

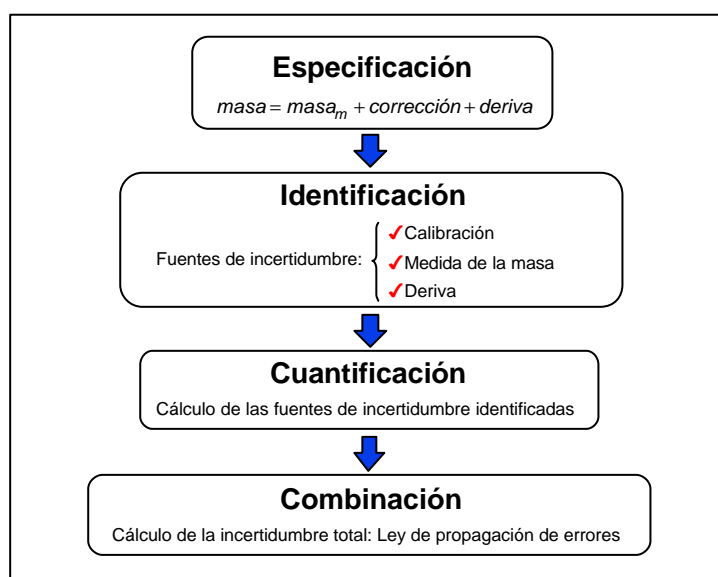
# CÁLCULO DE INCERTIDUMBRE EN MEDIDAS FÍSICAS: MEDIDA DE UNA MASA

Alicia Maroto, Ricard Boqué, Jordi Riu, F. Xavier Rius  
Departamento de Química Analítica y Química Orgánica  
Universitat Rovira i Virgili.  
PI. Imperial Tàrraco, 1. 43005-Tarragona

La medida de una masa en una balanza analítica es una de las operaciones más comunes en un laboratorio de análisis. Como cualquier otra medida instrumental, la medida de una masa también está sujeta a un error experimental, error que depende de la propia balanza y de las condiciones en que se lleva a cabo la pesada. Tras la verificación de la trazabilidad de la medida de masa a través del proceso de calibración de la balanza, abordada en otro artículo de esta serie, en este artículo se describe cómo calcular la incertidumbre asociada a la pesada de una determinada muestra.

## Incetidumbre de las medidas de masa

La incertidumbre de una medida de masa depende de los errores asociados al proceso de calibración de la balanza, a la deriva de la misma y al propio proceso de pesada de la muestra. Para calcularla es recomendable seguir la metodología propuesta por la ISO (Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement) [GUM 1993], la cual se basa en identificar, cuantificar y combinar todas las fuentes de incertidumbre del procedimiento de medida. La Figura 1 muestra las cuatro etapas diferenciadas propuestas por la ISO para calcular la incertidumbre [Maroto 2002]. A continuación, se detalla cómo aplicar cada una de dichas etapas al cálculo de la incertidumbre de una medida de masa.



**Figura 1.** Etapas a seguir para calcular la incertidumbre de una medida de masa según el método de la ISO.

## **Especificación**

En la etapa de la especificación debe establecerse cuál es la relación, si es posible a través de una ecuación matemática, entre el resultado de la medida (en este caso la masa de una muestra) y los parámetros de los que depende. La masa de una muestra se expresa como:

$$masa = masa_m + corrección + deriva \quad [1]$$

donde  $masa_m$  es el peso de la muestra registrado por la balanza. La *corrección* se calcula en el proceso de calibración de la balanza [Riu 2001] y considera la diferencia entre el valor asignado de las masas patrón y el valor proporcionado por la balanza al pesar la masa patrón. La *deriva* de la balanza es debida a dos causas: 1) a que con el paso del tiempo la balanza se va descalibrando; y 2) al error sistemático debido a la diferencia entre la temperatura a la que se calibra la balanza (20°C) y la temperatura a la que se pesa la muestra. En esta expresión no se ha considerado el efecto del empuje del aire ya que suele ser despreciable porque la densidad de las muestras normalmente es mucho mayor que la densidad del aire. Este efecto es consecuencia directa del principio de Arquímedes y hace que los valores proporcionados por la balanza sean inferiores a su verdadero valor [Riu 2001].

## **Identificación**

En esta etapa deben identificarse todas las fuentes de incertidumbre asociadas a la pesada de una muestra. Estas fuentes de incertidumbre son:

1. *Incertidumbre de la calibración.* Cualquier instrumento de medida debe calibrarse para garantizar la trazabilidad de los resultados que proporciona [Riu 2001]. Durante el proceso de calibración también se realizan medidas, las cuales, obviamente, no están exentas de error instrumental. La incertidumbre de esta etapa, pues, está asociada a la corrección calculada durante la calibración de la balanza y depende de la incertidumbre de las masas patrón y de los errores asociados al propio proceso de calibración.
2. *Incertidumbre de la propia medida de la masa.* Depende de la resolución de la balanza y de la precisión de la pesada, a la cual contribuyen los errores aleatorios asociados al analista y a las magnitudes de influencia (temperatura, presión atmosférica, humedad, ...).
3. *Deriva de la balanza.* Considera el error sistemático debido a que la balanza se va descalibrando con el paso del tiempo y a la diferencia entre la temperatura a la que se realiza la pesada y la temperatura a la que se ha calibrado la balanza.

El lector puede preguntarse por qué es necesario considerar también la incertidumbre de la calibración y de la deriva. Imaginemos que sólo considerásemos la incertidumbre de medida de la balanza, y que esta fuera de  $\pm 0.0002$  g. Entonces, si pesáramos una muestra y obtuviéramos un valor de 0.4367 g, podríamos considerar (con una confianza del 95%) que la masa verdadera está comprendida entre 0.4365 y 0.4369 g. Sin embargo, imaginemos que hemos calibrado la balanza

con una masa patrón de 0.5000 g y que la balanza dio un valor medio (procedente de diversas medidas) de exactamente 0.5000 g. Según esto, no habría que aplicar ningún tipo de corrección a las medidas futuras. No obstante, ambos 0.5000 g son inciertos. El primero porque toda masa patrón lleva asignada una incertidumbre (supongamos de  $\pm 0.0001$  g) y el segundo porque la masa patrón hay que pesarla con la balanza, la cual hemos dicho que tiene una incertidumbre asociada a la propia medida de  $\pm 0.0002$  g. Esto implica que el valor de corrección de 0.0000 g obtenido en la calibración posee una incertidumbre asociada. Es decir, es un cero “incierto”, y esa incertidumbre hay que trasladarla al resultado final.

Del mismo modo, en el caso de la deriva hay que contemplar el hecho de que la temperatura a la que se realiza la pesada de la muestra problema no sea la misma que la temperatura a la que se calibró la balanza en su día. Del mismo modo, es necesario considerar que la corrección calculada en la calibración puede haber variado ya que con el paso del tiempo la balanza se va descalibrando.

## **Quantificación**

Una vez identificadas todas las fuentes de error que pueden contribuir a la incertidumbre final, la siguiente etapa consiste en cuantificar su magnitud:

### **1. Incertidumbre de la calibración**

La incertidumbre de la calibración depende de que la balanza la calibre el propio laboratorio (calibración interna) o bien de que se calibre en otro laboratorio (calibración externa).

#### **a) Calibración interna**

En un artículo anterior de esta serie [Riu 2001], se describió el proceso de calibración de una balanza. Este tipo de calibración se realiza por comparación directa con masas patrones que cubren el campo de medida de la balanza. A este tipo de calibración se la conoce como “calibración directa” ya que el valor de referencia de las masas patrón se expresa en la misma magnitud en que mide la balanza (es decir, en unidades de masa). La calibración de la balanza debe hacerse entre 5 y 10 puntos de la escala de la balanza de tal forma que el campo de medida quede dividido en intervalos aproximadamente iguales. En cada uno de estos puntos de calibración debe pesarse entre 6 y 10 veces la masa patrón [MINER 1994]. De esta forma, se puede calcular la corrección,  $c_i$ , para cada punto de calibración  $i$  a partir de la desviación entre el valor de la masa patrón,  $m_{pat,i}$ , y el valor medio obtenido al pesar la masa patrón  $n$  veces con la balanza,  $\bar{m}_i$ :

$$c_i = \bar{m}_i - m_{pat,i} \quad [2]$$

En esta expresión se ha despreciado el efecto del empuje del aire, ya que la densidad del acero de las masas patrón es mucho mayor que la densidad del aire.

La incertidumbre debida a la calibración tiene, por tanto, dos componentes: uno SISTEMÁTICO debido a la propia corrección (ya que las pesadas futuras no se corrigen por el valor de la corrección) y que debe incluirse si la corrección calculada es significativa, y uno ALEATORIO debido a la incertidumbre de dicha corrección. La incertidumbre de la corrección en cada punto de calibración  $i$  se calcula aplicando la ley de propagación de errores a la expresión anterior [GUM 1993, Maroto 2002]:

$$u(\text{calibración}_i) = \sqrt{\left(\frac{s(\bar{m}_i)^2}{n} + \frac{res^2}{3}\right) + \left(\frac{U(m_{pat,i})}{2}\right)^2 + c_i^2} \quad [3]$$

El primer término de la Ec. 3 considera la incertidumbre del valor medio,  $\bar{m}_i$ , obtenido al pesar la masa patrón. Esta incertidumbre tiene dos componentes. El primero considera los errores cometidos en el proceso de pesada debidos a la variabilidad de las condiciones ambientales y al propio analista y se calcula utilizando la desviación estándar,  $s(\bar{m}_i)$ , de las  $n$  medidas obtenidas al pesar la masa patrón. El segundo componente considera la incertidumbre debida a la resolución,  $res$ , de la balanza. El segundo término de la Ec. 3 considera la incertidumbre de la masa patrón y se calcula utilizando la incertidumbre expandida,  $U(m_{pat,i})$ , proporcionada por el fabricante. Esta incertidumbre se ha dividido por 2 porque, normalmente, el fabricante la calcula utilizando un valor de  $k=2$ . Finalmente,  $c_i$  es la corrección calculada durante la calibración. Este término debe incluirse si la corrección calculada es significativa ya que las futuras medidas hechas con la balanza calibrada no se corrigen por dicho valor.

#### *b) calibración externa*

El cálculo de la incertidumbre de calibración es más sencillo si la calibración la ha realizado otro laboratorio ya que se utiliza la información obtenida en el certificado de calibración. En este certificado, debe figurar el valor de la corrección obtenida,  $c_i$ , y su incertidumbre asociada,  $U(c_i)$ , para cada uno de los puntos del campo de medida donde se ha realizado la calibración de la balanza. Normalmente, el fabricante proporciona una incertidumbre expandida calculada con un valor de  $k=2$ . Para obtener la incertidumbre estándar,  $u(c_i)$ , debe dividirse  $U(c_i)$  por el valor de  $k=2$ . Además, al igual que en la calibración interna, debe incluirse en la incertidumbre de calibración la propia corrección calculada cuando ésta sea significativa.

$$u(\text{calibración}_i) = \sqrt{\left(\frac{U(c_i)}{2}\right)^2 + c_i^2} \quad [4]$$

## 2. Incertidumbre de la medida de masa

Esta incertidumbre depende de la precisión (condiciones ambientales en las cuales se realiza la medida) y de la resolución de la balanza:

$$u(\text{medida}) = \sqrt{s(\bar{m}_i)^2 + \frac{res^2}{3}} \quad [5]$$

La incertidumbre debida a la precisión puede evaluarse a partir de la desviación estándar,  $s(\bar{m}_i)$ , de las medidas de las masas patrón para cada punto  $i$  y la resolución de la balanza,  $res$ , viene especificada por el fabricante.

### 3. Deriva de la balanza

La incertidumbre de la deriva considera dos componentes: 1) la incertidumbre debida a que la balanza se va descalibrando con el paso del tiempo,  $u(d_{cal})$ ; y 2) la incertidumbre asociada al error sistemático debido a la diferencia entre la temperatura a la que se calibra la balanza (20°C) y la temperatura a la que se pesa la muestra,  $u(d_T)$ .

$$u(deriva) = \sqrt{u(d_{cal})^2 + u(d_T)^2} \quad [6]$$

La incertidumbre  $u(d_{cal})$  puede obtenerse calculando la deriva que tiene la balanza entre dos calibraciones sucesivas. Esta deriva se calcula para cada punto de la calibración como la diferencia,  $dif_i$ , entre las correcciones obtenidas en ambas calibraciones. La incertidumbre  $u(d_{cal})$  se calcula asumiendo una distribución rectangular:

$$u(d_{cal}) = \sqrt{\frac{dif_i^2}{3}} \quad [7]$$

La incertidumbre debida a la diferencia entre la temperatura en que se calibra la balanza y la temperatura en que se pesa la muestra debe calcularse para las diferentes masas en que se ha realizado la calibración de la balanza con la siguiente expresión:

$$u(d_T) = \frac{sen \cdot \Delta T \cdot m_{pat,i}}{\sqrt{3}} \quad [8]$$

donde  $sen$  es la deriva de sensibilidad debida a cambios de temperatura y viene dada en las especificaciones de la balanza,  $\Delta T$  es la diferencia máxima que puede haber entre la temperatura del laboratorio y la temperatura a la que se hace la calibración de la balanza (20°C) y  $m_{pat,i}$  es el valor de referencia de la masa patrón. Si, por ejemplo, la temperatura del laboratorio puede tomar valores comprendidos entre 23°C y 18°C, el  $\Delta T$  sería el correspondiente al máximo intervalo entre  $T_{cal}$  i  $T_{lab}$ , es decir,  $23^\circ\text{C} - 20^\circ\text{C} = 3^\circ\text{C}$ .

### **Combinación**

Una vez que en la etapa de cuantificación se han calculado todas las fuentes de incertidumbre, éstas deben combinarse aplicando la ley de propagación de errores a la expresión propuesta en la etapa de especificación (ecuación 1). De esta forma, se obtiene una incertidumbre estándar combinada,  $u$ , asociada al peso de una muestra problema.

<b>Calibración de la balanza</b>	<b>Medida de masa</b>	<b>Deriva de la balanza</b>
↓	↓	↓
$u = \sqrt{\left[ \left( \frac{s_i^2}{n} + \frac{res^2}{3} \right) + \left( \frac{U(m_{pat,i})}{2} \right)^2 + c_i^2 \right] + \left[ s_i^2 + \frac{res^2}{3} \right] + \left[ \frac{dif_i^2}{3} + \frac{(\text{sen} \cdot \Delta T \cdot m_{pat,i})^2}{3} \right]}$		

**Figura 2.** Expresión para calcular la incertidumbre de la masa de una muestra.

La Figura 2 muestra la expresión para calcular la incertidumbre total de la masa de una muestra. Se observa que esta expresión es la suma de los tres componentes de incertidumbre identificados durante la etapa de identificación: 1) Calibración de la balanza; 2) medida de masa; y 3) deriva de la balanza. La incertidumbre de calibración está calculada asumiendo que la balanza se calibra internamente.

Se observa, a partir de la ecuación de la Figura 2, que la incertidumbre estándar asociada a la medida de una masa,  $u$ , depende del valor de la propia masa medida, a través de los diferentes términos que contienen el subíndice  $i$ . Dichos términos se han obtenido a partir de medidas sobre la masa patrón de masa  $i$ .

El último paso, consiste en calcular la incertidumbre total expandida,  $U$ . Para ello, debe multiplicarse la incertidumbre estándar por un factor de cobertura,  $k$ :

$$U = k \cdot u \quad [7]$$

Normalmente,  $k$  es igual a 2. De esta forma, hay aproximadamente un 95% de probabilidad de que el intervalo  $masa_i \pm U$  contenga la masa verdadera de la muestra problema.

Como se ha dicho anteriormente, la incertidumbre debe calcularse para cada punto donde se realiza la calibración de la balanza. Para asignar la incertidumbre de la masa de una muestra problema hay dos posibilidades: 1) asignar a la muestra problema el valor de incertidumbre del punto de calibración más próximo a la masa de la muestra problema; y 2) asignar a todas las muestras la incertidumbre mayor calculada, independientemente de la masa de la muestra problema.

## Conclusiones

En el presente artículo hemos abordado el cálculo de la incertidumbre del peso de una muestra problema. Para ello, se ha utilizado la metodología propuesta por la ISO que consiste en identificar, cuantificar y combinar cada uno de los componentes de incertidumbre. Se ha visto que hay tres componentes de incertidumbre: la incertidumbre de la calibración, la incertidumbre del proceso de pesada de la

muestra problema y la deriva de la balanza. Los dos primeros términos de incertidumbre pueden obtenerse a partir de la información obtenida en la calibración mientras que el tercer término puede obtenerse utilizando la información de las especificaciones de la balanza. La incertidumbre debe calcularse en cada uno de los puntos del campo de medida donde se ha realizado la calibración de la balanza. Una forma sencilla de asignar la incertidumbre de la masa de una muestra problema es asignándole la incertidumbre mayor calculada. En el caso de que se requieran incertidumbres menores, debe asignarse la incertidumbre del punto de calibración más próximo a la masa de la muestra problema.

## Referencias bibliográficas

Alicia Maroto, Ricard Boqué, Jordi Riu, F. Xavier Rius "Estrategias para el cálculo de la Incertidumbre" *Técnicas de Laboratorio* 270 (2002) 223-227.

Jordi Riu, Ricard Boqué, Alicia Maroto, F. Xavier Rius, "Trazabilidad en medidas físicas mediante calibración directa: calibración de una balanza" *Técnicas de Laboratorio*, 265 (2001) 732-734.

Guide to the expression of uncertainty in measurement. BIPM, IEC IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP, OIML, Ginebra, 1993. (ISBN 92-67-10188-9)

Ministerio de Industria y Energía, Sistema de Calibración Industrial (SCI), *Proceso de calibración M-002 para balanzas monoplato M-01.05*, Madrid, 1994.

Los autores agradecen todos los comentarios relacionados con los contenidos de este artículo. Pueden dirigirse, mediante mensaje electrónico, a la dirección: [quimio@quimica.urv.es](mailto:quimio@quimica.urv.es). Una versión en soporte electrónico de este artículo e información adicional puede encontrarse en <http://www.quimica.urv.es/quimio>