con mayor frecuencia.

En un histograma, la moda sería el punto más alto de este, la mediana el punto donde se dividen dos áreas iguales bajo la curva, y el promedio el punto de gravedad de la figura.

1.5. Valor esperado [17]

Para variables aleatorias discretas $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$ el valor espero (esperanza matemática) se calcula de la siguiente forma:

$$E(x) = \sum_{i=1}^n x_i p(x_i) \quad (1.7)$$

donde $p(x_i)$ es la probabilidad de ocurrencia para cada valor x_i

Para variables continuas y aleatorias, la esperanza es una integral de la función de densidad probabilística, multiplicada por todos los valores de ésta, expresada de la siguiente forma:

$$E(x) = \int_{-\infty}^{\infty} xf(x)dx \quad (1.8)$$

La función de densidad de probabilidad, es la derivada de la función de distribución de probabilidad y siempre será mayor o igual a cero. Además su integral o área bajo la curva es siempre uno. .

Para el cálculo multivariable, la esperanza matemática para una variable discreta de probabilidad $p_i(x_i)$, cambia a la siguiente forma:

$$E(X_{ij}) = \sum_{x_{ij}} x_{ij} p_{ij}(x_{ij}) \quad (1.9)$$

Y para el caso de una variable continua con función de probabilidad $f_i(x_i)$ será:

$$E(X_{ij}) = \int_{-\infty}^{\infty} x_{ij} f_{ij}(x_{ij}) dx_{ij} \quad (1.10)$$

El operador del valor esperado, funciona como un operador lineal, cuyas propiedades se muestran a continuación.

$$E(a \cdot x + c \cdot y) = aE(x) + cE(y) \quad (1.11)$$

Siendo x, y variables, que pueden ser matrices o vectores, donde a, c son constantes,

Suponiendo que X es la matriz de valores aleatorios, el valor esperado de X será la matriz $E(X)$,

$$E(X) = \begin{bmatrix} E(x_{11}) & E(x_{12}) & \dots & E(x_{1k}) \\ E(x_{21}) & E(x_{22}) & \dots & E(x_{2k}) \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ E(x_{n1}) & E(x_{n2}) & \dots & E(x_{nk}) \end{bmatrix} \quad (1.12)$$

1.6. Momentos [16]

El momento, es una función de orden k , que se define alrededor de un valor c . Si el valor alrededor del cual se define la función es cero, la función se considera centrada en el origen, y se define de la siguiente forma.

$$m_k = \sum_{i=1}^n x^k f(x) \quad (1.13)$$

Sin embargo si se quiere definir con respecto a la media, el momento se puede definir como:

$$m_k = \sum_{i=1}^n (x - \mu)^k f(x) \quad (1.14)$$

De la ecuación 1.14 se supone, que el primer momento con respecto al origen será la media. El segundo momento con respecto a la media será la varianza,;definida de la siguiente forma:

$$\sigma_i^2 = \sum_{x_j} (x_i - \mu)^2 p_i(x_i) \quad (1.15)$$

El tercer momento se le llama simetría, y mide el grado de dispersión, el signo se conserva por ser una potencia impar, y permite ver cuán corrido hacia un lado está la función de probabilidad. Idealmente si, una función tiene un índice de simetría, se dice que este es simétrico.

El cuarto momento se define como curtosis, este es una medida de la concentración de datos alrededor del promedio de una distribución aleatoria. A menor curtosis, menor varianza, y esto implicará una curva con un pico más alto. Una mayor curtosis implica una mayor varianza debida a desviaciones infrecuentes en los extremos, que se oponen a desviaciones comunes de medidas menos pronunciadas.

Existe además una definición que permite tener una medida independiente de la escala de medición, estos son los momentos estándar:

$$m_k = \frac{\sum_{i=1}^n (x - \mu)^k f(x)}{\sigma^k} \quad (1.16)$$

1.7. Varianza [17]

La varianza de una variable aleatoria, y_i , se define como el valor esperado de la diferencia entre la observación y su valor medio al cuadrado. Es importante tener en cuenta que el valor esperado del error será cero. Por lo tanto la varianza se define de la siguiente forma:

$$\sigma_i^2 = E[(y_i - \mu_i)^2] = E(y_i^2) - 2\mu_i E(y_i) + \mu_i^2 \quad (1.17)$$

De (1.17) suponiendo que $E(y) = \mu$ se obtiene lo siguiente:

$$\sigma_i^2 = E(y_i^2) - \mu_i^2 \quad (1.18)$$

Específicamente, para el caso de una variable discreta de probabilidad $p_i(x_i)$ se plantea como:

$$\sigma_i^2 = \sum_{x_j} (x_i - \mu)^2 p_i(x_i) \quad (1.19)$$

Y para el caso de una variable continua con función de probabilidad $f_i(x_i)$ será:

$$\sigma^2 = \int_{-\infty}^{\infty} (x_i - \mu_i)^2 f_i(x_i) dx_i \quad (1.20)$$

La varianza de la muestra es una medida de la dispersión, para una ecuación de p variables, donde $i = 1, 2, 3, \dots, p$ y n datos, la varianza se expresa de la siguiente manera:

$$s_i^2 = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n (y_{ij} - \mu_i)^2 \quad (1.21)$$

Sin embargo, se propondrá una notación alternativa dado que posteriormente se utilizará un arreglo en donde la varianza caerá en la diagonal principal de una matriz cuadrada de varianzas y covarianzas. Esto se observará en el capítulo 2. .

Para este arreglo se tiene que la varianza será:

$$s_i^2 = s_{ii}^2 = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n (y_{ij} - \mu_i)^2 \quad (1.22)$$

El subíndice lo que mostrará en un arreglo matricial. La raíz cuadrada de la varianza de la muestra, es conocida como la desviación estándar de la muestra, y tendrá las mismas unidades de magnitud que las observaciones.

1.8. Varianza de la población

La varianza de una población de n datos es calculada de la siguiente forma:

$$\sigma^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}{n} \quad (1.23)$$

1.9. Varianza de la muestra

La varianza de una muestra de n datos es calculada de la siguiente forma:

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}{n-1} \quad (1.24)$$

1.10. Desviación estándar de la muestra

La desviación estándar de una muestra de n datos es calculada de la siguiente forma:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}{n-1}} \quad (1.25)$$

Este valor tiene más sentido físico ya que tiene las mismas unidades que la muestra.

1.11. Desviación estándar de la población

Similar a la desviación estándar de la muestra, la desviación estándar de la población se obtiene de la siguiente manera:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \mu)^2}{n}} \quad (1.26)$$

1.12. Covarianza [17]

Si se tienen dos variables (llamadas 1 y 2), y n datos para cada una. Para observar el comportamiento entre variables, se obtendrá una medida lineal de la relación entre estas dos variables, llamada covarianza de la muestra, definida como el producto promedio de las desviaciones con respecto a las medias respectivas;

$$s_{12} = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n (y_{1j} - \mu_1)(y_{2j} - \mu_2) \quad (1.27)$$

Se puede observar que si no hay relación mediante estas dos variables el valor de s_{12} tenderá a un valor de cero.

Es importante saber que si dos variables son aleatorias e independientes el valor de la covarianza es $\sigma_{ij}^2 = 0$. El término varianza implica un valor para un número infinito de datos, en contrapartida al valor de la varianza de la muestra, así como el la covarianza y la covarianza de la muestra.

Así la covarianza entre dos observaciones es definida como:

$$\sigma_{ij}^2 = E[(y_i - \mu_i)(y_j - \mu_j)] \quad (1.28)$$

Expandiendo los términos se obtiene:

$$\sigma_{ij}^2 = E[(y_i y_j - y_i \mu_j - y_j \mu_i + \mu_i \mu_j)] \quad (1.29)$$

Sin embargo teniendo en cuenta que $E(y) = \mu$ y que $E(\mu) = \mu$, la expresión se transforma en:

$$\sigma_{ij}^2 = E[(y_i y_j - \mu_i \mu_j)] = E(y_i y_j) - \mu_i \mu_j \quad (1.30)$$

La covarianza de la muestra será en términos multivariados de la siguiente manera,

$$s_{ik} = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n (y_{ij} - \mu_i)(y_{kj} - \mu_k) \quad (1.31)$$

Con $i = 1, 2, 3, \dots, p$, además de $k = 1, 2, 3, \dots, p$, esta expresión muestra la relación de todas las variables de un sistema multivariable, en donde si son valores de la diagonal, vemos que la expresión se transforma en la fórmula (1.24), la cual representa la varianza de la muestra antes descrita. Es importante, ya que en el capítulo 2 se mostrará que se utilizará una matriz varianza-covarianza, en la cual los elementos de la diagonal serán las varianzas, y los elementos alrededor de la matriz serán las covarianzas entre variables, según las variables correspondientes

1.13. Coeficiente de correlación [17]

Normalmente la covarianza, es expresada de forma que no dependa de las unidades de medición. El coeficiente del producto de momento de correlación (o correlación de Pearson) se define como:

$$r_{ik} = \frac{S_{ik}}{\sqrt{S_{ii}} \sqrt{S_{kk}}} = \frac{\sum_{j=1}^n (y_{ij} - \mu_i)(y_{kj} - \mu_k)}{\sqrt{\sum_{j=1}^n (y_{ij} - \mu_i)^2} \sqrt{\sum_{j=1}^n (y_{kj} - \mu_k)^2}} \quad (1.32)$$

1.14. Matriz identidad

Se define como una matriz cuadrada de dimensión $n \times n$, con su diagonal principal, compuesta por unos y el resto de los elementos con valor nulo.

1.15. Matrices Inversas

Si existe una matriz B, tal que : $B_{kxk} A_{kxk} = A_{kxk} B_{kxk} = I_{kxk}$, entonces se puede decir que B es la inversa de A, y se denota A^{-1} . La condición para que A^{-1} exista es que $c_1 a_1 + c_2 a_2 \dots c_k a_k = 0$, si y solo si los coeficientes c sean todos cero, esto es lo mismo que decir que las columnas de la matriz sean linealmente independientes.

1.16. Operador de proyección [6,19]

Suponiendo dos subespacios Ω_1 , Ω_2 y su intersección es el espacio vacío, \emptyset , de forma tal que $E = \Omega_1 \oplus \Omega_2$, y que cualquier vector $X \in E$ tenga una descomposición única $X = X_1 + X_2$ con X_1 y X_2 perteneciendo respectivamente a Ω_1, Ω_2 . A la representación $P, X \rightarrow X_1, (PX = X_1)$ se le llama la proyección de X en Ω_1 a lo largo de Ω_2 .

Este operador es una matriz idempotent. Una matriz idempotent elevada a alguna potencia, da la misma matriz original,

$$A^n = A \quad (1.33)$$

además de ser un operador lineal es única .

Otra propiedad del estimador proyección se obtiene de suponer que $E = \Omega_1 \oplus \Omega_2 \dots \Omega_k$, entonces existirán $P_1 \dots P_k$ matrices, idempotent que además, $I = P_1 + \dots P_k$ y $P_i P_k = 0$, con una única forma de descomponer $X = X_1 + X_2 + \dots X_k$ perteneciendo a $\Omega_1, \Omega_2 \dots \Omega_k$ respectivamente.

1.17. Operador de proyección ortogonal [19]

Siendo Ω un subespacio de E y Ω^\perp el complemento ortogonal de Ω , el operador P que proyecta Ω en Ω^\perp es conocido como proyector ortogonal si y solo si P es idempotent y ΣP es hermitiana, siendo Σ una matriz definida positiva. Este concepto es la base de los mínimos cuadrados para su resolución vectorial.

1.18. Matriz definida positiva

Una matriz simétrica de dimensión $(n \times n)$ se dice que es definida positiva si para cualquier vector x^T de dimensión $(1 \times n)$ se cumple la desigualdad $x^T A x > 0$

1.19. Ecuación de Welch-Satterthwaite [8]

Esta ecuación permite estimar los grados efectivos de libertad para una función y . Los grados efectivos de libertad son función de las componentes de incertidumbre y sus grados de libertad individuales.

$$v_{ef} = \frac{u_y^4}{\sum_i^n \frac{u_{xi}^4}{v_i}} \quad (1.34)$$

Esta relación permite estimar la relación que existe entre la incertidumbre estándar y la incertidumbre expandida ya que mediante los grados efectivos de libertad se puede aproximar el factor de cobertura que brinda la distribución t .

1.20. Simulación numérica por el método de Monte Carlo [19]

El método de Simulación Numérica por Monte Carlo (SNMC), combina distribuciones de probabilidad de las variables de entrada de acuerdo al modelo de medición y brinda valores para la variable de salida [12].

El método tradicional que es presentado en [12,14], es para un modelo de varias variables de entrada y una sola variable de salida.

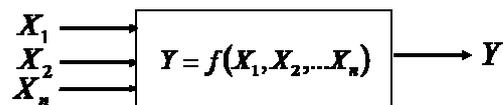


Fig. 1.1. Modelo de medición con varias variables de entrada y solo una variable de salida.

Sin embargo, al igual que en el caso de la aplicación del método GUM, la Simulación Numérica por el Método de Monte Carlo descrita en el suplemento 1 de la GUM [12] no considera el caso multivariable de salida. Para la estimación de la incertidumbre de los estimados de salida (estimados de masa de las pesas) se hace la generalización del procedimiento de SNMC al caso multivariable [10].

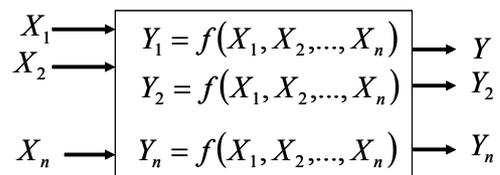


Fig. 1.2. Modelo de medición con varias variables de entrada y varias variables de salida.

Las distribuciones de probabilidad de las variables de entrada son combinadas de acuerdo al modelo de medición correspondiente y como resultado se obtienen distribuciones de probabilidad de las variables de salida.

CAPÍTULO 2

MÉTODOS DE SUBDIVISIÓN/MULTIPLICACIÓN DEL KILOGRAMO

En metrología, los modelos de subdivisión/multiplicación del kilogramo son una necesidad ya que la trazabilidad de los valores de masa hacia la definición del kilogramo, es a través de los prototipos de platino iridio de valor nominal 1 kg, ej.. el k21(prototipo del CENAM). Para generar la escala de masa, la calibración de pesas de los diferentes valores nominales desde 1 mg a 1 t o mayores, se requiere comparar pesas de igual valor nominal o una pesa contra un grupo de pesas que en conjunto formen el mismo valor nominal.

En este tipo de modelos de subdivisión/multiplicación (en adelante llamados solo de subdivisión) se realizan mediante una serie de comparaciones que a su vez generan un número igual de ecuaciones en donde las incógnitas son los valores de masa de las pesas (a excepción de la pesa patrón involucrada). Generalmente estos modelos se utilizan por décadas p.e. 1 kg a 100 g, ó 100 g a 10 g, etc.

El sistema de ecuaciones se resuelve para encontrar los valores de masa de cada una de las pesas que satisfacen la serie de comparaciones dentro de ciertos criterios de ajuste, ya que en la mayoría de los casos se utilizan sistemas de ecuaciones sobredeterminados.

La solución de estos sistemas implica un mayor número de mediciones y el uso de matemáticas más complejas que para la calibración de pesas por comparación una a una, sin embargo, debido a la necesidad de generar la escala de masa a partir de 1 kg y a la posibilidad de obtener resultados muy confiables al introducir patrones de verificación, estos métodos son recomendados para la calibración de las pesas clase OIML E1[1].

Los métodos de subdivisión se resulten mediante los mínimos cuadrados para el caso multivariable. A continuación se explicarán los desarrollos y los tratamientos de cada uno de éstos, dándole énfasis a las diferencias que existen con el método ortogonal

2.1. Mínimos cuadrados ordinarios

Los mínimos cuadrados o regresión clásica trata de minimizar la distancia cuadrada de las variables de salida con respecto a su media [6, 16]. Este concepto fue aportado desde hace algunos años por Gauss [13], la función a minimizar es la siguiente.

$$S^2 = (x - \mu)^T (x - \mu) \quad (2.1)$$

$$S^2 = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 = \sum_{i=1}^n (y_i - (\hat{\beta}_0 + \hat{\beta}_1 x_{i1} \dots + \hat{\beta}_k x_{ik}))^2 = 0 \quad (2.2)$$

Por ejemplo derivando, con respecto a uno de los parámetros e igualando a cero.

$$\frac{\partial S^2}{\partial \hat{\beta}_0} = 2 \sum_{i=1}^n (y_i - (\hat{\beta}_0 + \hat{\beta}_1 x_{i1} \dots + \hat{\beta}_k x_{ik}))(-1) = 0 \quad (2.3)$$

$$\frac{\partial S^2}{\partial \hat{\beta}_1} = \sum y_i - (n\hat{\beta}_0 + \sum \hat{\beta}_1 x_{i1} \dots + \sum \hat{\beta}_k x_{ik}) = 0 \quad (2.4)$$

Se obtiene un sistema de ecuaciones cuyas soluciones son conocidas como las ecuaciones normales.

Los mínimos cuadrados van a tener el inconveniente [13] que no toman en cuenta las unidades de medición y podría esto no tener significado en su uso. Además no permite ver

si los datos son consistentes con el modelo, además de no calcular la incertidumbre de los estimados.

2.2. Teorema de Gauss-Markov

Suponiendo un modelo de la siguiente forma:

$$\begin{bmatrix} x_{11} & x_{12} & \dots & x_{1k} \\ x_{21} & x_{22} & \dots & x_{2k} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ x_{n1} & x_{n2} & \dots & x_{nk} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \beta_1 \\ \beta_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \beta_k \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \varepsilon_k \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ y_k \end{bmatrix} \quad (2.5)$$

En donde el valor esperado del error es:

$$E(\varepsilon) = \theta \quad (2.6)$$

Siendo θ el vector nulo

$$E(\varepsilon\varepsilon^T) = W \quad (2.7)$$

Y W una matriz definida positiva, entonces el estimador sin sesgo de mínima varianza de β será:

$$\hat{\beta} = (X^T \Sigma^{-1} X)^{-1} X^T \Sigma^{-1} y \quad (2.8)$$

Al que le corresponderá una covarianza del error

$$E[(\hat{\beta} - \beta)(\hat{\beta} - \beta)^T] = (X^T \Sigma^{-1} X)^{-1} \quad (2.9)$$

2.3. Método ortogonal

El objetivo de este método es diseñar una matriz de diseño, X para que sus columnas sean mutuamente ortogonales. Si la condición de ortogonalidad entre columnas se satisface, se produce una matriz varianza-covarianza con elementos nulos fuera de la diagonal principal.

2.4.1. Modelo de calibración ortogonal

El modelo será el siguiente:

$$X\beta = Y - e \quad (2.10)$$

Donde:

X es una matriz de $m \times n$, llamada matriz de diseño, para este caso formada por ceros y unos, según sea el esquema de comparación. El caso clásico para una configuración $10^n, 5^n, 2^n, 2^n, 1^n, 1^n$ trabaja una matriz 12×6

Y es un vector aleatorio de las observaciones en donde se incluyen las correcciones apropiadas, dimensión por consiguiente 12×1 , algunas filas son las mismas.

e es el vector del error del ajuste de dimensión 12×1

2.4.2. Función a minimizar

La función a minimizar, en el método ortogonal es [4],

$S^2 = (y - \hat{y})^T (y - \hat{y})$	(2.11)
---------------------------------------	--------

La ecuación representa los errores al cuadrado S^2 , donde, \hat{y} es el vector de los aproximados del vector Y .

2.4.3. Vector de Proyección Ortogonal- Método ortogonal

El vector proyección para el método ortogonal es,

$P = (X^T X)^{-1} X^T$	(2.12)
------------------------	--------

Con X la matriz de diseño. Este vector es un operador que brinda la distancia mínima de los errores, en otra palabra los minimiza.

2.4.4. Estimado de los valores de masa

El estimado $\hat{\beta}$ se calcula mediante la siguiente fórmula, la cual es la solución de los mínimos cuadrados ordinarios el estimado se calcula mediante el, operador proyección:

$$\hat{\beta}_{Ortogonal} = (X^T X)^{-1} X^T Y \quad (2.13)$$

En donde los elementos del vector $\hat{\beta}_{ortogonal}$, son los valores de masa que se reportan como correcciones.

2.4.5. Tratamiento de la de la restricción e indefinición(masa de referencia)

El método ortogonal debido a la singularidad de la matriz de diseño, y en la búsqueda de la matriz de diseño apropiada, introduce la restricción de la siguiente forma:

500 g	200	200	100	100	$\Delta L(\text{diferencia } s)$
+	+	+	+	0	$\Delta L_1 + m_r$
+	+	+	0	+	$\Delta L_2 + m_r$
-1	+	+	+	0	ΔL_3
-1	+	+	0	+	ΔL_4
0	-	+	-	+	ΔL_5
0	-	+	+	-	ΔL_6
0	-	+	0	0	ΔL_7
0	-	0	+	+	ΔL_8
0	0	-	+	+	ΔL_9
0	0	0	-	+	ΔL_{10}

(2.14)

Como se observa en el sistema de ecuaciones anterior, el valor del patrón se suprime de la matriz de diseño para dar lugar a una nueva matriz, que contiene la restricción en la columna de los valores de Y . En otras palabras la columna de la pesa de 1 kg se encuentra al otro lado de la igualdad en el sistema de ecuaciones. El valor de la restricción del modelo está agregado como una corrección del vector ΔL en las dos primeras comparaciones.

Para el método ortogonal se cumple la condición $\sigma^2 I \neq W$, debido a la corrección el valor certificado, el cual contiene una incertidumbre que no será semejante al de las diferencias. La condición $\sigma^2 I = W$ es el principio de los mínimos cuadrados, si esto no se cumple el estimado no será el óptimo, como el estimado del método se calcula mediante los MCO, este estimado no es insesgado de varianza mínima [7].

2.4.6. Columnas mutuamente ortogonales

Existen procedimientos para diagonalizar¹ la matriz $(X^T X)$, éstos fueron expuestos por varios autores hace algunos años y mejorados por George Champman del NRC [4]. El método presenta eurísticos para obtener la matriz ortogonal X . La matriz de diseño se escoge teniendo en cuenta que se desea hacer el menor número de mediciones posibles.

¹ La matriz del método ortogonal, no es estrictamente la definición de matriz ortogonal, en realidad es una matriz de columnas mutuamente ortogonales, que produce una matriz $(X^T X)$ diagonalizable.

Aunque existen varios diseños ortogonales para un mismo sistema de comparación² se analizará la matriz más utilizada en la subdivisión mediante el método ortogonal y de la cuál se hablará en los futuros ejemplos. La matriz de comparación es la siguiente;

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & -1 & -1 & -1 & 0 \\ 1 & -1 & -1 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & -1 & 1 & -1 \\ 0 & 1 & -1 & 1 & -1 \\ 0 & 1 & -1 & -1 & 1 \\ 0 & 1 & -1 & -1 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & -1 & -1 \\ 0 & 1 & 0 & -1 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & -1 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & -1 & -1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \beta_{500} \\ \beta_{200} \\ \beta_{200^*} \\ \beta_{100} \\ \beta_{100^*} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Delta L_1 + c_{ref} \\ \Delta L_2 + c_{ref} \\ \Delta L_3 \\ \Delta L_4 \\ \Delta L_5 \\ \Delta L_{5^n} \\ \Delta L_6 \\ \Delta L_{6^n} \\ \Delta L_7 \\ \Delta L_{7^n} \\ \Delta L_8 \\ \Delta L_{8^n} \end{pmatrix} \quad (2.15)$$

Como los juegos para calibrar son pesas que cumplen con la recomendación OIML R-111, no se analizarán los diseños con pesas con valores nominales de 300 g. Muchos modelos se pueden plantear para cumplir la condición de ortogonalidad entre las columnas. Este fue el aporte de este trabajo hecho por Chapman y Romanowsky en donde se plantea como diseñar matrices ortogonales para diferentes valores nominales, en adelante, se propondrá la matriz de la ecuación (2.15), que es la óptima para los arreglos 10^n , 5^n , 2^n , 2^n , 1^n , 1^n .

El método planteado por estos autores brinda una serie de pasos con los cuales $(X^T X)$ será una matriz diagonal. Las reglas son las siguientes.

- Las ecuaciones pueden quitarse de la matriz, o pueden repetirse, varias veces.

² No se hará referencia a estas otras matrices pues esto queda fuera del alcance del proyecto

- Las filas pueden ser consideradas similares, si difieren en un factor constante (acá se toma solo la matriz de diseño X).
- La pesa referencia será la de mayor valor nominal (Chapman, difiere con Mihailov).
- Si una fila de la matriz de diseño, es combinación lineal de otras dos, estas serán llamadas equivalentes (aporte de Chapman).

Al realizar todos estos pasos, la matriz de diseño produce la siguiente matriz diagonal.

$$(X^T X)^{-1} = \begin{pmatrix} 0,25 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0,1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0,1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0,1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0,1 \end{pmatrix} \quad (2.16)$$

La matriz anterior es sencilla algebraicamente, y la solución se puede expresar también de la siguiente forma:

$$\beta = \begin{pmatrix} \frac{(\Delta l_1 + \Delta l_2 + \Delta l_3 + \Delta l_4 + 2c_{ref})}{4} \\ \frac{(\Delta l_1 + \Delta l_2 - \Delta l_3 - \Delta l_4 + (" \Delta l''_5 + " \Delta l''_{5''}) + (" \Delta l''_6 + " \Delta l''_{6''}) + (" \Delta l''_7 + " \Delta l''_{7''}) + 2c_{ref})}{10} \\ \frac{(\Delta l_1 + \Delta l_2 - \Delta l_3 - \Delta l_4 - (" \Delta l''_5 + " \Delta l''_{5''}) - (" \Delta l''_6 + " \Delta l''_{6''}) + (" \Delta l''_8 + " \Delta l''_{8''}) + 2c_{ref})}{10} \\ \frac{(\Delta l_1 - \Delta l_3 + (" \Delta l''_5 + " \Delta l''_{5''}) - (" \Delta l''_6 + " \Delta l''_{6''}) - (" \Delta l''_7 + " \Delta l''_{7''}) - (" \Delta l''_8 + " \Delta l''_{8''}) + c_{ref})}{10} \\ \frac{(\Delta l_2 - \Delta l_4 - (" \Delta l''_5 + " \Delta l''_{5''}) + (" \Delta l''_6 + " \Delta l''_{6''}) - (" \Delta l''_7 + " \Delta l''_{7''}) - (" \Delta l''_8 + " \Delta l''_{8''}) + c_{ref})}{10} \end{pmatrix} \quad (2.17)$$

Esta solución fue útil debido que no existían herramientas de cálculo, y muchas veces las matrices que se obtenían eran complicadas de resolver sin computadora. Ésta solución expresada de forma explícita es la misma que multiplicar el vector proyección por el vector Y.

2.4.7. Matriz varianza-covarianza

La matriz de varianza-covarianza se obtiene de la siguiente expresión,

$$\text{cov}(\hat{\beta}_{\text{ortogonal}}) = (X^T X)^{-1} \sigma^2 \quad (2.18)$$

La componente de varianza debida al ajuste de el método ortogonal σ^2 , se obtiene de,

$$\sigma^2 = \frac{e^T e}{m - n} \quad (2.19)$$

Donde e es el vector de los errores y $m-n$ son los grados de libertad del ajuste

El método plantea al igual que los demás métodos de subdivisión el uso de una matriz de diseño, una masa de referencia (patrón) y un patrón de verificación. El patrón de verificación podrá ser cualquiera de las otras pesas a las cuales se les conozca su valor de masa e incertidumbre.

La matriz de covarianza contiene en la diagonal principal las varianzas de las pesas, los demás elementos son cero, por eso al método ortogonal se le conoce como método de covarianza cero. El concepto de la covarianza cero se ha mal interpretado en algunos casos, es importante diferenciar que la covarianza es cero únicamente debido a la componente del ajuste. Si el proceso de pesada no se realiza en el vacío las pesas van a estar correlacionadas por medio de la densidad del aire, además que estarán correlacionadas debido a que la referencia es la misma para toda la década.

Este método es rígido, pues las condiciones que se requieren para que el estimado y su incertidumbre sean adecuados no permiten su uso para algunos casos de la subdivisión. La bibliografía pide [4]:

- Que la década sea comparada con la misma balanza, no siempre es posible realizar la subdivisión en una sola balanza o comparadora.
- La densidad del aire se considera constante, esto no necesariamente se cumple.
- No permite ningún error sistemático

2.4.8. Incertidumbre tipo B para el método ortogonal

El método ortogonal calcula la incertidumbre tipo B de forma independiente, al cálculo de incertidumbre tipo A.

2.4.8.1. Incertidumbre debida al patrón

El método utiliza un factor de ponderación [3] h , el cual será igual a la relación entre la masa a calibrar m_x y la masa de la referencia m_p

$$h = \frac{m_x}{m_p} \quad (2.20)$$

La incertidumbre debido al patrón será:

$$h \cdot u(m_r) = u_r \quad (2.21)$$

2.4.8.2. Incertidumbre debida a la densidad del aire

La incertidumbre debida a la densidad del aire será:

$$u_{\rho_a} = \sqrt{u_{HR}^2 + u_R^2 + u_{ajuste}^2 + u_P^2 + u_T^2} \quad (2.22)$$

Con u_R la incertidumbre de la ecuación del los gases ideales y u_{ajuste} la incertidumbre de la ecuación utilizada para el ajuste de la densidad del aire [2]

2.4.8.3. Incertidumbre debida a la pesada en el aire

La incertidumbre de la pesada en el aire para cada pesa se calcula de la siguiente forma:

$$(V_x - V_p h_j)^2 \cdot u_{\rho_a}^2 = u_B \quad (2.23)$$

En donde V_x es el volumen de la pesa a la cual se le calcula la incertidumbre y V_p es la pesa patrón.

La incertidumbre tipo B se calcula combinando la incertidumbre de la pesada en el aire con la incertidumbre debido al patrón, una vez combinada la incertidumbre tipo B será:

$$u_{tipoB} = \sqrt{u_r^2 + u_B^2} \quad (2.24)$$

2.4. Método Gauss Markov (GM) [6,7]

Éste método pertenece a los mínimos cuadrados ponderados, los cuales son métodos que minimizan la función chi-cuadrada. La diferencia con MCP-LM radica en la matriz de ponderación que difiere a la matriz tradicional. El método GM, al igual que todos los métodos de subdivisión, es una adaptación de los mínimos cuadrados para el caso multivariable. El método ha sido principalmente expuesto por Walter Bich del INRIM, antiguo IMGC, fundamentalmente en busca de una matriz completa de varianza-covarianza.

2.5.1. Modelo GM

El modelo será el siguiente:

$$X\beta = Y - e \quad (2.25)$$

Donde:

X es una matriz de $m \times n$, llamada matriz de diseño, para este caso formada por ceros y unos, según sea el esquema de comparación. El caso clásico para una configuración $10^n, 5^n, 2^n, 2^n, 1^n, 1^n$ trabaja una matriz 6×11

Y Es un vector aleatorio de las observaciones en donde se incluyen las correcciones apropiadas, dimensión por consiguiente 1×11 ,

La función de Y es una función de las siguientes variables de acuerdo a la ecuación de la pesada en el aire:

- Diferencias de lecturas de la balanza
- Densidad del aire
- Volumen de las pesas
- Sensibilidad de la Balanza

β es el vector columna de los estimados de masa de dimensión 6×1

e es el vector de errores de 11×1 , el cual tiene esperanza matemática cero.

2.5.2. Función a minimizar en GM

El método GM se resuelve bajo los mismos conceptos a los MCO, sin embargo la función a minimizar es χ^2 , al igual que MCP-LM

$$\chi^2 = (y - \hat{y})^T W^{-2} (y - \hat{y}) \quad (2.26)$$

La fórmula (2.26), tendrá una distribución chi-cuadrada, χ^2 con ν grados de libertad cuando el vector de datos Y tenga una distribución normal-multivariable con varianza, la matriz W^2 .

2.5.3. Vector de Proyección Ortogonal-GM

El vector proyección para el método GM es,

$$P = (X^T W^{-1} X)^{-1} X^T W^{-1} \quad (2.27)$$

Con X la matriz de diseño y W su matriz de varianza-covarianza asociada

Para GM, la matriz de diseño más utilizada será:

$$X = \begin{pmatrix} -1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 0 \\ -1 & 1 & 1 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 1 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & -1 & 1 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & -1 & 1 & -1 & 1 \\ 0 & 0 & -1 & 1 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & -1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.28)$$

El último reglón de la matriz representa el valor de referencia, para el caso de este trabajo el valor certificado de la pesa de 1 kg.

2.5.4. Estimados de las pesas para GM

El cálculo de los valores de masa se hará mediante

$$\hat{\beta} = (X^T W^{-1} X)^{-1} X^T W^{-1} Y \quad (2.29)$$

donde $\hat{\beta}$, son los estimados de masa. La matriz de covarianza será la siguiente

$$W = J_u \phi J_u^T \quad (2.30)$$

De esta ecuación se obtiene una matriz simétrica donde cada uno de los elementos sobre la diagonal principal serán las varianzas de cada una de las pesas, y los elementos fuera de la diagonal serán las covarianzas entre las pesas.

Se puede observar que existe diferencia entre ésta matriz y las demás matrices de varianza planteadas por los demás métodos de subdivisión, la diferencia radica en que los demás métodos únicamente toman la diferencia de las lecturas. Esta matriz va a contener todas las fuentes de incertidumbres del modelo, las cuales los demás métodos tratan por separado como incertidumbres tipo B. El método incluye la incertidumbre de la referencia, que no se toma a la hora de realizar el ajuste en los demás métodos, la pesada en el aire, la cual hará que exista una correlación entre las pesadas, la diferencia de las lecturas, la incertidumbre del volumen de las pesas involucradas en cada comparación, el ajuste, y según la complejidad y necesidad del modelo se debe incluir la diferencia de temperaturas, la diferencia de centros de gravedad, y la sensibilidad de la balanza. Para el caso del análisis que se realizará no se tomarán más que las incertidumbres enunciadas en la metodología, no obstante el modelo puede aumentar de complejidad.

El Jacobiano es la generalización de la derivada para el caso matricial. Para el caso anterior, el Jacobiano multiplicado por su mismo valor transpuesto, hacen la función del coeficiente

de sensibilidad. Si el Jacobiano se multiplica por la varianza al cuadrado produce la generalización de la ley de propagación de la incertidumbre para el caso multivariable. Es por esto que se le llama la “generalización de la GUM para el caso multivariable o matricial”.

Para el modelo antes propuesto el Jacobiano de la función Y será la siguiente matriz

$$J_u = [J_{\Delta L} \quad J_{\rho} \quad J_V \quad J_{ajuste}] \quad (2.31)$$

Con sus respectivos coeficiente de sensibilidad

$$J_{\Delta L} = \frac{\partial Y}{\partial \Delta L} \quad (2.32)$$

La derivada de la función Y con respecto a las diferencias de lecturas ΔL

$$J_{\rho} = \frac{\partial Y}{\partial \rho} \quad (2.33)$$

La derivada de de Y con respecto a la densidad

$$J_V = \frac{\partial Y}{\partial V} \quad (2.34)$$

La derivada de de Y con respecto al volumen de las pesas

$$Y = [\Delta L \quad \rho_a \quad V \quad \varepsilon_{ajuste}] \quad (2.35)$$

Este modelo podría contener más o menos variables, además su uso es sumamente útil para el cálculo en otras ramas de la metrología como son el ajuste de curvas. Para el caso de curvas de ajuste ver [19].

ϕ será la matriz compuesta de matrices de varianza covarianza.

$$\phi = \begin{pmatrix} \phi_{\Delta L} & \phi_{\Delta L, \rho_a} & \phi_{\Delta L, V} & \phi_{\Delta L, ajuste} \\ \phi_{\Delta L, \rho_a} & \phi_{\rho_a} & \phi_{\rho_a, V} & \phi_{\rho_a, ajuste} \\ \phi_{\Delta L, V} & \phi_{\rho_a, V} & \phi_V & \phi_{V, ajuste} \\ \phi_{\Delta L, ajuste} & \phi_{\rho_a, ajuste} & \phi_{V, ajuste} & \phi_{ajuste} \end{pmatrix} \quad (2.36)$$

Donde

$\phi_{\Delta L}$ es la matriz de incertidumbres debido a las diferencias de la balanza para cada una de las comparaciones y_i .

ϕ_{ρ_a} es la matriz de incertidumbres debido a la densidad del aire para las diferentes comparaciones y_i .

ϕ_V es la matriz de incertidumbres debido a los volúmenes de las pesas y el patrón para cada una de las comparaciones y_i .

ϕ_{ajuste} es la matriz de incertidumbres debido al ajuste de los y_i

$\phi_{\Delta L, \rho_a}$ es una matriz de co-varianzas entre la densidad del aire y las lecturas de la balanza para cada una de las comparaciones y_i

$\phi_{\Delta L, V}$ es una matriz que contiene las distintas correlaciones para cada y_i entre el volumen y la diferencia de lecturas de la balanza.

$\phi_{\Delta L, ajuste}$ es una matriz que contiene las distintas correlaciones para cada y_i entre el ajuste y la diferencia de lecturas de la balanza.

$\phi_{\rho_a, ajuste}$ es una matriz que contiene las distintas correlaciones para cada y_i entre el ajuste y la densidad del aire en el momento de la medición.

$\phi_{V,ajuste}$ es una matriz que contiene las distintas correlaciones para cada y_i entre el ajuste y el volumen de las pesas que intervienen en cada comparación.

$\phi_{\rho_a,V}$ es una matriz que contiene las distintas correlaciones para cada y_i entre el volumen y la densidad del aire al momento de la medición.

Vale decir que esta es una matriz simétrica ya que la correlación entre dos variables es siempre la misma. Se puede observar que la covarianza o correlación de una pesa con si misma es su varianza, como se mostró en la teoría estadística del capítulo anterior (1.22). Según sean las suposiciones hechas por el metrólogo, algunas de estas matrices de covarianzas serán cero, pues no existirá correlación en algunas de las variables. Para observar el cálculo de cada una de estas matrices observar [7,11].

En este método W tiene el objetivo de introducirse en el operador proyección antes visto $P = (X^T X)^{-1} X^T$, al estar W introducida inversamente tiene la función de ponderar, dándole un peso a cada una de las variables con respecto a su varianza. Cuanto más completa sea W mejor ponderación de las incertidumbres y los estimados se obtendrá.

Esta ponderación permitirá el uso de diferentes balanzas o comparadoras en una misma década. Esto no es posible para el método Ortogonal [4] pues como antes se explicó el, da un tratamiento uniforme a las fuentes de incertidumbre pues reparte uniformemente la contribución de las diferencias de las lecturas, no distinguiendo si éstas se deben a distintos comparadores o no, o si existe más o menos contribución en una de las fuentes de incertidumbre.

El método ortogonal en contraposición incluye la regresión únicamente la incertidumbre del ajuste y una incertidumbre debida a la balanza (observar en el capítulo de incertidumbres), la incertidumbre tipo B la calcula mediante una proporción lineal de las componentes.

Los demás métodos de subdivisión consideran en su análisis de incertidumbre, únicamente la incertidumbre debida a las indicaciones de la balanza [7] y no incluyen las relaciones que podrían existir entre cada una de las variables anteriores.

Tampoco al método Ortogonal es posible realizarle la prueba Chi-Cuadrada [13], para corroborar cuánto se ajustan los datos a la curva, ya que su origen es el método MCO. Esta desventaja no la posee el método GM, el cuál al ser estimado mediante los MCP permite corroborar la consistencia del ajuste. La diferencia radica en las funciones a minimizar, mientras en el caso del método ortogonal la función a minimizar es la misma que los MCO, la ecuación a minimizar en el caso GM será la ecuación de los mínimos cuadrados ponderados:

2.5.5. GM, tratamiento de la singularidad

En el GM el tratamiento de la singularidad se realiza introduciendo el valor de la restricción a la matriz de diseño. Los mínimos cuadrados aplicados a la metrología de masa tienen el dilema [6] de decidir si atacar las singularidad de la matriz $(X^T X)^{-1}$, mediante algún método, como podría ser introducir los multiplicadores de Lagrange, o por el contrario introducir un valor de restricción, en este caso el valor de la referencia, que es el caso de GM, violando la condición;

$$W = \sigma^2 I \quad (2.37)$$

Que es el principio de los mínimos cuadrados ordinarios. En el caso de GM, se cumple la siguiente desigualdad:

$$\sigma^2 I \neq W \quad (2.38)$$

Esto tiene como consecuencia que el estimado normalmente utilizado MCO, no será el óptimo ni será el estimado de mínima varianza. El estimado GM será igual al estimado de los MCO, son iguales para el caso de varianza similar

El estimado GM, según el teorema del mismo nombre dará un estimado insesgado con mínima varianza. Existe la ventaja que este modelo de resolución no ocupa ninguna suposición acerca de la distribución de probabilidad de los errores [7].

2.5.6. Diferencias de GM con el método Ortogonal³

- *Diferente matriz de diseño*, lo cual producirá diferente correlación entre las pesas.
- *Tratamiento de la indefinición*, el método ortogonal despeja el valor de las restricciones al lado de las y_i , el método ortogonal la introduce en la última fila de la matriz de diseño, además utiliza la incertidumbre de la restricción para la regresión mientras el ortogonal hace una ponderación proporcional para cada pesa.
- *Ponderación de los estimados y varianzas*, el método ortogonal no pondera los estimados ni las incertidumbres, en contraposición al GM. El estimado del método ortogonal no será el estimado insesgado de mínima varianza.
- *Cálculo de incertidumbre tipo B*, el método ortogonal calcula por separado las incertidumbres tipo B de las tipo A y las tipo B no las utiliza para la regresión, el método ortogonal calcula de forma conjunta las incertidumbres.

³ Las diferencias entre métodos se exponen en otros trabajos del autor [14]. Este trabajo se limita a comparar los métodos con el método ortogonal.

- *Correlación de las pesas*, el método ortogonal arroja correlación cero entre las pesas. GM contiene una matriz de varianza-covarianza más completa, ya que incluye todas las relaciones entre las pesas.
- *Cantidad de mediciones*, el método ortogonal, así como se expone en la literatura [4], solo hace una medición para un ciclo, por lo que no permite tener un estadístico confiable. El GM, no pone restricciones al tratamiento estadísticos.
- *Imposibilidad de utilizar dos comparadoras u otras condiciones*, el método ortogonal únicamente permite trabajar bajo condiciones de igual varianza, por lo cual no permite que existan grandes cambios durante la medición, esto implica que el método no es aplicable para pesas en donde las condiciones no sean las ideales presentadas en la literatura el método GM tiene una aplicación mucho más amplia, debido a que en su matriz de ponderación se toman en cuenta todas las variables del modelo.
- *Prueba Chi-Cuadrada*. Al método ortogonal no se le puede realizar la prueba de ajuste, en comparación al método GM, el cual la permite [13].

2.5. Mínimos Cuadrados Ponderados solución mediante Multiplicadores de Lagrange (MCP-ML) [3].

2.6.1. Función a minimizar

La función a minimizar en el método es la siguiente [5]:

$$\chi^2 = (y - \hat{y})^T W^{-2} (y - \hat{y}) \quad (2.39)$$

Sujeto a la siguiente condición,

$$f(\beta, \hat{y}) = 0 \quad (2.40)$$

La fórmula (2.39), tendrá al igual que en GM una distribución chi-cuadrada, χ^2 con ν grados de libertad cuando el vector de datos Y tenga una distribución normal-multivariable con varianza, esto se debe a que ambos métodos son métodos utilizan la ponderación.

2.6.2. Operador de proyección ortogonal para el método MCP-ML

El vector de proyección ortogonal para el método MCP-ML es el mismo que el de MCO, sin embargo los elementos X y Y , son vectores ponderados que se definen posteriormente:

$$P = (X^{*T} X^*)^{-1} X^{*T} \quad (2.41)$$

Este vector brinda la distancia mínima para los errores de Y

Los nuevos valores serán Y^* y X^* , estos son ponderados de la siguiente manera [3],

$$X^* = W^{\frac{1}{2}} X \quad (2.42)$$

$$Y^* = W^{\frac{1}{2}} Y \quad (2.43)$$

2.6.3. Estimados de masa para el método MCP-LM

El vector de estimados de masa se obtiene mediante la multiplicación del operador proyección por el vector de observaciones, la solución del sistema estará dada por,

$$\hat{\beta}_{MCP} = (X^{*T} X^*)^{-1} X^{*T} Y^* \quad (2.44)$$

2.6.4. Matriz de varianza-covarianza

La matriz de covarianza se obtiene de la siguiente expresión,

$$\text{cov}(\hat{\beta}_{MCP}) = (X^{*T} X^*)^{-1} X^{*T} W^{-1} (X^{*T} X^*)^{-1} X^{*T} \quad (2.47)$$

Esta matriz de varianza covarianza es una matriz incompleta [3]. La matriz solo calcula covarianzas tipo A. Las otras covarianzas deben ser calculadas de forma separada.

Si método MCP-LM en su matriz de ponderación considera todas las variables del proceso será similar al método GM.

2.6.5. Tratamiento de la indefinición

La matriz $(X^T X)^{-1}$ es singular, por lo tanto se le agrega el multiplicador de Lagrange λ , para quitar dicha singularidad. Por eso la función a minimizar queda de la siguiente forma [5],

$$\chi^2 = (y - \hat{y})^T W^{-2} (y - \hat{y}) + 2\lambda^T f(\beta, \hat{y}) \quad (2.48)$$

Este método agrega la restricción a las ecuaciones normales, en lugar de agregarla a la matriz de diseño.

La ventaja es que conserva la condición esencial de los mínimos cuadrados que pide igual varianza para todos las observaciones, por lo que el estimado que se obtiene es un estimado insesgado de mínima varianza.

2.6.6. Incertidumbre tipo B para el método MCP-LM

El método MCP calcula la incertidumbre tipo B, al igual que los métodos ortogonal y MCO de forma independiente, al cálculo de incertidumbre tipo A se explicó anteriormente.

2.6.6.1. Incertidumbre debida al patrón

El método utiliza un factor de ponderación [3] h , el cual será igual a la relación entre la masa a calibrar m_x y la masa de la referencia m_p

$$h = \frac{m_x}{m_p} \quad (2.49)$$

La incertidumbre debido al patrón será:

$$h \cdot u(m_r) = u_r \quad (2.50)$$

2.6.6.2. Incertidumbre debida a la densidad del aire

La incertidumbre debida a la densidad del aire será:

$$u_{\rho_a} = \sqrt{u_{HR}^2 + u_R^2 + u_{ajuste}^2 + u_p^2 + u_T^2} \quad (2.51)$$

Con u_R la incertidumbre de la ecuación de los gases ideales y u_{ajuste} la incertidumbre de la ecuación utilizada para el ajuste de la densidad del aire [2]

2.6.6.3. Incertidumbre debida a la pesada en el aire

La incertidumbre de la pesada en el aire para cada pesa se calcula de la siguiente forma:

$$(V_x - V_p h_j)^2 \cdot u_{\rho_a}^2 = u_B \quad (2.52)$$

En donde V_x es el volumen de la pesa a la cual se le calcula la incertidumbre y V_p es la pesa patrón.

2.6.6.4. Incertidumbre tipo B

La incertidumbre tipo B se calcula combinando la incertidumbre de la pesada en el aire con la incertidumbre debido al patrón, una vez combinada la incertidumbre tipo B será:

$$u_{tipoB} = \sqrt{u_r^2 + u_B^2} \quad (2.53)$$

2.6.7. Diferencias del método MCP-ML con el método ortogonal

- *Diferente matriz de diseño*, que producirá diferente distinta incertidumbre y correlación entre las pesas.
- *Tratamiento de la indefinición*, el método ortogonal despeja el valor de las restricción al lado de las y_i , el MCP-LM la introduce la restricción en las ecuaciones normales, los cual permite mantener la condición de igual varianza que es intrínseca a los mínimos cuadrados.
- *Ponderación de los estimados y varianzas*, el método ortogonal no pondera los estimados ni las incertidumbres, en contraposición al MCP-LM. El estimado de MCP-LM será el estimado insesgado de mínima varianza, mientras que para el método ortogonal no lo será.

- *Correlación de las pesas*, el método ortogonal brinda correlación cero entre las pesas. GM contiene una matriz de varianza-covarianza más completa, ya que incluye las relaciones entre las pesas tipo A.
- *Imposibilidad de utilizar dos comparadoras u otras condiciones*, el método ortogonal únicamente permite trabajar bajo condiciones de igual varianza, por lo cual no permite que existan grandes cambios durante la medición, esto implica que el método no es aplicable para pesas en donde las condiciones no sean las ideales presentadas en la literatura [4], el método MCP-LM tiene una aplicación más amplia, ya que en su matriz de ponderación permite ponderar algunos cambios
- *Prueba Chi-Cuadrada*. Al método ortogonal no se le puede realizar la prueba de ajuste, en comparación al método MCP-LM, el cual la permite [13].

CAPITULO 3

PRUEBAS PARA EL CONTROL ESTADÍSTICO DE LAS MEDICIONES

El control estadístico de las mediciones permite conocer más acerca del proceso de medición y es una herramienta que permite verificar que las mediciones se encuentran en los límites establecidos como límites de control. No necesariamente, para el caso de los ajustes de curvas, un valor dentro del EMT (error máximo tolerado) implica que el valor de los estimados de masa sea el correcto. Un proceso de las mediciones controlado permite identificar algunas posibles fuentes de distorsión.

Para un modelo de subdivisión se pueden hacer las siguientes pruebas estadísticas:

- Prueba F
- Prueba T
- Prueba Chi-Cuadrada (dependiendo si el modelo pondera las incertidumbres o no)

3.1. Prueba F

La función F, es la relación del cociente de dos funciones con una distribución chi-cuadrada.

Esta prueba permite comparar si las desviaciones estándares de dos poblaciones que son estadísticamente iguales. Existen dos formas de comprar la prueba F [www.itl.nist.gov/div898/handbook/eda/section3/eda359.htm];

- Prueba F con dos colas
- Pruba F con una cola

La prueba F con dos colas supone que las desviaciones estándar no son las mismas. La hipótesis nula será $H_0 : \sigma_1 = \sigma_2$. La hipótesis alternativa es $H_a : \sigma_1 \neq \sigma_2$.

La prueba F para una cola prueba si una desviación es mayor que otra. Para este caso la hipótesis alternativa es $H_a : \sigma_1 > \sigma_2$.

Esta prueba estadística compara un valor crítico F con un valor F experimental. El valor de F se calcula de la siguiente manera:

$$F = \frac{s_{nuevo}^2}{s_p^2} \quad (3.1)$$

En esta prueba compara un valor nuevo con la desviación estándar ponderada s_p .

Posteriormente el valor calculado se compara para un grado de significancia de la siguiente forma:

$$F \leq F_{critico} \quad (3.2)$$

Esta prueba permite tener cartas de control del comparador de masa

3.2. Prueba t

Esta prueba es de gran importancia para los esquemas de diseminación del kilogramo. La prueba consiste en incluir una pesa incógnita de valor conocido dentro del modelo con el fin de comparar su valor con los valores obtenidos en el ajuste.

Al igual que la prueba anterior, la prueba t permite verificar la confiabilidad de las mediciones.

La prueba se basa en el estadístico de Student para muestras pequeñas. El valor de t será el siguiente:

$$t = \frac{|m_i - \bar{m}|}{S_{historica}} \quad (3.3)$$

Donde las diferencias obtenidas se comparan con su desviación histórica.

Una vez calculada la corrección del patrón de verificación el valor de Student debe cumplir la siguiente desigualdad:

$$t \leq t_{critivo} \quad (3.4)$$

3.3. Prueba Chi-cuadrada [5]:

Esta prueba sirve para poder comprobar si los valores medidos, z_i , están dentro de la incertidumbre de la matriz de covarianza con un cierto grado de significancia.

Si el modelo es linearizable, el valor esperado de la función Chi-cuadrada será igual al número de mediciones, menos el número de de variables ajustadas más el número de restricciones

$$E\left[\chi^2(\hat{\zeta}; Z)\right] = m - (m + k) + n = n - k = \nu \quad (3.5)$$

Los valores de Z , se asumen que van a tener una distribución multivariable normal, con media ζ y varianza Σ , entonces la función (3.5), tendrá una distribución chi-cuadrada con ν grados de libertad.

La probabilidad por lo tanto, de encontrar un valor chi-cuadrado, χ^2 , mayor que un valor $\chi^2(\hat{\zeta}; Z)$ observado con ν grados de libertad, será:

$$1 - P\left\{\chi^2(v) \leq \chi^2(\hat{\zeta}; Z)\right\} = p \quad (3.6)$$

Si el valor p es menor que un valor α , se debe rechazar la hipótesis que los valores del modelo de medición son consistentes con los valores medidos, con un dado nivel de significancia.

Aunque la condición de normalidad en Z , no siempre pueda ser satisfecha por completo, se debe hacer esta prueba ya que un valor significativamente más alto en $\chi^2(\hat{\zeta}; Z)$, que el valor esperado $\chi^2(v)$, indica inconsistencia, no importa la distribución.

Aunque la condición de normalidad en Z , no siempre pueda ser satisfecha por completo, se debe hacer esta prueba ya que un valor significativamente más alto en $\chi^2(\hat{\zeta}; Z)$, que el valor esperado $\chi^2(v)$, indica inconsistencia, no importa la distribución.

3.4. Desviaciones Normalizadas:

Un valor es un “outlier” si la diferencia $(z_i - \hat{\zeta}_i)$ es significativamente distinta a cero, con respecto al valor de la desviación estándar de esta diferencia, $u(z_i - \hat{\zeta}_i)$, la cual es definida como la desviación normalizada, donde z_i es la variable medida y $\hat{\zeta}_i$ su estimado .

$$\frac{(z_i - \hat{\zeta}_i)}{u(z_i - \hat{\zeta}_i)} = \frac{(z_i - \hat{\zeta}_i)}{\sqrt{u(z_i)^2 - u(\hat{\zeta}_i)^2}} = d_i, \quad i = 1, 2, 3 \dots m \quad (3.7)$$

El valor de la desviación normalizada tiene un valor esperado de cero y una varianza de uno. Un valor absoluto de d , mayor que 2, será un valor muy desviado no importa la distribución de la variable aleatoria d . Este método servirá para caracterizar los valores muy desviados.

3.5. Valor z

Este parámetro indica, la posición con respecto a la media en unidades de desviación estándar. Se define de la siguiente manera, según sea la muestra o la población lo que se analiza. Para la población se tiene que;

$$z = \frac{y - \mu}{\sigma} \quad (3.8)$$

Para la muestra:

$$z = \frac{y - \bar{y}}{s} \quad (3.9)$$

Valores negativos, implican que la observación se encontrará al lado izquierdo de la media.

CAPÍTULO 4

EQUIPO EXPERIMENTAL Y METODOLOGÍA

El proyecto inicialmente fue planteado para desarrollar el método ortogonal, ya que es el método que se utiliza en el laboratorio nacional en Costa Rica. Para el Centro Nacional de Metrología (CENAM, México) era más útil hacer un estudio de todos los métodos de subdivisión y comparar su desempeño. Por esta razón el trabajo expone el método ortogonal comparándolo con todos los métodos de subdivisión.

El trabajo compara cada método de subdivisión con el método ortogonal, y valida el cálculo de incertidumbre mediante la simulación numérica por el método de Monte Carlo (SNMC). Los métodos analizados fueron el Ortogonal, Mínimos Cuadrados ordinarios MCO, Gauss Markov (GM), Mínimos Cuadrados Ponderados mediante operadores de Lagrange (MCP-LM).

4.1. Diagrama Experimental

La figura 2.1 muestra el diagrama del equipo experimental utilizado en el laboratorio.



Figura 4.1 Diagrama experimental para la calibración

4.2. Equipo Experimental

Cuadro 4.1 Equipo experimental

Equipo	Fabricante	Tipo	Intervalo	Resolución
Pesas	Sartorius	OIML-R111-E ₁	1000 – 100 g	
Balanza - Comparadora	Mettler	AT-1005	---	10 µg

4.3. Metodología

Para el trabajo, se tomaron datos de una calibración donde se consideraron tres ciclos de comparación ABBA para cada diferencia y_i , de acuerdo a la matriz de diseño correspondiente [2].

Para unificar el tratamiento de datos y poder observar las diferencias de cada modelo, se consideraron como variables del modelo las siguientes entradas para todos los métodos:

$$y = \Delta m - \rho_a(V_r - V_x) - \varepsilon_{ajuste} \quad (2.1)$$

Donde,

Δm es la diferencia en lecturas de la balanza entre la pesa (o grupo de pesas) r y la pesa (o grupo de pesas) x,

ρ_a es la densidad del aire al momento de la medición,

V_r es el volumen de la pesa (o grupo de pesas) r

V_x es el volumen de la pesa (o grupo de pesas) x,

ε_{ajuste} es el error del ajuste, cuya esperanza matemática es cero, y varianza σ^2

Con la intención de comparar en igualdad de circunstancias el desempeño de los diferentes métodos de ajuste, el cálculo de la incertidumbre asociada a cada método fue estimado con las mismas contribuciones de incertidumbres. La estimación de la incertidumbre se realizó de acuerdo a los procedimientos recomendados para cada método, excepto el ortogonal, que se adaptó, ya que no toma muchas de las variables que son importantes en el proceso.

Validación:

La validación del cálculo de incertidumbre se realizó mediante simulación numérica por el método de Monte Carlo.

La validación se realizó tanto para el método ortogonal como para MCO, MCP-ML y GM, para los mismos datos de entrada entre métodos y el tratamiento estadístico para las incertidumbres tomó en cuenta las mismas variables. Los resultados se compararon entre ellos para observar las diferencias respecto al método ortogonal y así poder hacer conclusiones.

Para la simulación se combinaron las distintas distribuciones de probabilidad de las variables de entrada y se hizo una generalización del suplemento 1 de la GUM [12] para el caso multivariable. Se generaron 100 000 datos aleatorios por cada distribución de probabilidad y cada uno de éstos datos fueron evaluados en la respectiva función o funciones de proceso, para dar como resultado las variables de salida del modelo.

Se realizaron para todos los métodos dos simulaciones numéricas; una utilizando el programa @Risk y otra mediante una rutina de MATLAB, para verificar que ambas simulaciones obtengan resultados similares. Primero se realizaron 10 000 datos aleatorios, y luego se realizaron 100 000 con la intención de observar si existen variaciones entre uno y otro valor. El esquema de validación fue el siguiente:

Variables de entrada:

- Masa del patrón: Se generaron 100 000 datos aleatorios, para una distribución normal, de acuerdo a los resultados obtenidos.
- Volumen de la pesa de 1000 g: Se generaron 100 000 datos aleatorios para una distribución normal, de acuerdo a los resultados obtenidos.

- Volumen de la pesa de 500 g: Se generaron 100 000 datos aleatorios para una distribución normal, de acuerdo a los resultados obtenidos.
- Volumen de la pesa de 200 g: Se generaron 100 000 datos aleatorios para una distribución normal, de acuerdo a los resultados obtenidos.
- Volumen de la pesa de 200* g: Se generaron 100 000 datos aleatorios para una distribución normal, de acuerdo a los resultados obtenidos.
- Volumen de la pesa de 100 g: Se generaron 100 000 datos aleatorios para una distribución normal, de acuerdo a los resultados obtenidos.
- Volumen de la pesa de 100* g: Se generaron 100 000 datos aleatorios para una distribución normal, de acuerdo a los resultados obtenidos.
- Densidad del aire: Se generaron 100 000 datos aleatorios para distribución normal, de acuerdo a los resultados obtenidos.
- Diferencias de las lecturas de la balanza: Se generaron 100 000 datos aleatorios para distribución normal.

Cálculos intermedios:

El modelo que se utiliza es el método correspondiente, ortogonal, MCO, MCP-LM, o GM

Variables de salida:

- Vector de estimados de masa; el esquema de simulación brinda 100 000 datos aleatorios para cada uno de las pesas.

La figura 4.1 muestra cómo se realizó la simulación numérica, que consiste en el cálculo de números aleatorios, para cada distribución de probabilidad. Las distribuciones de probabilidad se definen según los parámetros que cada curva requiera, para el caso de la distribución normal, basta con la definición del primer y segundo momento con respecto al origen.

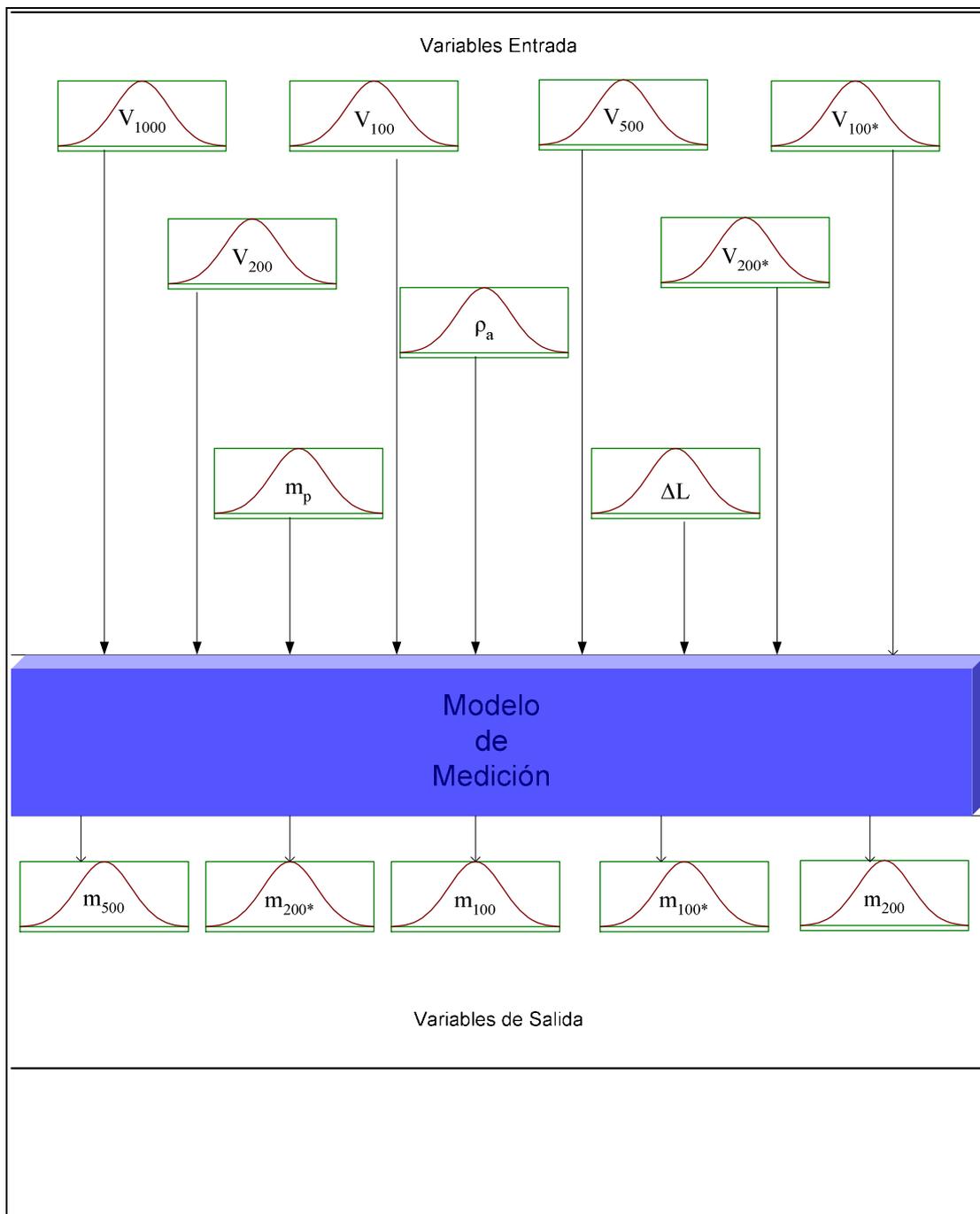


Fig 4.1 Procedimiento de Monte Carlo para la validación del cálculo de incertidumbre de los métodos

Una vez definida la curva de probabilidad, (observar marco teórico) se toma un número aleatorio dentro de su dominio; esto para cada función. Posteriormente mediante simulación

se calculan 100 000 datos para tener un buen estimado de la función de probabilidad de salida.

CAPÍTULO 5

DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

5.1 Método Ortogonal

Valores de los estimados de masa

En las figuras 5.1 a 5.5 se graficó como se comportan los valores de masa para el método ortogonal con su respectiva incertidumbre. Se puede observar lo siguiente:

500 g

Para la pesa de 500 g el valor medio tanto para el cálculo matricial como para la simulación numérica resultaron similares con un valor de -0,118 mg para ambos. Si este valor se compara con el valor de los otros métodos tampoco se presentan diferencias significativas. Lo cual indica un buen ajuste de todos los métodos alrededor de este valor.

200 g

La pesa de 200 g tiene un valor de 0,009 mg para el cálculo matricial, y para el cálculo mediante la SNMC. Comparando este valor con los otros métodos, el MCP-ML, arroja un valor de 0,000 mg de corrección mientras el valor para GM y MCP es de 0,007 mg.

La diferencia de estos valores es debida a dos factores:

- La distribución de los errores alrededor de la curva de ajuste, entre los métodos que ponderan y los que no ponderan.
- Matriz de diseño distinta, que incluye más mediciones y por lo tanto más variación

Al observar el cuadro 5.1 se observa que los valores se distribuyen de manera distinta dependiendo del método, además se observa que se distribuyen de forma simétrica al rededor de un valor central. El método ortogonal, al no asignar un valor proporcional a cada variación, o sea no pondera, distribuirá simétricamente las diferencias, sin tomar en cuenta el aporte de cada variable. Si ocurre una variación significativa en las condiciones ambientales, el método repartirá uniformemente la incertidumbre, sin ponderarla a todos los estimados de masa.

El método no permite errores sistemáticos, ni variaciones significativas en las condiciones de calibración [4]. El método ortogonal no podrá utilizar más de un comparador para una década y las condiciones deben ser las ideales para que el método ortogonal reproduzca el fenómeno físico de la determinación de masa de manera correcta.

El cuadro 5.1 permite comparar las diferencias absolutas con los métodos que no ponderan la incertidumbre.

Cuadro 5.1 Diferencias de los estimados con respecto al ajuste de ponderación.

Método Ortogonal	Método MCP-LM	Método MCO
$\hat{\beta}$	$\hat{\beta}$	$\hat{\beta}$
(mg)	(mg)	(mg)
0	-0,001	0
-0,002	+0,007	0
+0,002	-0,006	0
-0,013	+0,008	-0,004
+0,013	-0,008	+0,004

La bibliografía [4] propone la regresión únicamente a las diferencias de lecturas de la balanza, tomando como constantes muchas de las variaciones que ocurren durante la calibración. Sin embargo para este trabajo se decidió adecuar el cálculo del método ortogonal para poder comparar su desempeño.

Los resultados del método ortogonal tenderán a ser iguales a los resultados de los métodos que ponderen, cuando la varianza se comporte constante para todo el proceso de calibración. No obstante como se vio en la teoría al agregarle el valor de la restricción, m_r , en las filas 1 y 2 esta condición desaparece, lo que hace que el estimado sea sesgado. El estimado insesgado de mínima varianza será el GM [6].

200 g*

En la pesa de 200* g se observan valores de -0,012 mg para el método ortogonal, contra -0,004 mg del MCP-ML y 0,010 mg de los métodos GM y MCO. En esta pesa se observa una situación similar al caso anterior; existe diferencia entre los métodos debido al factor de ponderación.

100 g

La pesa de 100 g es la que más variaciones presenta con respecto a los demás métodos. En el método ortogonal, ésta pesa presenta valores de -0,039 mg, mientras que para el método de MCP-LM presenta valores de -0,060, para el método GM la pesa de 100 g tiene un valor de -0,052 mg y para el MCO tiene un valor de -0,048 mg.

100 g*

La pesa de 100* g para el método ortogonal como se observa en la figura 3.5, tiene la misma variación, sin embargo con el signo contrario al de la pesa de 100 g. La pesa tiene una corrección de -0,159 mg para el método ortogonal, un valor de -0,138 mg para MCP-ML, para GM la corrección es -0,146 mg.

Para el caso de MCO y GM, las dos pesas de 200 g y la de 500 g se comportan igual, esto se debe a que estos dos métodos comparten la matriz de diseño. Para las pesas de 100 g éstos métodos difieren por la ponderación de la incertidumbre.

Los estimados $\hat{\beta}$, para el método ortogonal son los mismos para el cálculo matricial y para la simulación numérica con 100 000 datos son los mismos. Esto es válido para todos los métodos.

El método ortogonal por utilizar la solución de los MCO, no podrá ser verificado respecto a la consistencia de los valores ajustados. Los MCP (entre ellos el GM), permiten realizar la prueba Chi-cuadrada, lo cual permite confirmar la consistencia del ajuste.

Incertidumbre

El análisis de incertidumbre para el método ortogonal es el resultado que permite saber la consistencia de los estimados de masa. La matriz de varianza-covarianza combinada con la incertidumbre tipo B, para el caso del método ortogonal será la incertidumbre de cada uno de los estimados.

Los componentes que afectan la incertidumbre para la disseminación del kilogramo son:

- La ponderación de la incertidumbre
- La matriz de diseño

500 g

Para la pesa de 500 g la incertidumbre mediante el método matricial subestima la incertidumbre en más del doble la incertidumbre con respecto al método de SNMC. El valor para la SNMC es de 0,021 mg contra un valor de 0,014 mg para el cálculo matricial.

Los demás métodos muestran valores que coinciden entre ellos, para la simulación y el cálculo matricial. Los resultados se grafican en la figura 5.1.

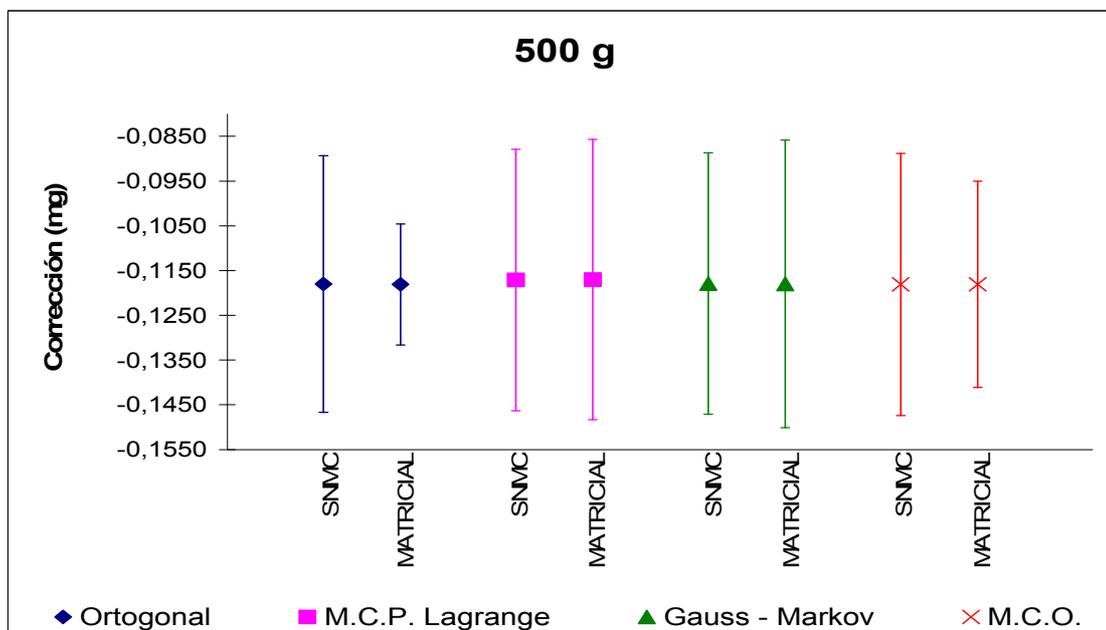


Fig 5.1 Comparaciones de valores para la pesa de 500 g. Los valores de incertidumbre con $k=1$.

200 g

Para la pesa de 200 g el método ortogonal calculado de forma matricial subestima la incertidumbre más de tres veces el valor de la simulación, el cálculo matricial tiene valores de 0,008 mg en contraste a los 0,025 mg para el cálculo de SNMC.

Se puede observar en la figura 5.2 que todos los métodos subestiman la incertidumbre con respecto a la simulación numérica. Sin embargo todas las simulaciones obtienen valores similares.

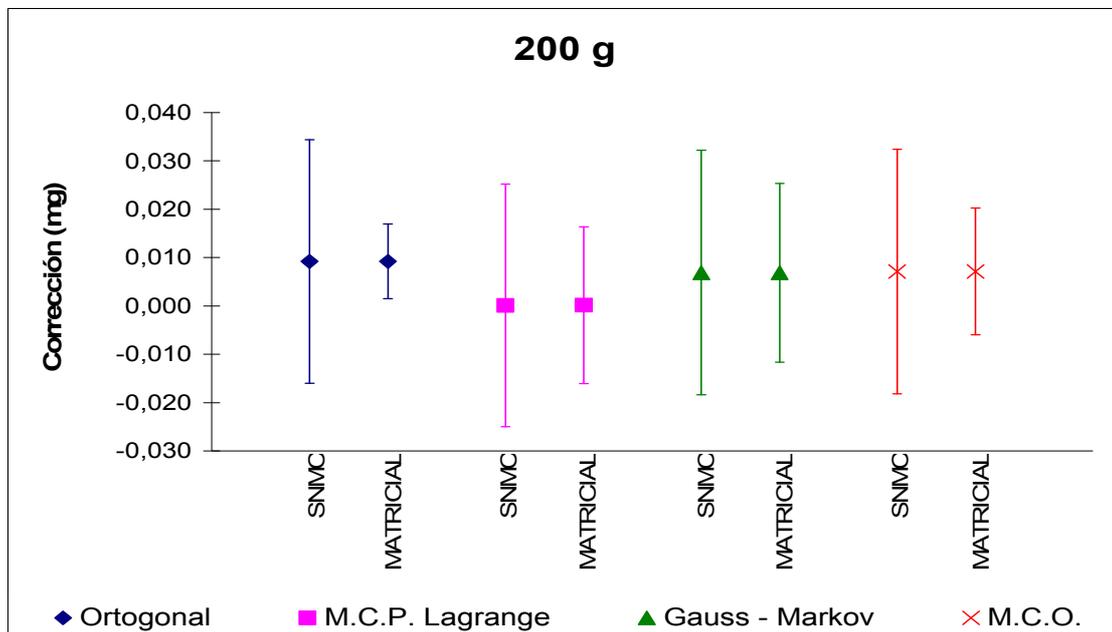


Fig 5.2 Comparaciones de valores para la pesa de 200 g. Los valores de incertidumbre con $k=1$.

200* g

Para el método ortogonal para la pesa de 200* g tiene las mismas diferencias que para la pesa de 200 g. La pesa de 200* g subestima la incertidumbre más de tres veces el valor de la simulación, el cálculo matricial tiene valores de 0.008 mg en contraste a los 0,025 mg para el cálculo de SNMC. Todos los métodos coinciden en el valor incertidumbre para la SNMC, e igual que el caso anterior, todos los métodos subestiman la incertidumbre. En la figura 5.3 se puede observar un resumen de los resultados con sus incertidumbres para la pesa de 200* g

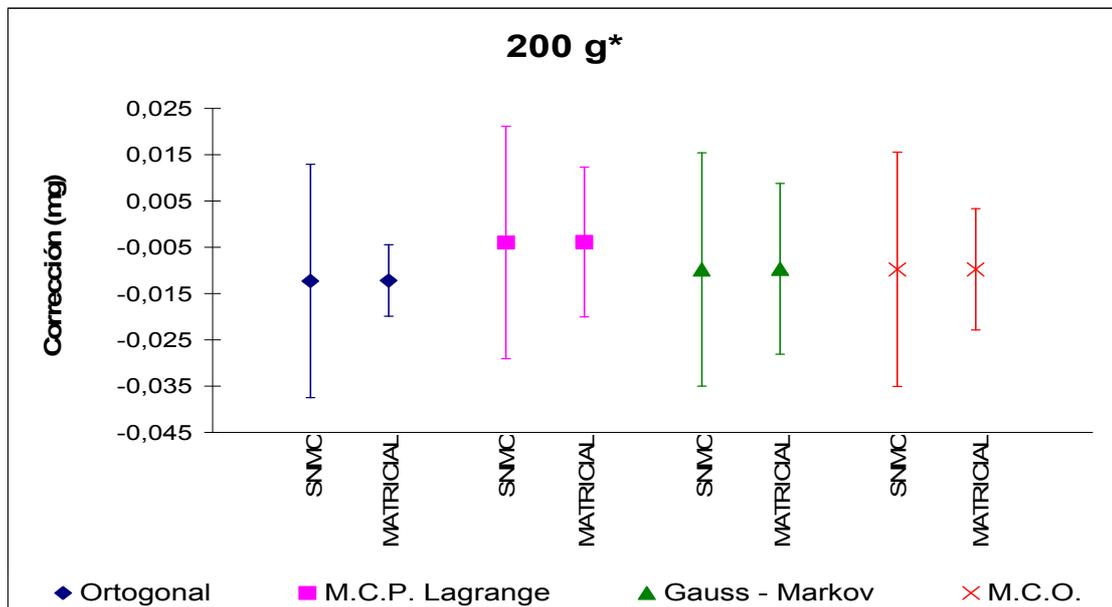


Fig 5.3 Comparaciones de valores para la pesa de 200 g *. Los valores de incertidumbre con k=1.

100 g

La incertidumbre para la pesa de 100 g coincide con su SNMC para el método ortogonal y es la variación que más se asemeja a la simulación numérica entre todos los métodos. La pesa de 100 tiene incertidumbres en SMNC similares para todos los métodos como se puede apreciar en la figura 5.4.

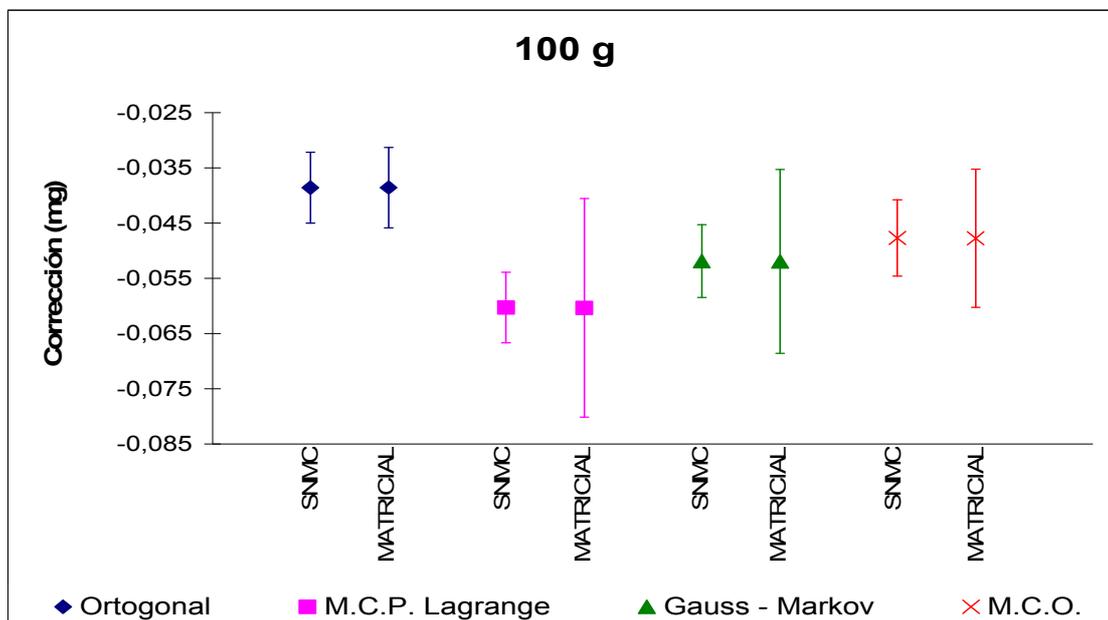


Fig 5.4 Comparaciones de valores para la pesa de 100 g. Los valores de incertidumbre con $k=1$.

100 g*

La incertidumbre para la pesa de 100 g coincide con su SNMC para el método ortogonal y es la variación que más se asemeja a la simulación numérica entre todos los métodos. La pesa de 100 tiene incertidumbres en SMNC, similares para todos los métodos como se puede apreciar en la figura 5.5.

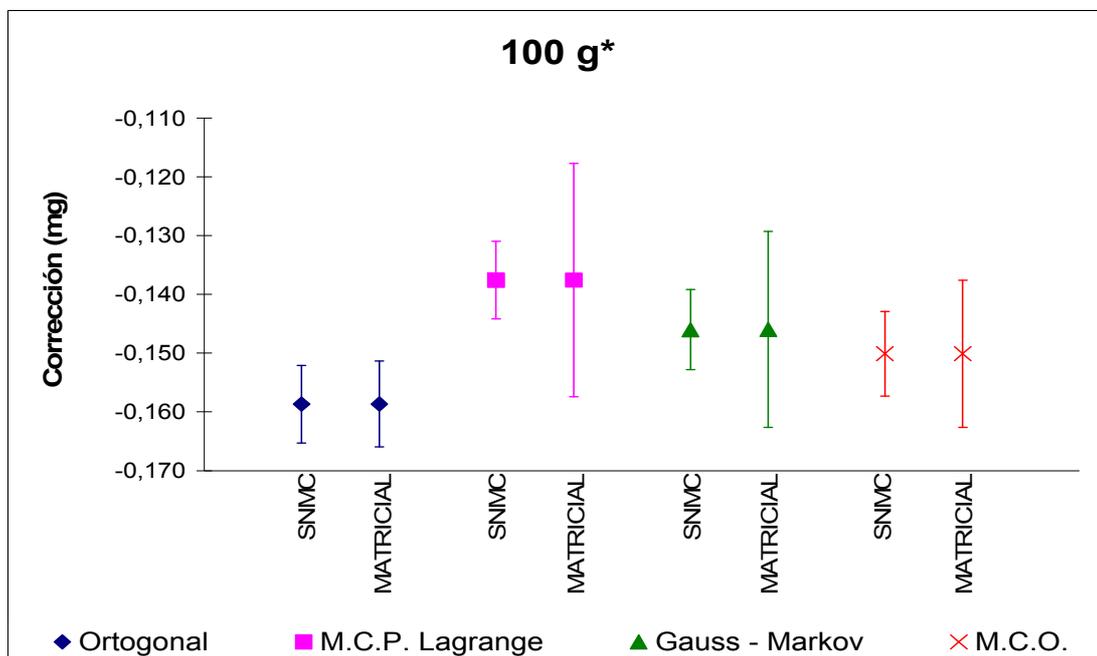


Fig 5.5 Comparaciones de valores para la pesa de 100 g*. Los valores de incertidumbre con $k=1$.

El método ortogonal subestima todos los valores de las incertidumbres de las pesas excepto para las pesas de 100 g. Esto se debe principalmente a su matriz de varianza covarianza. El método ortogonal realiza cambios a la matriz de diseño para lograr una matriz de covarianza cero. Este concepto ha sido mal interpretado por los autores del método. Que la matriz sea ortogonal, únicamente hace que la componente debido al ajuste se minimice, pero no implica que las pesas no se encuentren correlacionadas. Este trabajo realizó la simulación numérica con el fin de corroborar esta afirmación.

Los resultados se presentan en el siguiente cuadro:

Pesas	500 g	200 g	200 g *	100 g	100 g *
500 g	1,00	0,11	0,12	0,22	0,20
200 g		1,00	0,06	0,07	0,05
200 g *			1,00	0,07	0,07
100 g				1,00	0,43
100 g *					1,00

Cuadro 5.2. Coeficientes de correlación para la SNMC del método ortogonal.

En el cuadro 5.2 se observan las correlaciones que existen mediante el cálculo SNMC para el método ortogonal en el cual se encuentran coeficientes de correlación los cuales se ha pensado en la bibliografía son cero fuera de la diagonal principal. Estos valores contrastan con los valores calculados por la generalización de la GUM para el caso matricial, los cuales son cero en todos los elementos fuera de la diagonal.

Los otros métodos para las pesas de 100 g sobreestiman el valor de la incertidumbre. La pesa de 100 g es muy importante para la subdivisión pues es la que generará la década subsecuente, por lo cual es importante tener un buen estimado de este valor. Justamente en el valor de las pesas de 100 g es donde el método ortogonal (comparado con los otros métodos) tiene la mejor estimación de la incertidumbre en comparación a la SNMC, esto tiene relación con su bajo coeficiente de correlación para esta pesa comparado con los otros coeficientes de correlación.

5.2 Otros métodos

Se observa que existen diferencias en las incertidumbres obtenidas de la SNMC con relación a las estimadas mediante la generalización de la GUM de los métodos matriciales. Independientemente del modelo matemático utilizado para la SNMC, los valores de incertidumbre resultante de la simulación para cada pesa no difieren significativamente para el ejemplo analizado. Para observar más comparaciones y resultados entre los otros métodos ver [11,14] donde se hace la discusión de los resultados de los otros métodos.

El método ortogonal presenta una serie de desventajas, comentadas anteriormente con respecto a los métodos MCP-LM y GM, sin embargo para el caso de este juego de pesas E_1 , los valores de los estimados de masa para un factor de cobertura de $k=2$ son consistentes con los demás métodos. En las figuras 5.1 a 5.5 se puede observar que los valores de masa se traslapan entre ellos y las incertidumbres cubren las diferencias en masa que existen, por lo cual el método ortogonal presentado en este trabajo es consistente para este caso.

Si las diferencias de las condiciones ambientales son mayores a las obtenidas en esta calibración, la afirmación anterior no necesariamente se cumpla. El método ortogonal como se dijo anteriormente solo será útil para el caso en que las condiciones que se presenten sean las ideales[4]. Para el caso de esta calibración, las condiciones ambientales estaban dentro de los límites que la recomendación exige [1], no obstante, éstos límites son menos rigurosos para otro tipo de pesas de menor exactitud. Puede observarse que para la pesa de 100 g, con un $k=2$, la consistencia de los resultados con respecto a los otros métodos está en su límite, una variación mayor haría que el método no sea consistente con los demás tratamientos.

Para pesas de menor exactitud, el método ortogonal no puede distinguir las fuentes de variación y las distribuirá uniformemente en las demás pesas. Esto debido a que este método no pondera la incertidumbre para cada pesa. Por ejemplo si una pesa no repite debido a que se encuentra magnetizada, el método ortogonal castigaría todos los estimados, sin dar un valor real de los estimados. El método ortogonal solo será útil para variaciones ideales dentro de las cuales se encuentran las pesas E_1 . Un método que utilice permita realizar la prueba Chi-cuadrada puede mantener bajo control estadísticos. Esta prueba es exclusiva de los métodos que nacen de los mínimos cuadrados ponderados [13].

5.3 Consecuencias de las diferencias con el método ortogonal tradicional con el método ortogonal aplicado para este trabajo.

El método ortogonal tradicional difiere en algunos aspectos con el método aplicado en este trabajo, para poder compara los resultados se realizaron modificaciones, ya que los otros métodos toman todas las fuentes de variación en el proceso de calibración. A continuación se citarán estas diferencias y se mostrarán las consecuencias que tendrían si el método se tratara de la forma tradicional [4]. En el cuadro 5.3 se plantean las diferencias que existen:

Diferencias	Método Ortogonal[4]	Método Ortogonal para este trabajo
Diferencias ΔL	Una sola medición ABBA	Se recomienda realizar tres o mas ciclos ABBA, aumentando el número de grados de libertad de las diferencias ΔL
Regresión	Hace la regresión a los valores de la diferencia de la balanza ΔL	Hace la regresión a los valores corregidos por pesada en el aire
Densidad del aire	La considera constante	Considera que varía durante la calibración
Incertidumbre secular de la balanza	Utiliza este término para compensar la diferencia de las lecturas, ya que no hace repeticiones de las mediciones.	No utiliza
Grados de libertad del ajuste	Utiliza varios, dependiendo de la pesa	Utiliza 7, para el caso del esquema 5,2,2,1,1

Cuadro 5.3 Diferencias entre el método utilizado en el trabajo y el método ortogonal tradicional

Como se observa en el cuadro 5.3 el método ortogonal tradicional utiliza una sola comparación ABBA para la determinación de las diferencias Y . Lo anterior es un error conceptual que no puede ser pasado por alto ya que una sola medición para establecer un estimado, ocasiona cero grados de libertad para la determinación y_i . En metrología la intención es realizar un buen estimado de la incertidumbre y esto no se logra con una sola medición. No se debe confundir las 12 mediciones que se realizan en el esquema de subdivisión o multiplicación del kg, las cuales son parte del sistema de ecuaciones y de las cuales se obtienen los grados de libertad del sistema, que es otra fuente de incertidumbre, con la repetibilidad del método, evaluada a la hora de hacer mediciones repetidas.

Esta suposición del método no permite evaluar la incertidumbre debida a la repetibilidad de forma correcta. Para el método desarrollado para el proyecto se modificó lo anterior, ya que

es la única forma de comparar el método con los demás, que sí consideran esta fuente de incertidumbre.

El método ortogonal **no** disminuye el tiempo de calibración si se hace de forma correcta, a continuación se representa el número de mediciones para la calibración mediante el método ortogonal.

El cuadro 5.4 expone el método ortogonal utilizado en la bibliografía y el método ortogonal utilizado para este trabajo, el cual expone los tratamientos y las diferentes combinaciones que se pueden utilizar en el método ortogonal.

Tratamiento	Método Ortogonal Tradicional[4]	Método Ortogonal para este trabajo
Ecuaciones y_i	12	12
Ciclos	1	3 ó 6
ABBA	4	4
Lectura directa	1	No lo utiliza
AB	2	No lo utiliza

Cuadro 5.4 Diferencias en el número de mediciones entre el método utilizado en el trabajo y el método ortogonal tradicional.

Si se escoge el método ortogonal tradicional con el método de comparación de lectura directa, se calibrará un juego de pesas con solo 12 mediciones, o si se escoge el método AB, se calibrará un juego de pesas con solo 24 mediciones. Como se explicó anteriormente esto no es correcto si se quiere tener un estimado correcto. Para tener un buen estimado de las pesas mediante el método ortogonal se requiere un mínimo de 144 mediciones, si se hacen 3 ciclos de medición, lo cual hace totalmente impráctico y costoso calibrar juegos pesas de baja exactitud mediante este método, primero por la cantidad de tiempo que esto toma y el costo sería muy superior teniendo en cuenta que éstas pesas no se calibran con comparadoras automáticas.

El método ortogonal tradicional realiza una regresión únicamente de los valores ΔL , lo cual no reproduce el proceso de pesada en el aire ya que los estimados de varianza-covarianza no incluirán las variaciones que ocurren en el modelo de pesada en el aire. Para poder hacer

esta simplificación se requiere que la densidad del aire sea constante, esto no toma en cuenta que ésta puede cambiar para cada valor y_i . Hacer la regresión no teniendo en cuenta los límites de evaluación podría producir un error de concepto ya que la ecuación de la pesada en el aire depende de varios factores aparte de la diferencia de lecturas, este método considera que la pesada en el aire es función una función lineal, es por esto que se requieren diferencias mínimas en las condiciones de pesada, para evaluar la función en puntos muy cercanos, los cuales se comporten dentro de ese ámbito linealmente

Otra diferencia de los métodos es a la hora de realizar la incertidumbre debida al ajuste, el método tradicional utiliza un número de grados de libertad mayor al método modificado, esto producirá que para ciertas pesas se esté subestimando la componente debida al ajuste. Por ejemplo para la pesa de 200 g en el método tradicional se utilizan 10 grados de libertad, en contraste a los $m-n$ grados de libertad que se utilizan en los demás métodos.

La incertidumbre debida a la balanza el método tradicional la utiliza para compensar las pocas mediciones que se realizan. No obstante este término no incluye las variaciones en el período de calibración, como lo son la densidad de aire, algún efecto de susceptibilidad magnética de las pesas, efectos de inducción producidos por algún agente externo a la calibración, ni algún error sistemático que se esté cometiendo.

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

El método ortogonal subestima los valores de incertidumbre para las pesas de 500 g y 200 g con relación a su SNMC.

El método ortogonal no es recomendado para calibrar pesas de menor exactitud que la clase E.

Para las pesas de alta exactitud se recomienda el uso de algún método que pondere la incertidumbre y el cálculo de ésta se realice mediante SNMC. Un método que pondere la incertidumbre permite hacer la prueba de consistencia del ajuste o prueba chi-cuadrada.

Con relación a los estimados de la masa de las pesas, las diferencias entre los estimados de las diferentes soluciones matriciales coinciden dentro del valor de incertidumbre combinada de la diferencia (error normalizado) a un nivel de confianza de aprox. 95%, por lo que el cálculo se valida para el cálculo del método ortogonal.

El método ortogonal no se realiza en menor tiempo que la comparación por doble sustitución, si se realiza correctamente el método ortogonal requiere un mínimo de 144 mediciones.

La diferencia en los estimados de las evaluaciones matriciales se debe principalmente a la ponderación de las incertidumbres y a la matriz de diseño.

Las estimaciones de SNMC coinciden con su correspondiente evaluación matricial en el mejor estimado de la masa de las pesas, no así con la evaluación de la incertidumbre, en donde la SNMC difiere del cálculo matricial, para el cálculo ortogonal.

Con relación a la incertidumbre de los estimados, se observa que existen diferencias en las incertidumbres obtenidas de la SNMC respecto a las estimadas mediante la generalización de la GUM de los métodos matriciales, sin embargo, independientemente del modelo matemático utilizado para la SNMC, los valores de incertidumbre resultante de la simulación para cada pesa no difieren significativamente para el ejemplo analizado.

Se recomienda hacer los cambios que se presentan en este trabajo para el método ortogonal, para una mejor evaluación de la incertidumbre y una mejor descripción del proceso de medición.

En el caso de los coeficientes de correlación (entre los valores de los estimados de las pesas) obtenidos de la SNMC para el método ortogonal son los más bajos en comparación a los otros métodos. Esto debido a la ortogonalidad de su matriz de diseño que minimiza la componente debido al ajuste.

Para el caso de la pesa de 100 g el mejor estimado de incertidumbre lo da el método ortogonal, no obstante el valor central, es un valor desviado respecto a los otros métodos.

El método GM utiliza la matriz W para ponderar el ajuste. Dicha matriz W contiene las contribuciones a la varianza de todas las variables del modelo, incluyendo la del ajuste, a diferencia del método ortogonal donde no existe ponderación.

La pesa de 100 g es comúnmente utilizada como referencia para la década subsecuente, por tal motivo es de suma importancia tener estimados confiables y con incertidumbre lo más cercanas al proceso real para estas pesas.

La SNMC permite calcular la correlación entre los estimados de masa para el modelo matemático del método Ortogonal [4], el cual, si se realiza mediante el cálculo matricial, no proporciona correlación entre las pesas.

El método ortogonal no es un método de covarianza cero. La correlación debido al ajuste se minimiza en este método.

Los resultados del método ortogonal tenderán a parecerse a los resultados de los métodos que ponderan conforme las varianzas sean iguales en todo el proceso de calibración.

Se recomienda emplear el modelo matemático de GM para realizar la simulación numérica por el método de Monte Carlo y mediante ésta calcular los estimados del vector β y sus incertidumbres asociadas.

Se recomienda hacer un estudio de las relaciones entre la correlación de las columnas en la matriz de diseño con el fin de observar su efecto en el cálculo de la matriz varianza covarianza.

CAPÍTULO 7

BIBLIOGRAFÍA

- [1] OIML R-111-1 Weights of classes E₁, E₂, F₁, F₂, M₁, M₁₋₂, M₂, M₂₋₃, and M₃ – Part 1: Metrological and technical requirements. Edition 2004
- [2] Luis. O. Becerra, Jorge Nava, Incertidumbre en la calibración de pesas por el método ABBA, CENAM, 2004
- [3] Roman. Schwartz, M Borys, F. Sholz, Guide to mass determination, with high accurancy, PTB-MA-80e, 2007
- [4] George .D Chapman, NRC – CNRC Orthogonal Designs for Calibrating Kilogram Submultiples, 2004
- [5] Lars. Nielsen, Least-squares estimation using Lagrange multipliers, Metrologia 35
- [6] Walter Bich, Variances, Covariances and Restraints in Mass Metrology, Metrologia 27
- [7] Walter. Bich, M. G. Cox and P. M. Harris, Uncertainty Modelling in Mass Comparisons, Metrologia 30
- [8] BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP, OIML “Guide to the expression of Uncertainty on measurement” Reprinted on 1995.
- [9] Walter. Bich, The assessment of uncertainty in mass calibration at national laboratory level, EUROMET Project 231, 1994
- [10] L. Omar Becerra, J. Nava Mediciones de la Cámara Sellada del Patrón Nacional de Masa, Simposio Metrología 2004
- [11] Lautaro. J. Ramírez, Luis. O. Becerra,– Informe sobre el estudio de los diferentes métodos de calibración de los submúltiplos del kilogramo – Proyecto del programa SIDEPRO. Jun 2007- Nov 2008, en desarrollo.
- [12] Joint Committee of Guides in Metrology – Evaluation of measurement data – Supplement 1 to the “Guide to the expression of uncertainty in measurement” – Propagation of distributions using Monte Carlo method, 2006-08-29
- [13] Lira I., Evaluating the measurement uncertainty, Fundamentals and practical guidance, IOP 2002.

- [14] Lautaro. J. Ramírez, Luis. O. Becerra, Luis. M. Peña, Comparación de los métodos utilizados para la diseminación de los patrones de masa de alta exactitud y validación de la incertidumbre estimada mediante simulación numérica, Simposio Metrología 2008, en desarrollo.
- [15] Luis. M. Ramírez, Bitácora de Laboratorio de Pequeñas Masas, (1993-2008), CENAM
- [16] William Mendenhall, Terry Sincich, Probabilidad y Estadística para Ingeniería y Ciencias, Ed. Prentice Hall, A Simon & Schuster Company, Cuarta Edición.
- [17] Richard A. Johnson, Dean W. Wichern, Applied Multivariate Statistical Analysis, Prentice Hall, Second Edition, 1988
- [18] C. Radhakrishna Rao, Helge Toutenburg, Linear Models: Least Squares and Alternatives, Second Edition, Springer, 1999.
- [19] Luis O. Becerra, Lautaro Ramírez, Aproximación de errores de un instrumento un instrumento de medición mediante curvas de ajuste, CENAM, 2008
- [20] D. G. Luenberger: Optimization by Vector Space Methods (John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore 1969)
- [21] Luis Omar Becerra y varios autores, Guía Técnica de Trazabilidad e Incertidumbres en la Magnitud de Masa (Calibración de Pesas, Clase E₂ hasta M₃), EMA, CENAM, 2004

CAPÍTULO 8

NOMENCLATURA

X:	Matriz de diseño	adim
Y:	Masa de la pesada en el aire	mg
ρ :	Densidad	mg/cm ³
β :	Valor de las pesas	mg
e:	Error de las pesas	mg
s:	Desviación estándar experimental	mg
σ :	Componente de la desviación del ajuste	mg
v:	Grados de libertad	adim
m:	Número de filas de la Matriz	adim
n:	Número de columnas de la matriz	adim.
χ^2 :	Distribución Chi-cuadrada	min
V:	Volumen	cm ³
ρ :	Densidad,	Kg/m ³
W	Matriz de varianza covarianza	mg ²
u	Incertidumbre estándar	K=1
U	Incertidumbre expandida	K=2
L	Lectura de la balanza	Div balanza
n	Numero de datos	
E	Esperanza matemática	
μ	Promedio de la población	
σ^2 :	Varianza	
s^2	Varianza	
σ	Desviación estándar de la población	
s	Desviación estándar de la muestra	
s_{ij}	Covarianza de la muestra	
σ_{ij}	Covarianza de la población	
p	Probalidad	
f	Función de probalidad	
r	Coefficiente de correlación	
Ω	Subespacio	
T	Distribución t-student	
n	Número de filas	
k	Número de columnas	
z	Observaciones	
ζ	Estimado de observaciones z	
Subíndices		
ortogonal	Se refiere al método ortogonal	
GM	Se refiere al método Gauss Markov	
MCP-LM	Se refiere al método de mínimos cuadrados ponderados mediante los multiplicadores de Lagrange	
ef	Se refiere a grados efectivos	
Superíndices		
\wedge	Se refiere a estimado mediante regresión	
T	Se refiere a transpuesto	

A. DATOS EXPERIMENTALES

Cuadro A.1 Datos de los certificados de calibración para las pesas.

Valor (g)	Corrección (mg)	u (k=1) (mg)	Volumen (cm ³)	u (k=1) (cm ³)
1 000	0,003	0,015	124,894	0,025
500	---	---	62,421	0,025
200	---	---	24,983	0,025
200*	---	---	24,981	0,025
100	---	---	12,480	0,001 25
100*	---	---	12,406	0,002

Cuadro A.2 Datos de la balanza para la calibración mediante el método ortogonal.

y_i	ΔL (div Balanza)	$u (\Delta L)$ k=1 (mg)
1	-0,141 7	0,020 41
2	-0,176 7	0,020 41
3	0,016 7	0,012 91
4	0,043 3	0,014 72
5	-0,083 3	0,011 90
6	-0,080 0	0,014 43
7	0,038 3	0,010 80
8	0,040 0	0,014 43
9	-0,111 7	0,019 15
10	-0,107 5	0,024 92
11	-0,096 7	0,017 80
12	-0,097 5	0,024 92

Cuadro A.3 Datos de la balanza para la calibración mediante el método MCO

Lectura y_i	ΔL (div Balanza)	$u (\Delta L)$ k=1 (mg)
1	-0,141 7	0,020 41
2	-0,176 7	0,020 41
3	0,016 7	0,012 91
4	0,043 3	0,014 72
5	-0,083 3	0,011 90
6	0,038 3	0,010 80
7	0,000 0	0,002 89
8	-0,111 7	0,019 15
9	-0,096 7	0,017 80

10

0,000 0

0,002 89

Cuadro A.4 Datos de la balanza para la calibración mediante el método MCP-ML

Lectura y_i	ΔL (div Balanza)	Incertidumbre $u(\Delta L)$ k=1 (mg)
1	-0,141 7	0,020 41
2	-0,176 7	0,020 41
3	0,016 7	0,012 91
4	0,043 3	0,014 72
5	-0,083 3	0,011 90
6	0,038 3	0,010 80
7	0,000 0	0,002 89
8	-0,111 7	0,019 15
9	-0,096 7	0,017 80
10	0,000 0	0,002 89

Cuadro A.5 Datos para las lecturas de la balanza para el método GM

Lectura y_i	ΔL (div Balanza)	$u(\Delta L)$ k=1 (mg)
1	-0,141 7	0,020 41
2	-0,176 7	0,020 41
3	0,016 7	0,012 91
4	0,043 3	0,014 72
5	-0,083 3	0,011 90
6	0,038 3	0,010 80
7	0,000 0	0,002 89
8	-0,111 7	0,019 15
9	-0,096 7	0,017 80
10	0,000 0	0,002 89

Cuadro A.6 Datos de la densidad del aire para la calibración en el método ortogonal

Lectura y_i	ρ_a (mg/cm^3)	Incertidumbre $u(\rho_a)$ $k=1$ (mg/cm^3)
1	0,961 74	0,000 10
2	0,961 48	0,000 10
3	0,961 57	0,000 10
4	0,961 13	0,000 10
5	0,960 73	0,000 10
6	0,960 73	0,000 10
7	0,960 71	0,000 10
8	0,960 71	0,000 10
9	0,960 12	0,000 10
10	0,960 12	0,000 10
11	0,960 20	0,000 10
12	0,960 20	0,000 10

Cuadro A.8 Datos de la densidad del aire para la calibración mediante el método MCO

y_i	ρ_a (mg/cm^3)	Incertidumbre $u(\rho_a)$ $k=1$ (mg/cm^3)
1	0,961 74	0,000 10
2	0,961 48	0,000 10
3	0,961 57	0,000 10
4	0,961 13	0,000 10
5	0,960 73	0,000 10
6	0,960 71	0,000 10
7	0,960 32	0,000 10
8	0,960 12	0,000 10
9	0,960 20	0,000 10
10	0,959 94	0,000 10

Cuadro A.9 Datos de la densidad del aire para la calibración para el método MCP-ML

y_i	ρ_a (mg/cm ³)	Incertidumbre $u(\rho_a)$ k=1 (mg/cm ³)
1	0,961 74	0,000 10
2	0,961 48	0,000 10
3	0,961 57	0,000 10
4	0,961 13	0,000 10
5	0,960 73	0,000 10
6	0,960 71	0,000 10
7	0,960 32	0,000 10
8	0,960 12	0,000 10
9	0,960 20	0,000 10
10	0,959 94	0,000 10

Cuadro A.10 Datos de la densidad del aire para la calibración mediante el método GM

y_i	ρ_a (mg/cm ³)	Incertidumbre $u(\rho_a)$ k=1 (mg/cm ³)
1	0,961 74	0,000 10
2	0,961 48	0,000 10
3	0,961 57	0,000 10
4	0,961 13	0,000 10
5	0,960 73	0,000 10
6	0,960 71	0,000 10
7	0,960 32	0,000 10
8	0,960 12	0,000 10
9	0,960 20	0,000 10
10	0,959 94	0,000 10

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 1 & 0 & 1 \\ -1 & 1 & 1 & 1 & 0 \\ -1 & 1 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 1 & -1 & 1 \\ 0 & -1 & 1 & -1 & 1 \\ 0 & -1 & 1 & 1 & -1 \\ 0 & -1 & 1 & 1 & -1 \\ 0 & -1 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & -1 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & -1 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & -1 & 1 & 1 \end{pmatrix} * \begin{pmatrix} 500 \text{ g} \\ 200 \text{ g} \\ 200 \text{ g} * \\ 100 \text{ g} \\ 100 \text{ g} * \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} y_1 + m_r \\ y_2 + m_r \\ y_3 \\ y_4 \\ y_5 \\ y_6 \\ y_7 \\ y_8 \\ y_9 \\ y_{10} \\ y_{11} \\ y_{12} \end{pmatrix}$$

Figura A.1 Esquema de diseño para el método ortogonal.

$$\begin{pmatrix} -1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 0 \\ -1 & 1 & 1 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 1 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & -1 & 1 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & -1 & 1 & -1 & 1 \\ 0 & 0 & -1 & 1 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & -1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} * \begin{pmatrix} 1000\text{g} \\ 500\text{g} \\ 200\text{g} \\ 200\text{g} * \\ 100\text{g} \\ 100\text{g} * \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ y_3 \\ y_4 \\ y_5 \\ y_6 \\ y_7 \\ y_8 \\ y_9 \\ y_{10} \\ m_R \end{pmatrix}$$

Figura A.2 Esquema de diseño para el método MCO

$$\begin{pmatrix} -1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 0 \\ -1 & 1 & 1 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 1 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & -1 & 1 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & -1 & 1 & -1 & 1 \\ 0 & 0 & -1 & 1 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & -1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} * \begin{pmatrix} 1000\text{g} \\ 500\text{g} \\ 200\text{g} \\ 200\text{g} * \\ 100\text{g} \\ 100\text{g} * \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ y_3 \\ y_4 \\ y_5 \\ y_6 \\ y_7 \\ y_8 \\ y_9 \\ y_{10} \\ m_R \end{pmatrix}$$

Figura A.3 Esquema de diseño para el método MCP-LM

$$\begin{pmatrix} -1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 0 \\ -1 & 1 & 1 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 1 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & -1 & 1 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & -1 & 1 & -1 & 1 \\ 0 & 0 & -1 & 1 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & -1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} * \begin{pmatrix} 1000g \\ 500g \\ 200g \\ 200g^* \\ 100g \\ 100g^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ y_3 \\ y_4 \\ y_5 \\ y_6 \\ y_7 \\ y_8 \\ y_9 \\ y_{10} \\ m_R \end{pmatrix}$$

Figura A.4 Esquema de diseño para el método GM

B. RESULTADOS EXPERIMENTALES

Cuadro B.1 Cálculo del vector Y para el método ortogonal

y_i	Y (mg)
1	-0,141 7
2	-0,176 7
3	0,016 7
4	0,043 3
5	-0,083 3
6	-0,080 0
7	0,038 3
8	0,040 0
9	-0,111 7
10	-0,107 5
11	-0,096 7
12	-0,097 5

Cuadro B.2 Cálculo del vector Y para el método MCO

Lectura y_i	Y (mg)
1	-0,16975
2	-0,27570
3	0,03859
4	-0,00568
5	-0,15616
6	0,10731
7	-0,00192
8	-0,20499
9	-0,18808
10	-0,07084

Cuadro B.3 Cálculo del vector Y para el método MCP-ML

Lectura	Y
y_i	(mg)
1	-0,16975
2	-0,27570
3	0,03859
4	-0,00568
5	-0,15616
6	0,10731
7	-0,00192
8	-0,20499
9	-0,18808
10	-0,07084

Cuadro B.3 Cálculo del vector Y para el método GM

Lectura	Y
y_i	(mg)
1	-0,16975
2	-0,27570
3	0,03859
4	-0,00568
5	-0,15616
6	0,10731
7	-0,00192
8	-0,20499
9	-0,18808
10	-0,07084

Cuadro B.4 Cálculo de los estimados de masa mediante el método matricial para el método ortogonal

Estimados de masa	Incertidumbre
β	$u(k=1)$
(mg)	(mg)
-0,118	0,014
0,009	0,008
-0,012	0,008
-0,039	0,007
-0,159	0,007

Cuadro B.5 Cálculo de los estimados de masa mediante el método de SNMC por el programa MATLAB para 100 000 datos aleatorios

Estimados de masa β (mg)	Incertidumbre $u(k=1)$ (mg)
-0,118	0,029
0,009	0,025
-0,012	0,025
-0,039	0,006
-0,159	0,007

Cuadro B.6 Cálculo de los estimados de masa mediante el método de SNMC por el programa @Risk para 10 000 datos aleatorios

Estimados de masa β (mg)	Incertidumbre $u(k=1)$ (mg)
-0,118	0,029
0,009	0,026
-0,012	0,025
-0,039	0,006
-0,159	0,007

Cuadro B.7 Datos obtenidos para el coeficiente de correlación entre las pesas mediante el cálculo matricial y matriz de varianza covarianza

Pesas	500 g	200 g	200* g	100 g	100* g
500 g	1	0	0	0	0
200 g	0	1	0	0	0
200* g	0	0	1	0	0
100 g	0	0	0	1	0
100* g	0	0	0	0	1

Pesas	500 g	200 g	200* g	100 g	100* g
500 g	0,000126984	0	0	0	0
200 g	0	5,07937E-05	0	0	0
200* g	0	0	5,07937E-05	0	0
100 g	0	0	0	5,07937E-05	0
100* g	0	0	0	0	5,07937E-05

Cuadro B.8 Datos obtenidos para la correlación entre las pesas mediante el método ortogonal mediante SNMC

Pesas	500 g	200 g	200 g *	100 g	100 g *
500 g	1,00	0,11	0,12	0,22	0,20
200 g		1,00	0,06	0,07	0,05
200 g *			1,00	0,07	0,07
100 g				1,00	0,43
100 g *					1,00

Cuadro B.9 Datos obtenidos para la covarianza entre las pesas mediante el método ortogonal mediante SNMC

Pesas	500 g	200 g	200 g *	100 g	100 g *
500 g					
200 g	9,153 5E-05				
200 g *	9,695 7E-05	5,003 8E-05			
100 g	4,656 5E-05	1,261 6E-05	1,368 3E-05		
100 g *	4,544 1E-05	1,175E-05	1,512 4E-05	2,008 4E-05	

Cuadro B.10 Cálculo de estimados de masa mediante el cálculo matricial para MCP ML.

Estimados de masa β (mg)	Incertidumbre $u(k=1)$ (mg)
-0,117	0,031
0,000	0,016
-0,004	0,016
-0,060	0,020
-0,138	0,020

Cuadro B.11 Cálculo de estimados de masa mediante SNMC por el método MCP-ML

mediante MATLAB para 100 000 datos aleatorios.

Estimados de masa β (mg)	Incertidumbre $u(k=1)$ (mg)
-0,117	0,029
0,000	0,025
-0,004	0,025
-0,060	0,006
-0,138	0,007

Cuadro B.12 Cálculo de estimados de masa mediante SNMC por el método MCP-ML mediante @Risk para 10 000 datos aleatorios.

Estimados de masa β (mg)	Incertidumbre $u(k=1)$ (mg)
-0,117	0,031
0,000	0,026
-0,004	0,026
-0,060	0,007
-0,138	0,007

Cuadro B13. Coeficientes de correlación entre pesas para la SNMC con el modelo del método MCP-ML.

Pesa	1 000 g	500 g	200 g	200 g *	100 g	100 g *
1 000 g	1,00	0,26	0,12	0,12	0,23	0,22
500 g		1,00	0,12	0,13	0,24	0,23
200 g			1,00	0,08	0,05	0,05
200 g *				1,00	0,05	0,05
100 g					1,00	0,86
100 g *						1,00

Cuadro B14. Matriz covarianza entre pesas mediante SNMC con el modelo del método MCP-ML.

Pesa	1 000 g	500 g	200 g	200 g *	100 g	100 g *
1 000 g						
500 g	0,111					
200 g	0,043	0,086				
200 g *	0,047	0,092	0,051			
100 g	0,022	0,046	0,008	0,008		
100 g *	0,022	0,045	0,009	0,008	0,036	

Cuadro B.15 Matriz covarianza entre pesas para el método matricial con el modelo del método MCP-ML.

Pesa	1 000 g	500 g	200 g	200 g *	100 g	100 g *
1 000 g	0					
500 g	0	0,000924				
200 g	0	0,000 139	0,000254			
200 g *	0	0,000 139	0,000 209	0,000252		
100 g	0	0,000 071	-0,000 093	-0,000 092	0,000390	
100 g *	0	0,000 068	-0,000 092	-0,000 091	0,000 347	0,000391

Cuadro B.16 Cálculo de los estimados de masa mediante el método matricial para el MCO.

Estimados de masa β (mg)	Incertidumbre $u(k=1)$ (mg)
-0,118	0,023
0,007	0,013
-0,010	0,013
-0,048	0,013
-0,150	0,013

Cuadro B.17 Cálculo de estimados de masa mediante SNMC por el método MCO mediante MATLAB para 100 000 datos aleatorios.

Estimados de masa β (mg)	Incertidumbre $u(k=1)$ (mg)
-0,118	0,029
0,007	0,025
-0,010	0,025
-0,048	0,007
-0,150	0,007

Cuadro B.18 Cálculo de estimados de masa mediante SNMC por el método MCO mediante @Risk para 10 000 datos aleatorios.

Estimados de masa β (mg)	Incertidumbre $u(k=1)$ (mg)
-0,118	0,031
0,007	0,026
-0,010	0,026
-0,048	0,007
-0,150	0,007

Cuadro B.19 Coeficientes de correlación entre pesas para la SNMC con el modelo del método MCO.

Pesa	1 000 g	500 g	200 g	200 g *	100 g	100 g *
1 000 g	1,00	0,26	0,12	0,12	0,22	0,21
500 g		1,00	0,13	0,13	0,23	0,22
200 g			1,00	0,07	0,05	0,05
200 g *				1,00	0,05	0,06
100 g					1,00	0,59
100 g *						1,00

Cuadro 20. Covarianza entre pesas para la SNMC con el modelo del método MCO.

Pesa	1 000 g	500 g	200 g	200 g *	100 g	100 g *
1 000 g						
500 g	0,114					
200 g	0,046 5	0,093				
200 g *	0,046 4	0,096 8	0,042 6			
100 g	0,022 4	0,045 8	0,009 3	0,009 24		
100 g *	0,022 8	0,045 0	0,0082 6	0,010 8	0,029 2	

Cuadro B.21 Covarianza entre pesas para la el método matricial con el modelo del método MCO.

Pesa	1 000 g	500 g	200 g	200 g *	100 g	100 g *
1 000 g	0,0009					
500 g	0,000 5	0,0005				
200 g	0,000 2	0,000 1	0,0002			
200 g *	0,000 2	0,000 1	0,000 03	0,0002		
100 g	0,000 1	0,000 1	0	0	0,0002	
100 g *	0,000 1	0,000 1	0	0	0,000 04	0,0002

Cuadro B.22 Cálculo de los estimados de masa mediante el método matricial para el GM.

Estimados de masa β (mg)	Incertidumbre $u(k=1)$ (mg)
-0,118	0,032
0,007	0,018
-0,010	0,018
-0,052	0,017
-0,146	0,017

Cuadro B.23 Cálculo de estimados de masa mediante SNMC por el método GM mediante MATLAB para 100 000 datos aleatorios.

Estimados de masa β (mg)	Incertidumbre $u(k=1)$ (mg)
-0,118	0,029
0,007	0,025
-0,010	0,025
-0,052	0,007
-0,146	0,007

Cuadro B.24 Cálculo de estimados de masa mediante SNMC por el método GM mediante @Risk para 10 000 datos aleatorios.

Estimados de masa β (mg)	Incertidumbre $u(k=1)$ (mg)
-0,118	0,029
0,007	0,025
-0,009	0,025
-0,052	0,007
-0,146	0,007

Cuadro B.25 Coeficientes de correlación entre pesas para la SNMC con el modelo del método GM.

Pesa	1 000 g	500 g	200 g	200 g *	100 g	100 g *
1 000 g	1,00	0,26	0,11	0,12	0,23	0,22
500 g		1,00	0,12	0,13	0,24	0,23
200 g			1,00	0,06	0,05	0,05
200 g *				1,00	0,06	0,06
100 g					1,00	0,77
100 g *						1,00

Cuadro B.26 Coeficientes de correlación entre pesas mediante el cálculo matricial con el modelo del método GM.

Pesa	1 000 g	500 g	200 g	200 g *	100 g	100 g *
1 000 g	1,00	0,50	0,34	0,35	0,19	0,19
500 g		1,00	0,24	0,24	0,13	0,13
200 g			1,00	0,17	0,04	0,04
200 g *				1,00	0,05	0,05
100 g					1,00	0,29
100 g *						1,00

Cuadro B.27 Covarianza entre pesas para la SNMC con el modelo del método GM.

Pesa	1 000 g	500 g	200 g	200 g *	100 g	100 g *
1 000 g						
500 g	0,11					
200 g	0,43	0,09				
200 g *	0,04	0,1	0,04			
100 g	0,02	0,05	0,01	0,01		
100 g *	0,02	0,05	0,01	0,01	0,04	

Cuadro B.28 Covarianza entre pesas para la el método matricial con el modelo del método GM.

Pesa	1 000 g	500 g	200 g	200 g *	100 g	100 g *
1 000 g	0,001 0	0,000 5	0,000 2	0,000 2	0,000 1	0,000 1
500 g	0,000 5	0,001 0	0,000 1	0,000 1	0,000 1	0,000 1
200 g	0,000 2	0,000 1	0,000 3	0,000 1	0,000 0	0,000 0
200 g *	0,000 2	0,000 1	0,000 1	0,000 3	0,000 0	0,000 0
100 g	0,000 1	0,000 1	0,000 0	0,000 0	0,000 3	0,000 1
100 g *	0,000 1	0,000 1	0,000 0	0,000 0	0,000 1	0,000 3

RESULTADOS INTERMEDIOS ÚTILES

Cuadro B.29 Cuadro de los errores y los estimados de Y mediante el método matricial con el modelo del método ortogonal.

Lectura y_i	\hat{Y} (mg)	e (mg)
1	-0,160	-0,007
2	-0,280	0,007
3	0,076	-0,038
4	-0,044	0,038
5	-0,141	-0,015
6	-0,141	-0,011
7	0,099	0,009
8	0,099	0,010
9	-0,206	0,001
10	-0,206	0,006
11	-0,185	-0,003
12	-0,185	-0,004

Cuadro B.30 Cuadro de los errores y estimados de Y del método matricial para MCO.

Lectura y_i	\hat{Y} (mg)	e (mg)
1	-0,1715	0,0018
2	-0,2739	-0,0018
3	0,0676	-0,0290
4	-0,0347	0,0290
5	-0,1193	-0,0369
6	0,0854	0,0219
7	-0,0169	0,0150
8	-0,2050	0,0000
9	-0,1881	0,0000
10	-0,1024	0,0315

Cuadro B.31 Cuadro de los errores y los estimados de Y mediante el método matricial con el modelo del método MCP-ML.

Lectura	\hat{Y}	e
y_i	(mg)	(mg)
1	-0,0171	-0,0013
2	-0,0243	0,0013
3	0,0078	0,0021
4	-0,0031	-0,0024
5	-0,0130	0,0120
6	0,0129	-0,0060
7	-0,0027	-0,0014
8	-0,0197	0,0007
9	-0,0207	-0,0006
10	-0,0509	-0,0042

Cuadro B.32 Cuadro de los errores y los estimados de forma matricial de Y por GM.

Lectura	\hat{Y}	e
y_i	(mg)	(mg)
1	-0,1757	-0,0060
2	-0,2697	0,0060
3	0,0632	0,0246
4	-0,0308	-0,0251
5	-0,1105	0,0456
6	0,0775	-0,0298
7	-0,0165	-0,0146
8	-0,2048	0,0002
9	-0,1883	-0,0002
10	-0,0940	-0,0232

Cuadro B.33 Matriz de ponderación para el método MCP⁴

0,009	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,000	0,009	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,000	0,000	0,022	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,000	0,000	0,000	0,017	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,000	0,000	0,000	0,000	0,025	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,031	0,000	0,000	0,000	0,000
0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,433	0,000	0,000	0,000
0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,010	0,000	0,000
0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,011	0,000
0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,433

⁴ Los valores tanto de B.32 y B.33 se obtienen de [11,14]

Cuadro B.33 Jacobianos para el método GM⁵

Jacobiano (matriz)	Componente (matriz)
$\frac{\partial m_x}{\partial m_p}$	1
$\frac{\partial m_x}{\partial \rho_a}$	$(V_p - V_x)$
$\frac{\partial m_x}{\partial \Delta L}$	Sb^{-1}
$\frac{\partial m_x}{\partial V_p}$	ρ_a
$\frac{\partial m_x}{\partial V_x} = -\rho_a$	$-\rho_a$
$\frac{\partial m_x}{\partial Sb}$	$\frac{\Delta L}{Sb^2}$

Cuadro B.33 Grados de libertad para el ajuste de los distintos métodos

Método	Grados de libertad ν
Ortogonal	7
MCO	5
MCP-ML	6
GM	5

Cuadro B.34 Factor de ponderación para el cálculo la incertidumbre tipo B para los métodos ortogonal, MCO y MCP-ML, mediante la solución matricial

Masa Nominal (g)	Factor de ponderación h_j (adim)
500	0,5
200	0,2
200*	0,2
100	0,1
100*	0,1

⁵ Para observar más detalles de la resolución y ejemplo numérico de ambos métodos observar [11,14], no se incluyen debido a que se salen del alcance del presente proyecto. Adicionalmente los cálculos son más complejos y extensos. No se incluyen en este trabajo pero se incluyen en los trabajos paralelos que se están realizando consecuencia de este trabajo.

Cuadro B.35 Incertidumbres tipo B para los métodos ortogonal, MCO y MCP-ML, mediante la solución matricial.

Incertidumbre del patrón u_r (mg)	Incertidumbre pesada en aire u_r (mg)	Incertidumbre combinada Tipo B (mg)
0,0075	2,6E-06	0,0075
0,003	4,2E-07	0,003
0,003	2,2E-07	0,003
0,0015	9,6E-07	0,0015
0,0015	8,34E-06	0,0015

C. MUESTRA DE CÁLCULO

C.1. Cálculo del vector de observaciones Y

Para el cálculo del vector de de observaciones se utiliza la siguiente fórmula:

$$y_i = \Delta L \cdot S_b^{-1} - \rho_a (V_r - V_x) \quad (\text{C.1})$$

Utilizando los datos de la segunda fila y segunda columna de los cuadros A.2 y A.6, junto los datos de la columna 4 del cuadro A.1 y teniendo en cuenta la suposición hecha de que la sensibilidad era igual a 1 se tiene:

$$y_i = -0,1417 \cdot (1) - 0,96174 \cdot [124,894 - (62,421 + 24,983 + 24,981 + 12,480)] = -0,16975$$

El resultado se encuentra en el cuadro B.2, columna 2, fila 2.

C.2 Cálculo de los estimados de masa para los MCO

Para el cálculo de las correcciones de masa se utiliza la siguiente fórmula:

$$\hat{\beta}_{MCO} = (X^T X)^{-1} X^T Y \quad (\text{C.2})$$

Utilizando los esquemas de comparación de la figura A.2 y los resultados del cuadro B.2 columna 2

$$\begin{pmatrix} m_r \\ -0,118 \\ 0,007 \\ -0,010 \\ -0,048 \\ -0,150 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 0 \\ -1 & 1 & 1 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 1 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & -1 & 1 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & -1 & 1 & -1 & 1 \\ 0 & 0 & -1 & 1 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & -1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^T \cdot \begin{pmatrix} -1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 0 \\ -1 & 1 & 1 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 1 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & -1 & 1 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & -1 & 1 & -1 & 1 \\ 0 & 0 & -1 & 1 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & -1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^{-1} \cdot \begin{pmatrix} -1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 0 \\ -1 & 1 & 1 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 1 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & -1 & 1 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & -1 & 1 & -1 & 1 \\ 0 & 0 & -1 & 1 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & -1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^T \begin{pmatrix} -0,16975 \\ -0,27570 \\ 0,03859 \\ -0,00568 \\ -0,15616 \\ 0,10731 \\ -0,00192 \\ -0,20499 \\ -0,18808 \\ -0,07084 \\ m_r \end{pmatrix}$$

El resultado se encuentra en el cuadro B.1, columna 2, fila 1.

C.3 Cálculo de grados de libertad

Para el cálculo de los grados de libertad se utiliza la siguiente ecuación:

$$v = m - n \quad (\text{C.3})$$

Utilizando los datos de las figuras A.1 se tiene:

$$v = 12 - 5 = 7$$

El resultado se encuentra en el cuadro B.33, columna 2, fila 2.

C.4 Cálculo de los estimados de Y

Para el cálculo de de los estimados de Y para los MCO se utiliza la siguiente fórmula, la siguiente fórmula es similar para cualquiera de los métodos:

$$\hat{Y} = X \cdot \hat{\beta}_{MCO} \quad (\text{C.4})$$

Utilizando los datos de la figura A.2 y del cuadro B.17, columna 1 se obtiene el siguiente resultado:

$$\hat{Y} = \begin{pmatrix} -1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 0 \\ -1 & 1 & 1 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 1 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & -1 & 1 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & -1 & 1 & -1 & 1 \\ 0 & 0 & -1 & 1 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & -1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0,003 \\ -0,118 \\ 0,007 \\ -0,010 \\ -0,048 \\ -0,150 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -0,1715 \\ -0,2739 \\ 0,0676 \\ -0,0347 \\ -0,1193 \\ 0,0854 \\ -0,0169 \\ -0,2050 \\ -0,1881 \\ -0,1024 \end{pmatrix}$$

El resultado se encuentran en el cuadro B.30, columna 1. Se procede igual para todos los métodos

C.5 Cálculo de los errores

Para el calcular los componentes del error se utiliza la siguiente forma:

$$e = y_i - \hat{y}_i \quad (\text{C.5})$$

Por medio de los datos del cuadro B.2, columna 2, fila 2 y el cuadro B.30 fila 2, columna 2 se tiene:

$$e = 0,1697 - 0,1715 = 0,0018$$

El resultado se encuentra en el cuadro B.30, columna 3, fila 2.

C.6 Cálculo de la matriz de varianza-covarianza

Para el calcular la matriz de varianza-covarianza se utiliza la siguiente expresión que es válida únicamente para los métodos más sencillos, el MCO y el ortogonal

$$\text{cov}(\hat{\beta}_{MCO}) = \frac{ee^T}{m-n} (X^T X)^{-1} \quad (\text{C.6})$$

Por medio de los datos del cuadro B.2, columna 2, fila 2 y el cuadro B.30 fila 2, columna 2 se tiene:

$$\frac{0,0047}{11-6} \left[\begin{pmatrix} -1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 0 \\ -1 & 1 & 1 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 1 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & -1 & 1 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & -1 & 1 & -1 & 1 \\ 0 & 0 & -1 & 1 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & -1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^T \cdot \begin{pmatrix} -1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 0 \\ -1 & 1 & 1 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 1 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & -1 & 1 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & -1 & 1 & -1 & 1 \\ 0 & 0 & -1 & 1 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & -1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \right]^{-1} = \begin{pmatrix} 0,0005 & & & & & \\ 0,0002 & 0,0001 & & & & \\ 0,0002 & 0,0001 & 0,00003 & & & \\ 0,0001 & 0,0001 & 0 & 0 & & \\ 0,0001 & 0,0001 & 0 & 0 & 0,00004 & \end{pmatrix}$$

El resultado de la matriz de varianza-covarianza se encuentra en el cuadro B.21.

C.7 Cálculo del factor de ponderación

Para el cálculo del factor de ponderación para los métodos, ortogonal, MCO y MCP-LM se utiliza la siguiente expresión:

$$h_j = \frac{m_x}{m_r} \quad (\text{C.7})$$

Utilizando los datos de los valores nominales para las distintas pesas se obtiene:

$$0,5 = \frac{500}{1000}$$

El resultado se encuentra en el cuadro B.34, columna 2, fila 2.

C.8 Cálculo de la incertidumbre debido al patrón

El cálculo de la componente debida a la incertidumbre del patrón para todos los métodos menos el GM se obtiene por medio de la siguiente ecuación:

$$u_r = h_j \cdot u_p \quad (\text{C.8})$$

Utilizando los datos del cuadro A.1, columna 3, fila 2, y el cuadro B.34 columna 1 y fila 1; se tiene:

$$0,015 \cdot 0,5 = 0,0075$$

El resultado se encuentra en el cuadro B.35, columna 1, fila 2.

C.9 Cálculo de la incertidumbre debida a la pesada en el aire

Para este cálculo pertinente a todos los métodos menos al GM se utiliza la siguiente expresión:

$$\sqrt{(V_x - V_p h_j)^2 \cdot u_{\rho_a}^2} = u_B \quad (\text{C.9})$$

Utilizando los datos del cuadro B.34, columna 2, fila 2; el cuadro A.1 la columna 4; y del cuadro A.8, columna 3, se obtiene:

$$\sqrt{0,0001^2 \cdot [(124,894) \cdot 0,5 - (62,421 + 24,983 + 24,981 + 12,480)]^2} = 2,6E - 06$$

El resultado se tabula en el cuadro B.35, columna 2, fila 2.

C.10 Cálculo de la incertidumbre de los estimados

Para el cálculo de la incertidumbre de los estimados de todos los métodos, excepto GM, se utiliza la ecuación:

$$\sqrt{u_r^2 + u_A^2 + u_B^2} = u_\beta \quad (\text{C.10})$$

Utilizando los datos del cuadro B35, columna 2, filas 2, cuadro B35, columna 2, filas 1, y cuadro B15, columna 3, filas 3, se tiene:

$$\sqrt{0,000924 + (2,6 \times 10^{-6})^2 + 0,0075^2} = 0,031$$

El resultado se encuentra en el cuadro B10, columna 2, filas 2.

D. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El siguiente anexo se mostrará como un procedimiento general para la calibración de pesas de alta exactitud para un laboratorio X. No es específico ya que en el país aun no existe ningún laboratorio acreditado que calibre pesas en masa con exactitudes de E_2 .

El procedimiento a continuación tendrá lineamientos para que un laboratorio pueda utilizar eventualmente utilizarlo como Guía. No obstante si se trata de calibración de alta exactitud no se recomienda el uso del método ortogonal como se demostró anteriormente.

2. OBJETIVO Y ALCANCE.

Este procedimiento establece un procedimiento general para la calibración de pesas de alta exactitud⁶ mediante subdivisión para pesas de valores nominales de 10n, 5n, 2n,2n,1n,1n con clase de exactitud EX

3. RESPONSABILIDADES.

Es responsabilidad del encargado del laboratorio de masa controlar este documento, así como garantizar el cumplimiento y la evaluación periódica de este procedimiento

4. SEGURIDAD DEL PERSONAL

A la hora de transportar los juegos de pesas se debe tener la precaución y hacerlo con zapatos de seguridad, así como con el cinturón para levantar cargas.

5. CONDICIONES Y PREPARACIÓN PARA LA CALIBRACIÓN.

5.1. Condiciones ambientales.

Clase de pesa	Cambio de temperatura en la calibración[1]	Ámbito de la humedad relativa del aire
E1	$\pm 0,3 \text{ }^\circ\text{C /h}$ y un máximo $\pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C /12 h}$	40 % a 60 % con un máximo de $\pm 5 \text{ }^\circ\text{C /4 h}$

⁶ Este método no es recomendado para pesas de menor exactitud que E₂ debido a que existen variaciones que harían un mal ajuste de los valores..

E2	$\pm 0,7 \text{ }^\circ\text{C /h}$ y un máximo $\pm 1 \text{ }^\circ\text{C /12 h}$	40 % a 60 % con un máximo de $\pm 10 \text{ }^\circ\text{C /4 h}$
F1	$\pm 1,5 \text{ }^\circ\text{C /h}$ y un máximo $\pm 2 \text{ }^\circ\text{C /12 h}$	40 % a 60 % con un máximo de $\pm 15 \text{ }^\circ\text{C /4 h}$
F2	$\pm 2 \text{ }^\circ\text{C /h}$ y un máximo $\pm 3,5 \text{ }^\circ\text{C /12 h}$	40 % a 60 % con un máximo de $\pm 15 \text{ }^\circ\text{C /4 h}$
M1	$\pm 1,5 \text{ }^\circ\text{C /h}$ y un máximo $\pm 2 \text{ }^\circ\text{C /12 h}$	---

5.2 EQUIPOS Y MATERIALES UTILIZADOS.

5.2.1 Comparador.

El instrumento para pesar debe al menos cumplir con las siguientes desigualdades [21]:

$$\sqrt{\frac{d^2}{12} + \frac{s^2}{n}} \leq \frac{1}{6} EMT \quad (\text{D.1})$$

En donde n es el número de mediciones d la resolución y s la desviación estándar.

Además se debe cumplir que el alcance máximo del instrumento vaya en concordancia con el valor nominal de las pesas a calibrar y su combinación en el caso de la subdivisión.

Para poder calibrar pesas la incertidumbre expandida total combinada debe ser

$$U \leq \frac{1}{3} EMT \quad (\text{D.2})$$

Con estos valores del instrumento necesario, el laboratorio podrá evaluar según la tabla de los errores máximos tolerados de las pesas [OIML R-111] la necesidad de instrumento de acorde con la exactitud de pesas y servicios que necesite realizar.

5.2.2. Patrones.

Se utilizará para calibrar dos pesas, un patrón de verificación y la pesa de 10n. Los patrones requeridos para la calibración de pesas clase E1, deberán ser pesas cuyas características de fabricación correspondan a pesas clase E1, pero cuya incertidumbre de calibración sea menor que la incertidumbre máxima requerida para las pesas clase E1 (aprox. 1/6 EMT para $k=2$). Para la calibración de pesas clase E2, los patrones deberán ser pesas clase E1

Instrumentos para medir las condiciones ambientales.

5.2.3. Medición de temperatura

Se recomienda para pesas E1 y E2 hacer una caracterización de los gradientes de temperatura del laboratorio.

Para el caso de las pesas de alta exactitud se necesitará un termómetro de resolución adecuada esto dependerá de la exactitud de las pesas.

Se deben de contar con termómetros con un intervalo de medición que contenga la temperatura de operación. Es preferible que contenga un dispositivo de almacén de datos para poder tener el comportamiento histórico de la temperatura.

Si la temperatura no se mantiene dentro de los límites estipulados debe contarse con controladores aire frío y caliente.

5.2.4. Medición de humedad relativa

Se debe contar con un higrómetro colocado lo más cerca de la balanza con el fin de ver el comportamiento de la humedad.

En países húmedos se debe contar con deshumidificadores, y para el caso de las pesas de alta exactitud, se debe contar con un control automático para mantener estas condiciones

La resolución del higrómetro debe ser de resolución adecuada el cual esté colocado lo más cercano posible a la balanza o comparador.

5.2.5. Medición de presión barométrica

Se necesita un barómetro de resolución de adecuada para las pesas de alta exactitud.

5.2.6. Equipo auxiliares.

5.2.6.1. Tiempo de estabilización

Se necesita un cronómetro para calcular el tiempo de estabilización de la balanza, así como posteriormente calcular el tiempo entre lecturas.

5.2.6.2. Limpieza

Trapos limpios, de material que no bote residuos o pelusa

Pinceles de pelo fino, sin grasa

Solventes inertes

Papel que no suelte fibras

5.2.6.3. Manejo de pesas

Guantes de algodón o de piel tratada libre de grasa

Pinzas recubiertas de silicona o material antiestático, su tamaño depende del tamaño de las pesas.

Horquillas con materiales antiestática de distintos tamaños para las pesas de 500 g hasta 5 kg

6. DESCRIPCION DE LA CALIBRACION

6.1. Condiciones iniciales.

Con el propósito de comprobar si las pesas se encuentran en condiciones de ser calibradas se comprobarán los siguientes puntos

6.2. Examen exterior.

Se debe hacer el mapeo exterior de ralladuras e imperfecciones para cada una de las pesas de acuerdo al procedimiento PT-XX.

6.3. Comprobaciones de susceptibilidad magnética.

Para esto se hará uso del procedimiento PG- XXX-08

7. PROCESO DE CALIBRACIÓN.

7.1 Esquema de comparación

El esquema de comparación para el método ortogonal será el siguiente:

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 1 & 0 & 1 \\ -1 & 1 & 1 & 1 & 0 \\ -1 & 1 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 1 & -1 & 1 \\ 0 & -1 & 1 & -1 & 1 \\ 0 & -1 & 1 & 1 & -1 \\ 0 & -1 & 1 & 1 & -1 \\ 0 & -1 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & -1 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & -1 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & -1 & 1 & 1 \end{pmatrix} * \begin{pmatrix} 500\text{g} \\ 200\text{g} \\ 200\text{g}^* \\ 100\text{g} \\ 100\text{g}^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ y_3 \\ y_4 \\ y_5 \\ y_6 \\ y_7 \\ y_8 \\ y_9 \\ y_{10} \\ y_{11} \\ y_{12} \end{pmatrix} \tag{D.3}$$

7.2. Procedimiento

7.2.1. Medición de y_1

Anotar el valor de la temperatura, humedad relativa y presión barométrica inicial.

Colocar la pesa de 500 g en la balanza. Anotar la lectura en la comparadora. Retirar la pesa.

Colocar la pesa de 200 g, la 200* g y 100 g. Anotar la lectura. Retirar las pesas.

Colocar la pesa de 200 g, la 200* g y 100 g. Anotar la lectura. Retirar las pesas

Colocar la pesa de 500 g en la balanza. Anotar la lectura en la comparadora. Retirar la pesa.

Anotar el valor de la temperatura, humedad relativa y presión barométrica final.

Repetir este ciclo 3 veces

7.2.2. Medición de y_2

Anotar el valor de la temperatura, humedad relativa y presión barométrica inicial.

Colocar la pesa de 500 g en la balanza. Anotar la lectura en la comparadora. Retirar la pesa.

Colocar la pesa de 200 g, la 200* g 100* g . Anotar la lectura. Retirar las pesas.

Colocar la pesa de 200 g, la 200* g 100* g . Anotar la lectura. Retirar las pesas

Colocar la pesa de 500 g en la balanza. Anotar la lectura en la comparadora. Retirar la pesa.

Anotar el valor de la temperatura, humedad relativa y presión barométrica final.

Repetir este ciclo 3 veces

7.2.3. Medición de y_3

Anotar el valor de la temperatura, humedad relativa y presión barométrica inicial.

Colocar la pesa de 500 g en la balanza. Anotar la lectura en la comparadora. Retirar la pesa.

Colocar la pesa de 200 g, la 200* g y 100 g. Anotar la lectura. Retirar las pesas.

Colocar la pesa de 200 g, la 200* g y 100 g. Anotar la lectura. Retirar las pesas

Colocar la pesa de 500 g en la balanza. Anotar la lectura en la comparadora. Retirar la pesa.

Anotar el valor de la temperatura, humedad relativa y presión barométrica final.

Repetir este ciclo 3 veces

7.2.4. Medición de y_4

Anotar el valor de la temperatura, humedad relativa y presión barométrica inicial.

Colocar la pesa de 500 g en la balanza. Anotar la lectura en la comparadora. Retirar la pesa.

Colocar la pesa de 200 g, la 200* g 100* g . Anotar la lectura. Retirar las pesas.

Colocar la pesa de 200 g, la 200* g 100* g . Anotar la lectura. Retirar las pesas

Colocar la pesa de 500 g en la balanza. Anotar la lectura en la comparadora. Retirar la pesa.

Anotar el valor de la temperatura, humedad relativa y presión barométrica final.

Repetir este ciclo 3 veces

7.2.5. Medición de y_5

Anotar el valor de la temperatura, humedad relativa y presión barométrica inicial.

Colocar las pesas de 200 g y la de 100g en la balanza. Anotar la lectura en la comparadora.
Retirar las pesas.

Colocar las pesas de la 200* g y 100* g. Anotar la lectura. Retirar las pesas.

Colocar las pesas de la 200* g y 100* g. Anotar la lectura. Retirar las pesas.

Colocar las pesas de 200 g y la de 100g en la balanza. Anotar la lectura en la comparadora.
Retirar las pesas.

Anotar el valor de la temperatura, humedad relativa y presión barométrica final.

Repetir este ciclo 3 veces

7.2.6. Medición de y_6

Anotar el valor de la temperatura, humedad relativa y presión barométrica inicial.

Colocar las pesas de 200 g y la de 100g en la balanza. Anotar la lectura en la comparadora.
Retirar las pesas.

Colocar las pesas de la 200* g y 100* g. Anotar la lectura. Retirar las pesas.

Colocar las pesas de la 200* g y 100* g. Anotar la lectura. Retirar las pesas.

Colocar las pesas de 200 g y la de 100g en la balanza. Anotar la lectura en la comparadora.
Retirar las pesas.

Anotar el valor de la temperatura, humedad relativa y presión barométrica final.

Repetir este ciclo 3 veces

7.2.7. Medición de y_7

Anotar el valor de la temperatura, humedad relativa y presión barométrica inicial.

Colocar las pesas de 200 g y la de 100* g en la balanza. Anotar la lectura en la comparadora. Retirar las pesas.

Colocar las pesas de la 200* g y 100 g. Anotar la lectura. Retirar las pesas.

Colocar las pesas de la 200* g y 100 g. Anotar la lectura. Retirar las pesas.

Colocar las pesas de 200 g y la de 100* g en la balanza. Anotar la lectura en la comparadora. Retirar las pesas.

Anotar el valor de la temperatura, humedad relativa y presión barométrica final.

Repetir este ciclo 3 veces

7.2.8. Medición de γ_8

Anotar el valor de la temperatura, humedad relativa y presión barométrica inicial.

Colocar las pesas de 200 g y la de 100* g en la balanza. Anotar la lectura en la comparadora. Retirar las pesas.

Colocar las pesas de la 200* g y 100 g. Anotar la lectura. Retirar las pesas.

Colocar las pesas de la 200* g y 100 g. Anotar la lectura. Retirar las pesas.

Colocar las pesas de 200 g y la de 100* g en la balanza. Anotar la lectura en la comparadora. Retirar las pesas.

Anotar el valor de la temperatura, humedad relativa y presión barométrica final.

Repetir este ciclo 3 veces

7.2.9. Medición de y_9

Anotar el valor de la temperatura, humedad relativa y presión barométrica inicial.

Colocar las pesa de 200 g en la balanza. Anotar la lectura en la comparadora. Retirar la pesa.

Colocar las pesas de la 100 g y 100* g. Anotar la lectura. Retirar las pesas.

Colocar las pesas de la 100 g y 100* g. Anotar la lectura. Retirar las pesas.

Colocar la pesa de 200 g en la balanza. Anotar la lectura en la comparadora. Retirar la pesa.

Anotar el valor de la temperatura, humedad relativa y presión barométrica final.

Repetir este ciclo 3 veces

7.2.10. Medición de y_{10}

Anotar el valor de la temperatura, humedad relativa y presión barométrica inicial.

Colocar las pesa de 200 g en la balanza. Anotar la lectura en la comparadora. Retirar la pesa.

Colocar las pesas de la 100 g y 100* g. Anotar la lectura. Retirar las pesas.

Colocar las pesas de la 100 g y 100* g. Anotar la lectura. Retirar las pesas.

Colocar la pesa de 200 g en la balanza. Anotar la lectura en la comparadora. Retirar la pesa.

Anotar el valor de la temperatura, humedad relativa y presión barométrica final.

Repetir este ciclo 3 veces

7.2.11. Medición de y_{11}

Anotar el valor de la temperatura, humedad relativa y presión barométrica inicial.

Colocar las pesa de 200* g en la balanza. Anotar la lectura en la comparadora. Retirar la pesa.

Colocar las pesas de la 100 g y 100* g. Anotar la lectura. Retirar las pesas.

Colocar las pesas de la 100 g y 100* g. Anotar la lectura. Retirar las pesas.

Colocar la pesa de 200* g en la balanza. Anotar la lectura en la comparadora. Retirar la pesa.

Anotar el valor de la temperatura, humedad relativa y presión barométrica final.

Repetir este ciclo 3 veces

7.2.12. Medición de y_{12}

Anotar el valor de la temperatura, humedad relativa y presión barométrica inicial.

Colocar las pesa de 200* g en la balanza. Anotar la lectura en la comparadora. Retirar la pesa.

Colocar las pesas de la 100 g y 100* g. Anotar la lectura. Retirar las pesas.

Colocar las pesas de la 100 g y 100* g. Anotar la lectura. Retirar las pesas.

Colocar la pesa de 200* g en la balanza. Anotar la lectura en la comparadora. Retirar la pesa.

Anotar el valor de la temperatura, humedad relativa y presión barométrica final.

Repetir este ciclo 3 veces

8. REQUISITOS A CONSIDERAR

Realizar la prueba F y la prueba t al finalizar la calibración. En caso en que no se cumplan estas pruebas estadísticas repetir el proceso anterior hasta obtener valores satisfactorios. El procedimiento para éstas pruebas se encuentran en el procedimiento P-XXX

La variación de las condiciones ambientales no podrá variar los valores límite de lo contrario debe detenerse la calibración

9. RESULTADOS.

9.1. Valores de las pesas

Cálculo de las diferencias de lecturas de la balanza para el método ABBA [2]:

$$\Delta L = \frac{(L_1 - L_4) + (L_2 - L_3)}{2} \quad (D.4)$$

Donde

L_1 es el valor de la pesa(s) patrón(es)

L_2 es el valor de las pesa(s) desconocida(s)

L_3 es el valor de la pesa(s) desconocida(s) más la pesa de sensibilidad

L_4 es el valor de la pesa(s) patrón(es) más la pesa de sensibilidad

Las unidades de L_i divisiones de la balanza

9.2. Cálculo de la pesada en el aire

Para el calcular el valore de la pesada en el aire se utilizará la siguiente ecuación⁷:

$$y = \Delta m - \rho_a (V_r - V_x) - \varepsilon_{ajuste} \quad (\text{D.5})$$

Donde

Δm , es la diferencia en lecturas de la balanza entre la pesa (o grupo de pesas) r y la pesa (o grupo de pesas) x,

ρ_a , es la densidad del aire al momento de la medición,

V_r , es el volumen de la pesa (o grupo de pesas) r

V_x , es el volumen de la pesa (o grupo de pesas) x,

ε_{ajuste} , es el error del ajuste, cuya esperanza matemática es cero, y varianza σ^2

⁷ En el método tradicional [4] se realiza la regresión a los valores de la lectura la balanza suponiendo invariable la densidad del aire

Con :

$$\Delta m = \Delta L S_b^{-1} \quad (\text{D.6})$$

Donde

ΔL , es la diferencia de lecturas de la balanza

S_b^{-1} , la sensibilidad inversa de la balanza⁸, la cual es la unidad de cambio de masa por cada división de la balanza

9.3. Volumen del patrón

El volumen del patrón se calculará dependiendo de la yi que se esté calculando por ejemplo para el y3 la ecuación (D.3)

$$V_p = V_{500} \quad (\text{D.7})$$

Donde el valor de volumen es el valor obtenido del certificado de calibración.

9.4. Volumen de las pesas

El volumen de las se calculará dependiendo de la yi que se esté calculando por ejemplo para el y3 la ecuación (D.3)

$$V_p = V_{200} + V_{200^*} + V_{100} \quad (\text{D.8})$$

⁸ Para el caso de este trabajo este valor fue 1, no obstante no siempre la balanza se comporta de esta forma

Donde los valores de volumen son los valores obtenidos del certificado de calibración para las pesas

9.5. Cálculo de los estimados de masa

Los estimados de masa se obtendrán de la resolución de los MCO, mediante la siguiente ecuación

$$\hat{\beta}_{MCO} = (X^T X)^{-1} X^T Y \quad (D.9)$$

En donde los elementos del vector $\hat{\beta}_{MCO}$, son los valores de masa que se reportan como correcciones, esta es una solución análoga y más simple que [4].

9.6. Cálculo de los errores

El vector de errores debidos al ajuste se calculará de la siguiente forma:

$$e = Y - X\hat{\beta}_{MCO} \quad (D.10)$$

Este vector permitirá calcular la componente de la incertidumbre tipo A.

La varianza debida al ajuste de los MCO σ^2 , se obtiene de,

$$\sigma^2 = \frac{e^T e}{v} \quad (D.11)$$

Donde e^T es el vector error transpuesto

v son los grados de libertad:

$$v = m - n \quad (\text{D.12})$$

Los cuales son la resta del número de ecuaciones menos el número de columnas.

9.7. CÁLCULO DE INCERTIDUMBRES

9.7.1 Incertidumbre tipo A

Incertidumbre debida al ajuste

Esta incertidumbre se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$\text{cov}(\hat{\beta}_{MCO}) = (X^T X)^{-1} \sigma^2 \quad (\text{D.13})$$

En donde σ^2 es la varianza debida al ajuste de los MCO σ^2 , se obtiene de,

$$\sigma^2 = \frac{e^T e}{m - n} \quad (\text{D.14})$$

Además

X es la matriz de $m \times n$, llamada matriz de diseño, para este caso formada por ceros y unos, según sea el esquema de comparación.

m es el número de filas de la matriz X .

n es el número de columnas de la matriz X .

$\text{cov}(\hat{\beta}_{MCO})$ es la matriz $m \times m$, llamada matriz de varianza-covarianza

e es el vector de errores de $m \times 1$, el cual tiene esperanza matemática cero.

La incertidumbre estándar tipo A por lo tanto se obtendrá de la raíz cuadrada de los elementos correspondientes de la matriz de varianza covarianza. Esto brindará la incertidumbre tipo A para cada una de las pesas.

9.7.2 Incertidumbre Tipo B

Incertidumbre debida al patrón

Se utilizará un factor de ponderación [3] h , el cual será igual a la relación entre la masa a calibrar m_x y la masa de la referencia m_p

$$h = \frac{m_x}{m_p} \quad (\text{D.15})$$

La incertidumbre debido al patrón será:

$$h \cdot u(m_r) = u_r \quad (\text{D.16})$$

De donde la incertidumbre del patrón es una incertidumbre con una distribución rectangular que proviene de un certificado de calibración

$$u(m_r) = \frac{U_r}{k} \quad (\text{D.17})$$

Donde k es el factor de cobertura del certificado.

Incertidumbre debida a la densidad del aire

Incertidumbre debida a la presión barométrica [2]

La incertidumbre de la presión barométrica tiene 3 componentes fundamentalmente;

Incertidumbre de resolución del barómetro:

$$u_d = \frac{d}{\sqrt{12}} \quad (\text{D.18})$$

En donde d es la resolución del barómetro y se asume una distribución rectangular.

Incertidumbre debida a la calibración del barómetro:

$$u_{cal} = \frac{U}{k} \quad (\text{D.19})$$

Donde k es el factor de cobertura para de una distribución normal de una incertidumbre expandida U

Incertidumbre de las variaciones de presión:

$$u_{var} = \frac{P_o - P_f}{\sqrt{24}} \quad (\text{D.20})$$

Asumiendo una distribución triangular y con P_o la presión al inicio y P_f la presión final.

La incertidumbre combinada debido a la presión del aire será:

$$u(p) = \sqrt{u_{\text{var}}^2 + u_{\text{cal}}^2 + u_d^2} \quad (\text{D.20})$$

Incertidumbre debida a la temperatura de aire

La incertidumbre de la temperatura del aire tiene 3 componentes fundamentalmente;

Incertidumbre de resolución del termómetro:

$$u_d = \frac{d}{\sqrt{12}} \quad (\text{D.21})$$

En donde d es la resolución del termómetro y se asume una distribución rectangular.

Incertidumbre debida a la calibración del termómetro:

$$u_{\text{cal}} = \frac{U}{k} \quad (\text{D.22})$$

Donde k es el factor de cobertura para de una distribución normal de una incertidumbre expandida U

Incertidumbre de las variaciones de temperatura durante la calibración:

$$u_{\text{var}} = \frac{T_o - T_f}{\sqrt{24}} \quad (\text{D.23})$$

Asumiendo una distribución triangular con T_o la temperatura inicial y T_f la temperatura final.

La incertidumbre combinada debido a la temperatura del aire será:

$$u_T = \sqrt{u_{\text{var}}^2 + u_{\text{cal}}^2 + u_d^2} \quad (\text{D.24})$$

Incertidumbre debida a la humedad relativa

La incertidumbre de la humedad relativa del aire tiene 3 componentes fundamentalmente;

Incertidumbre de resolución del higrómetro:

$$u_d = \frac{d}{\sqrt{12}} \quad (\text{D.25})$$

En donde d es la resolución del higrómetro y se asume una distribución rectangular.

Incertidumbre debida a la calibración del higrómetro:

$$u_{\text{cal}} = \frac{U}{k} \quad (\text{D.26})$$

Donde k es el factor de cobertura para de una distribución normal de una incertidumbre expandida U

Incertidumbre de las variaciones de humedad relativa durante la calibración:

$$u_{\text{var}} = \frac{H_o - H_f}{\sqrt{24}} \quad (\text{D.27})$$

Asumiendo una distribución triangular con H_o la humedad inicial y H_f la humedad final.

La incertidumbre combinada debido a la humedad relativa del aire en el momento de la calibración será:

$$u_{HR} = \sqrt{u_{\text{var}}^2 + u_{\text{cal}}^2 + u_d^2} \quad (\text{D.28})$$

La incertidumbre debida a la densidad del aire será:

$$u_{\rho_a} = \sqrt{u_{HR}^2 + u_R^2 + u_{\text{ajuste}}^2 + u_P^2 + u_T^2} \quad (\text{D.29})$$

Con u_R la incertidumbre de la ecuación del los gases ideales y u_{ajuste} la incertidumbre de la ecuación utilizada para el ajuste de la densidad del aire [2]

Incertidumbre debida a la pesada en el aire

La incertidumbre de la pesada en el aire para cada pesa se calcula de la siguiente forma:

$$(V_x - V_p h_j)^2 \cdot u_{\rho_a}^2 = u_B \quad (\text{D.30})$$

En donde V_x es el volumen de la pesa a la cual se le calcula la incertidumbre y V_p es la pesa patrón.

Incertidumbre tipo B

La incertidumbre tipo B se calcula combinando la incertidumbre de la pesada en el aire con la incertidumbre debido al patrón, una vez combinada la incertidumbre tipo B será:

$$u_{tipoB} = \sqrt{u_r^2 + u_B^2} \quad (D.31)$$

Incertidumbre combinada de los estimados de masa

La incertidumbre de los estimados de masa será la suma de la incertidumbre tipo A con la incertidumbre tipo B:

$$u_\beta = \sqrt{u_A^2 + u_B^2} \quad (D.32)$$

10 CONTROL ESTADÍSTICO DE LA MEDICIÓN

10.1. Prueba F

Ver procedimiento Prueba F XXX-08

10.2. Prueba T

Ver procedimiento Prueba T- XXX

Si alguno de estos valores no pasa las pruebas de control estadístico repetir la calibración.

11. REFERENCIAS.

[1] OIML R-111-1 Weights of classes E1, E2, F1, F2, M1, M1-2, M2, M2-3, and M3 – Part 1: Metrological and technical requirements. Edition 2004

[2] L. O. Becerra, J Nava, Incertidumbre en la calibración de pesas por el método ABBA, CENAM, 2004

[3] R. Schwartz, M Borys, F. Sholz, Guide to mass determination, with high accuracy, PTB-MA-80e, 2007

[4] G.D Chapman, NRC – CNRC Orthogonal Designs for Calibrating Kilogram Submultiples, 2004

12. REGISTROS.

Los datos recolectados serán almacenados en registro XXX-XXX

13. ANEXOS.

12.1 Cuadro de EMT por OIML [1]

Valor Nominal	$\pm\Delta m$ (mg)						
	Clase E1	Clase E2	Clase F1	Clase F2	Clase M1	Clase M2	Clase M3
50 kg	25	75	250	750	2 500	7 500	25 000
20 kg	10	30	100	300	1 000	3 000	10 000
10 kg	5	15	50	150	500	1 500	5 000
5 kg	2,5	7,5	25	75	250	750	2 500
2 kg	1,0	3,0	10	30	100	300	1 000
1 kg	0,5	1,5	5	15	50	150	500
500 g	0,25	0,75	2,5	7,5	25	75	250
200 g	0,10	0,30	1,0	3,0	10	30	100
100 g	0,05	0,15	0,5	1,5	5	15	50
50 g	0,030	0,10	0,30	1,0	3,0	10	30
20 g	0,025	0,080	0,25	0,8	2,5	8	25
10 g	0,020	0,060	0,20	0,6	2	6	20
5 g	0,015	0,050	0,15	0,5	1,5	5	15
2 g	0,012	0,040	0,12	0,4	1,2	4	12
1 g	0,010	0,030	0,10	0,3	1,0	3	10
500 mg	0,008	0,025	0,08	0,25	0,8	2,5	
200 mg	0,006	0,020	0,06	0,20	0,6	2,0	

100 mg	0,005	0,015	0,05	0,15	0,5	1,5
50 mg	0,004	0,012	0,04	0,12	0,4	
20 mg	0,003	0,010	0,03	0,10	0,3	
10 mg	0,002	0,008	0,025	0,08	0,25	
5 mg	0,002	0,006	0,020	0,06	0,20	
2 mg	0,002	0,006	0,020	0,06	0,20	
1 mg	0,002	0,006	0,020	0,06	0,20	
