Simplificación del cálculo de coeficientes de sensibilidad para el método gravimétrico en calibración de volumen

Mauricio Javier Alberini
Área Metrología de INTI-Rafaela.
alberini@inti.gob.ar

1. OBJETIVO

El cálculo de los coeficientes de sensibilidad de las principales fuentes de incertidumbre del modelo matemático, para el método gravimétrico en volumen por derivadas parciales, resulta complejo si solo se utilizan planillas de cálculo. En el desarrollo de este artículo se busca exponer un método simplificado para el cálculo de estos coeficientes de sensibilidad.

2. INTRODUCCIÓN

La estimación de incertibumre es fundamental para cualquier medicion, calibración o ensayo. Pero el procedimiento para la estimación de la incertidumbre típica combinada según [1] para el método gravimétrico en volumen, guarda un cierto esfuerzo computacional para su desarrollo.

Con el fin de facilitar su cálculo este artículo pretende presentar una alternativa simple para la estimación de la incertidumbre.

3. Desarrollo

Para el cálculo de incertidumbre combinada (u_c) [1] se utiliza la siguiente ecuación:

$$\boldsymbol{u_c}^2 = \sum_{i=1}^{n} [\partial Y/\partial x_i]^2 \cdot \boldsymbol{u}^2(x_i) \quad (1)$$

Donde $\boldsymbol{u(x_i)}$ es la incertidumbre típica y $\boldsymbol{\partial Y/\partial x_i}$ los coeficientes de sensibilidad (CS). Los CS son las derivadas parciales de primer orden del modelo matemático (*Y*) en función de las variables de entrada (x_i).

Los CS describen cómo varía la estimación de salida (Y), en función de las variaciones en los valores de las estimaciones de entrada x_i. Para la conversión de la masa en volumen, se utiliza el método gravimétrico que se representa a través del siguiente modelo matemático [3]:

$$\boldsymbol{V_{20}} = \boldsymbol{M} \cdot \left(\frac{\mathbf{1}}{\rho_w - \rho_a}\right) \cdot \left(\mathbf{1} - \frac{\rho_a}{\rho_p}\right) \cdot [\mathbf{1} - \gamma \cdot (t_d - \mathbf{20})] \quad (2)$$

Donde:

$\boldsymbol{M}$: masa en g

$\boldsymbol{\rho_w}$: densidad del agua en g cm^{-3}

$\boldsymbol{\rho_a}$: densidad del aire en g cm^{-3}

$\boldsymbol{\rho_P}$: densidad de las pesas en g cm^{-3}

$\boldsymbol{\gamma}$: coeficiente de expansión cubico del dispositivo en ºC^{-1}

$\mathbf{t_d}$: temperatura del dispositivo en ºC

Asimismo, la densidad del agua según Tanaka [2] se representa a través del siguiente modelo matemático:

$$\rho_w = \left\{a_5 \cdot \left[1 - \frac{(t_w + a_1)^2 \cdot (t_w + a_2)}{a_3 \cdot (t_w + a_4)}\right] + s_0 + s_1 \cdot t_w\right\} \cdot [1 + (k_0 + k_1 \cdot t_w + k_2 \cdot t_w{}^2) \cdot (P_{atm} - p_0)] \quad (3)$$

Donde:

$\boldsymbol{t_w}$: temperatura del agua en ºC

$\boldsymbol{P_{atm}}$: presión atmosférica en hPa

$\mathbf{a_{1-5}}$; $\mathbf{s_{0-1}}$; $\mathbf{k_{0-2}}$; $\mathbf{p_0}$: constantes de la ecuación.

En cuanto a la densidad del aire [3], se representa con la siguiente ecuación:

$$\rho_a = \frac{c_1 \cdot P_{atm} + H \cdot (c_2 \cdot t_a + c_3)}{t_a + 273{,}15} \quad (4)$$

Donde:

$\boldsymbol{t_a}$: temperatura del aire en ºC

H: humedad relativa en %

$\boldsymbol{P_{atm}}$: presion atmosferica en hPa

$\boldsymbol{c_{1-3}}$: constantes del modelo matemático.

Si reemplazamos las ecuaciones de la densidad del agua (3), y la densidad del aire (4), en la ecuación del método gravimétrico (2), obtenemos el siguiente modelo matemático:

$$V_{20} = M \cdot \left(\frac{1}{\rho_{wf(t_w, P_{atm})} + C_{\rho_w} - \rho_{af(t_a, H, P_{atm})} + C_{\rho_a}}\right) \cdot \left(1 - \frac{\rho_{af(t_a, H, P_{atm})} + C_{\rho_a}}{\rho_P}\right) \cdot [1 - \gamma \cdot (t_d - 20)] \quad (5)$$

Este modelo presenta las siguientes variables de entrada:

$\boldsymbol{M}$: masa en g
$\boldsymbol{t_w}$: temperatura del agua en ºC
$\boldsymbol{P_{atm}}$: presión atmosférica en hPa
$\boldsymbol{t_a}$: temperatura del aire en ºC
H: humedad relativa en %
$\boldsymbol{\rho_P}$: densidad de las pesas en g cm^{-3}
$\boldsymbol{\gamma}$: coeficiente de expansión cubico del dispositivo en ºC^{-1}
$\boldsymbol{t_d}$: temperatura del dispositivo en ºC
$\boldsymbol{C_{\rho_w}}$: corrección con valor cero, para considerar la incertidumbre del modelo matemático de la densidad del agua en g cm^{-3} .

C_{ρ_a}: corrección con valor cero, para considerar la incertidumbre del modelo matemático de la densidad del aire en g cm^{-3} .

Es importante destacar que los CS son las derivadas parciales de cada una de las variables de entradas anteriormente descriptas del modelo matemático (5), el cálculo de los CS.

4. METODOLOGÍA

Para el cálculo de los CS se consideraron las siguientes variables de entrada como constantes:

$\boldsymbol{\rho_P}$: densidad de las pesas: 8 g cm^{-3}
$\boldsymbol{M}$: masa: se usaron tres valores: 0,001 g ; 1 g ; 2 000 g
$\boldsymbol{\gamma}$: coeficiente expansión cubico del dispositivo: se usaron dos coeficientes: $2,4\cdot10^{-4}$ ºC^{-1} para plástico PP, y $1\cdot10^{-5}$ ºC^{-1} para vidrio.
Para el resto de las variables se consideraron las siguientes variaciones:

$\boldsymbol{t_w}$, $\boldsymbol{t_a}$, $\boldsymbol{t_d}$: variación entre 15 ºC y 30 ºC .
H: variación entre 25 % y 95 % .
$\boldsymbol{P_{atm}}$: variación entre 900 hPa y 1 030 hPa .

Con el software R Project i386 3.3.2 [4], se generaron $3\cdot10^6$ valores aleatorios con distribución rectangular, comprendidos en el rango de variación de cada variable antes mencionada. Para el desarrollo del proceso de simulación se siguieron los alineamientos de [5].

Luego se determinó el valor de las siguientes derivadas parciales:

$\frac{\partial V_{20}}{\partial M}; \frac{\partial V_{20}}{\partial t_w}; \frac{\partial V_{20}}{\partial t_a}; \frac{\partial V_{20}}{\partial t_d}; \frac{\partial V_{20}}{\partial H}; \frac{\partial V_{20}}{\partial P_{atm}}; \frac{\partial V_{20}}{\partial C_{\rho_w}}; \frac{\partial V_{20}}{\partial C_{\rho_a}}; \frac{\partial V_{20}}{\partial \rho_p}$.

5. RESULTADOS

El tiempo de procesamiento fue aproximadamente de 600 segundos y para cada CS se calculó el mínimo, el máximo y el promedio. En la Tabla 1 se muestran los valores promedio y el rango (máximo – mínimo) de los CS para plástico PP y en la Tabla 2 los CS para vidrio.

Tabla 1. CS para $\gamma = 2,4\cdot10^{-4}$ ºC^{-1} (plástico PP)

	M	Promedio	Rango
$\partial V_{20}/\partial M$ [cm^3 / g]	0,001 g	1,003	0,007
	1 g	1,003	0,007
	2 000 g	1,003	0,007
$\partial V_{20}/\partial t_w$ [cm^3 / ºC]	0,001 g	$2,3\cdot10^{-7}$	$1,5\cdot10^{-7}$
	1 g	$2,3\cdot10^{-4}$	$1,5\cdot10^{-4}$
	2 000 g	$4,6\cdot10^{-1}$	$3,1\cdot10^{-1}$
$\partial V_{20}/\partial t_a$ [cm^3 / ºC]	0,001 g	$-3,8\cdot10^{-9}$	$1,3\cdot10^{-9}$
	1 g	$-3,8\cdot10^{-6}$	$1,3\cdot10^{-6}$
	2 000 g	$-7,7\cdot10^{-3}$	$2,6\cdot10^{-3}$
$\partial V_{20}/\partial t_d$ [cm^3/ºC]	0,001 g	$-2,4\cdot10^{-7}$	$8,8\cdot10^{-10}$
	1 g	$-2,4\cdot10^{-4}$	$8,8\cdot10^{-7}$
	2 000 g	$-4,8\cdot10^{-1}$	$1,8\cdot10^{-3}$
$\partial V_{20}/\partial H$ [cm^3/%]	0,001 g	$-1,1\cdot10^{-10}$	$1,1\cdot10^{-10}$
	1 g	$-1,1\cdot10^{-7}$	$1,1\cdot10^{-7}$
	2 000 g	$-2,1\cdot10^{-4}$	$2,2\cdot10^{-4}$
$\partial V_{20}/\partial P_{atm}$ [cm^3/hPa]	0,001 g	$9,9\cdot10^{-10}$	$6,6\cdot10^{-11}$
	1 g	$9,9\cdot10^{-7}$	$6,6\cdot10^{-8}$
	2 000 g	$2,0\cdot10^{-3}$	$1,3\cdot10^{-4}$
$\partial V_{20}/\partial C\rho_P$ [cm^6/g]	0,001 g	$1,8\cdot10^{-8}$	$3,6\cdot10^{-9}$
	1 g	$1,8\cdot10^{-5}$	$3,6\cdot10^{-6}$
	2 000 g	$3,5\cdot10^{-2}$	$7,3\cdot10^{-3}$
$\partial V_{20}/\partial C\rho_w$ [cm^6/g]	0,001 g	$-1,0\cdot10^{-3}$	$1,1\cdot10^{-5}$
	1 g	-1,0	$1,1\cdot10^{-2}$
	2 000 g	$-2.0\cdot10^{3}$	$2,2\cdot10^{1}$
$\partial V_{20}/\partial C\rho_a$ [cm^6/g]	0,001 g	$8,8\cdot10^{-4}$	$1,0\cdot10^{-5}$
	1 g	$8,8\cdot10^{-1}$	$1,0\cdot10^{-2}$
	2 000 g	$1,8\cdot10^{3}$	$2,0\cdot10^{1}$

Tabla 2. CS para $\gamma = 1\ 10^{-5}$ ºC^{-1} (vidrio)

	M	Promedio	Rango
$\partial V_{20}/\partial M$ [cm^3 / g]	0,001 g	1,003	0,004
	1 g	1,003	0,004
	2 000 g	1,003	0,004
$\partial V_{20}/\partial t_w$ [cm^3 / ºC]	0,001 g	$2,3\cdot10^{-7}$	$1,5\cdot10^{-7}$
	1 g	$2,3\cdot10^{-4}$	$1,5\cdot10^{-4}$
	2 000 g	$4,6\cdot10^{-1}$	$3,1\cdot10^{-1}$
$\partial V_{20}/\partial t_a$ [cm^3 / ºC]	0,001 g	$-3,8\cdot10^{-9}$	$1,3\cdot10^{-9}$
	1 g	$-3,8\cdot10^{-6}$	$1,3\cdot10^{-6}$
	2 000 g	$-7,7\cdot10^{-3}$	$2,6\cdot10^{-3}$
$\partial V_{20}/\partial t_d$ [cm^3/ºC]	0,001 g	$-1,0\cdot10^{-8}$	$3,7\cdot10^{-11}$
	1 g	$-1,0\cdot10^{-5}$	$3,7\cdot10^{-8}$
	2 000 g	$-2,0\cdot10^{-2}$	$7,3\cdot10^{-5}$
$\partial V_{20}/\partial H$ [cm^3/%]	0,001 g	$-1,1\cdot10^{-10}$	$1,1\cdot10^{-10}$
	1 g	$-1,1\cdot10^{-7}$	$1,1\cdot10^{-7}$
	2 000 g	$-2,1\cdot10^{-4}$	$2,2\cdot10^{-4}$
$\partial V_{20}/\partial P_{atm}$ [cm^3/hPa]	0,001 g	$9,9\cdot10^{-10}$	$6,3\cdot10^{-11}$
	1 g	$9,9\cdot10^{-7}$	$6,3\cdot10^{-8}$
	2 000 g	$2,0\cdot10^{-3}$	$1,3\cdot10^{-4}$
$\partial V_{20}/\partial C\rho_P$ [cm^6/g]	0,001 g	$1,8\cdot10^{-8}$	$3,6\cdot10^{-9}$
	1 g	$1,8\cdot10^{-5}$	$3,6\cdot10^{-6}$
	2 000 g	$3,5\cdot10^{-2}$	$7,2\cdot10^{-3}$
$\partial V_{20}/\partial C\rho_w$ [cm^6/g]	0,001 g	$-1,0\cdot10^{-3}$	$7,5\cdot10^{-6}$
	1 g	-1,0	$7,5\cdot10^{-3}$
	2 000 g	$-2.0\cdot10^{3}$	$1,5\cdot10^{1}$
$\partial V_{20}/\partial C\rho_a$ [cm^6/g]	0,001 g	$8,8\cdot10^{-4}$	$7,0\cdot10^{-6}$
	1 g	$8,8\cdot10^{-1}$	$7,0\cdot10^{-3}$
	2 000 g	$1,8\cdot10^{3}$	$1,4\cdot10^{1}$

Para poder simplificar la expresión de los CS se estableció la relación CS / Volumen, salvo para caso del CS de masa.

La Tabla 3 muestra los valores máximos en valor absoluto de cada CS convenientemente redondeados.

Los valores de CS calculados con los dos coeficientes de expansión térmica (plástico y vidrio) dieron similares en casi todos los casos excepto para el CS de t_d, por tal motivo se muestran dos valores de t_d en la tabla.

Tabla 3. Coeficiente de sensibilidad.

Fuente	**Coeficiente de Sensibilidad**
M	1,007 [cm^3 / g]
t_w	$3{\cdot}10^{-4}$ [(cm^3 / ºC) / cm^3] · **Vol** [cm^3]
t_a	$5{\cdot}10^{-6}$ [(cm^3 / ºC) / cm^3] · **Vol** [cm^3]
$t_{d\ (Vidrio)}$	$1{\cdot}10^{-5}$ [(cm^3 / ºC) / cm^3] · **Vol** [cm^3]
$t_{d\ (Plástico)}$	$2{,}4{\cdot}10^{-4}$ [(cm^3 / ºC) / cm^3] · **Vol** [cm^3]
H	$2{\cdot}10^{-7}$ [(cm^3 / %) / cm^3] · **Vol** [cm^3]
P_{atm}	$1{\cdot}10^{-6}$ [(cm^3 / hPa) / cm^3] · **Vol** [cm^3]
ρ_p	$2{\cdot}10^{-5}$ [(cm^6 / g) / cm^3] · **Vol** [cm^3]
$C_{\rho w}$	1 [(cm^6 / g) / cm^3] · **Vol** [cm^3]
$C_{\rho a}$	1 [(cm^6 / g) / cm^3] · **Vol** [cm^3]

Ejemplo:

En la Tabla 4 se muestra el cálculo de incertidumbre combinada (u_c) para un volumen de 5 cm^3 con un coeficiente de expansión para $\gamma = 2{,}4{\cdot}10^{-4}$ ºC^{-1} (plástico PP).

Tabla 4. u_c con CS simplificados.

	u(x$_i$)	**CS**	**$u_i(V_{20})$ / cm^3**
M	0,000 1 g	1,007 cm^3/g	$1{,}0{\cdot}10^{-4}$
t_w	0,03 ºC	$1{,}5{\cdot}10^{-3}$ cm^3/ºC	$4{,}5{\cdot}10^{-5}$
t_a	0,10 ºC	$2{,}5{\cdot}10^{-5}$ cm^3/ºC	$2{,}5{\cdot}10^{-6}$
t_d	0,03 ºC	$1{,}2{\cdot}10^{-3}$ cm^3/ºC	$3{,}6{\cdot}10^{-5}$
H	3 %	$1{,}0{\cdot}10^{-6}$ cm^3/%	$3{,}0{\cdot}10^{-6}$
P_{atm}	0,5 hPa	$5{\cdot}10^{-6}$ cm^3/hPa	$2{,}5{\cdot}10^{-6}$
ρ_p	0,07 g/cm^3	$1{\cdot}10^{-4}$ cm^6/g	$7{,}0{\cdot}10^{-6}$
C_{ρ_w}	$4{,}2{\cdot}10^{-7}$ g/cm^3	5,0 cm^6/g	$2{,}1{\cdot}10^{-6}$
C_{ρ_a}	$2{,}4{\cdot}10^{-7}$ g/cm^3	5,0 cm^6/g	$1{,}2{\cdot}10^{-6}$
$u_c = 1{,}2{\cdot}10^{-4}$ cm^3			

En la Tabla 5 se muestra el cálculo de incertidumbre combinada (u_c), calculando los CS en función de las derivadas parciales de cada variable respecto de (5).

Donde:
$\boldsymbol{M}$= 5 g ; $\boldsymbol{t_w}$= 20,5 ºC; $\boldsymbol{t_a}$= 21,0 ºC ; $\boldsymbol{t_d}$= 20,5 ºC ; $\boldsymbol{P_{atm}}$= 1 010 hPa ; **H**= 50 % ; $\boldsymbol{\rho_P}$= 8 g cm^{-3}

Tabla 5. u_c con derivadas parciales.

	u(x$_i$)	**CS**	**$u_i(V_{20})$ / cm^3**
M	0,000 1 g	1,003 cm^3/g	$1{,}0{\cdot}10^{-4}$
t_w	0,03 ºC	$1{,}1{\cdot}10^{-3}$ cm^3/ºC	$3{,}2{\cdot}10^{-5}$
t_a	0,10 ºC	$-2{,}0{\cdot}10^{-5}$ cm^3/ºC	$-1{,}8{\cdot}10^{-6}$
t_d	0,03 ºC	$-1{,}2{\cdot}10^{-3}$ cm^3/ºC	$-3{,}6{\cdot}10^{-5}$
H	3 %	$-4{,}8{\cdot}10^{-7}$ cm^3/%	$-1{,}5{\cdot}10^{-6}$
P_{atm}	0,5 hPa	$5{,}0{\cdot}10^{-6}$ cm^3/hPa	$2{,}5{\cdot}10^{-6}$
ρ_p	0,07 g/cm^3	$9{,}3{\cdot}10^{-5}$ cm^6/g	$6{,}5{\cdot}10^{-6}$
C_{ρ_w}	$4{,}2{\cdot}10^{-7}$ g/cm^3	-5,03 cm^6/g	$-2{,}1{\cdot}10^{-6}$
C_{ρ_a}	$2{,}4{\cdot}10^{-7}$ g/cm^3	4,40 cm^6/g	$1{,}1{\cdot}10^{-6}$
$u_c = 1{,}1{\cdot}10^{-4}$ cm^3			

6. CONCLUSIONES

La utilización de los valores de la Tabla 3 facilita el cálculo de los CS, sin la necesidad de desarrollar derivadas parciales. Esto simplifica la estimación de la incertidumbre típica combinada si se utilizan planillas de cálculo.

Por otro lado, la diferencia entre usar los CS simplificados y los CS calculados por derivadas parciales es despreciable.

7. REFERENCIAS

[1] JCGM, "Evaluation of measurement data - Guide to expression of uncertainty in measurement," JCGM 100, 2008.

[2] M. Tanaka, G. Girard, R. Davis, A. Peuto and N. Bignell, Recommended table for the density of water between 0 °C and 40 °C based on recent experimental reports, Metrología, Vol. 38, 2001, 301-309.

[3] ISO, "Determination of uncertainty for volume measurements made using the gravimetric method", ISO/TR 20461, 2000.

[4] JCGM, "Evaluation of measurement data - Supplement 1 to the Guide to the expression of uncertainty in measurement" - Propagation of distributions using a Monte Carlo method.

[5] The R Project for Statistical Computing, https://www.r-project.org/