
ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE USADA EN CERTIFICACIÓN DEL MATERIAL DE REFERENCIA CERTIFICADO DE ÓXIDO DE HOLMIO POR METODO GUM, METODO DE KRAGTEN Y METODO DE MONTE CARLO.

Andrés Castillo¹ Juliana Serna²
Subdirección de Química y Biología; Instituto Nacional de Metrología
Av. Carrera 50 No 26 - 55 Int. 2; Bogotá, D.C Colombia
2542222 – acastillo@inm.gov.co¹, jserna@inm.gov.co²

RESUMEN

La Subdirección de Metrología Química y Biología del Instituto Nacional de Metrología de Colombia (INM) ha desarrollado un material de referencia certificado (MRC) (1) de óxido de holmio utilizado para la verificación y/o calibración de espectrofotómetros UV-Vis, debido a que posee 14 bandas bien definidas y estrechas a lo largo de las regiones ultravioleta y visible. Los institutos nacionales de metrología del mundo han estudiado y producido este material de referencia, como herramienta para el aseguramiento metrológico de las mediciones realizadas por los laboratorios que utilizan la técnica de espectrofotometría UV-Vis (2). Inicialmente para la certificación del MRC de óxido de holmio, se usó el método clásico descrito en la Guía para la Evaluación de datos de medición - Guía para la expresión de la incertidumbre de medida (GUM) (3). En este trabajo se realiza el desarrollo y la comparación entre el método clásico GUM, el método de Kragten (4) y el método de Monte Carlo. (5)

PALABRAS CLAVES

Material de referencia certificado, estimación de Incertidumbre de medición.

1. INTRODUCCIÓN

Para lograr resultados de medición comparables y aseguramiento de la calidad en diversos procesos de producción, se debe establecer una adecuada trazabilidad metrológica (6.). Para esto, los espectrofotómetros UV-Vis utilizan patrones como el óxido de holmio, para su verificación o calibración ya que poseen 14 bandas bien definidas y estrechas a lo largo de las regiones ultravioleta y visible. El INM produce este MRC, bajo lineamientos de la norma ISO-IEC 17034-2016 y se realizan sus correspondientes estudios, asignación de valor y su estimación de la incertidumbre.

Un enfoque inicial bajo la guía Guía para la Evaluación de datos de medición - Guía para la expresión de la incertidumbre de medida (GUM) (3) orienta el proceso de estimación de la incertidumbre el cual ya se desarrolló para la certificación de este MRC de óxido de holmio en el INM.

Los datos obtenidos en el enfoque inicial derivado de la guía ISO-GUM sirven de insumo para la aplicación del método de Kragten (4) y el método de Monte Carlo. (5). Para la estimación de incertidumbre. El método de Kragten fue desarrollado inicialmente en 1994 como un método universal para la estimación de la incertidumbre, aplicable a trabajo de cálculos en escritorio, como también para cálculos bajo software tipo hoja de cálculo. Se adapta muy bien para cualquier tipo de magnitud y tiene la ventaja de no

tener la necesidad de usar derivadas parciales para el cálculo de los coeficientes de sensibilidad.

También se aplicara el método de Monte Carlo para la estimación de la incertidumbre con ayuda del desarrollo de la simulación usando el software R Studio que permite usar el método de Monte Carlo que ya es ampliamente usado desde los años 50 en otros áreas económicas y financieras para predecir comportamientos de mercados y acciones.

2. EXPERIMENTAL

La estimación de la incertidumbre se realizó de acuerdo con lo establecido en procedimientos internos del Instituto Nacional de Metrología basados en los lineamientos dados en la guía para la estimación de la incertidumbre GUM (3). A continuación se muestran los pasos desarrollados para esta estimación

i. El mensurando para la certificación del óxido de holmio, es longitud de onda expresada en nanómetro (nm).

ii. El modelo matemático define la certificación del óxido de holmio se presenta a continuación:

$$\text{Valor certificado} = \text{Valor}_{\text{Medido}} + A + B + C + D \quad (1)$$

Donde A, B, C y D tienen un valor de 0 y su aporte a la incertidumbre es debido a la medición instrumental.

iii. Las fuentes de incertidumbre asociadas a la certificación de la solución de holmio se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1. Fuentes de incertidumbre para la certificación del óxido de holmio

Mensurando	Fuentes de Incertidumbre
Longitud de onda	Aporte instrumental (A)
	Repetibilidad (R)
	Resolución (B)
	Homogeneidad (C)
	Estabilidad (D)

iv. La incertidumbre estándar para cada fuente se estima según las ecuaciones presentadas en la Tabla 2 y 3.

Tabla 2. Fuentes de incertidumbre para la certificación del óxido de holmio

Fuente de incertidumbre	Tipo de evaluación	Función de densidad de probabilidad
Instrumento de medición	Tipo B	Normal
Resolución	Tipo B	Rectangular
Repetibilidad	Tipo A	Normal
Homogeneidad	Tipo A	Rectangular
Estabilidad a corto/largo plazo	Tipo A	Normal

Tabla 3. Fuentes de incertidumbre para la certificación del óxido de holmio (Ecuaciones)

Fuente de incertidumbre	Ecuación
Instrumento de medición	$u_{(A)} = \frac{U_P}{k} \quad (2)$
Resolución	$u_{(B)} = \frac{\text{Resolución}}{\sqrt{12}} \quad (3)$
Repetibilidad	$u_{(R)} = \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (4)$
Homogeneidad	$u_{(C)} = \frac{MS_{entre} - MS_{dentro}}{n} \quad (5)$
Estabilidad a corto/largo plazo	$u_{(D)} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Y_i - b_0 - b_1 X_i)^2}{n-2}} \quad (6)$

v. Los coeficientes de sensibilidad se obtienen derivando el modelo matemático en función de cada

una de las variables asociadas. Para esto se emplea la siguiente ecuación general:

$$\frac{\Delta_{error}}{\Delta_{variable}} = \frac{\partial_{valor}}{\partial_{variable}} \quad (7)$$

De acuerdo con el modelo matemático, los coeficientes de sensibilidad serán igual a 1.

vi. La expresión para estimar la incertidumbre combinada del mensurando, consisten en una suma de cuadrados de los términos que representan las variaciones de cada estimación de entrada, como se presenta a continuación:

$$u_{c,\lambda} = \sqrt{u_{(R)}^2 + u_{(B)}^2 + u_{(A)}^2 + u_{(B)}^2 + u_{(D)}^2} \quad (8)$$

Para realizar la comparacion se toman los datos de la tabla 4.

Tabla 4. Fuentes de incertidumbre para la certificación del óxido de holmio

Promedio medición (nm)	241.1552
u repetibilidad (nm)	0.001162
u resolución (nm)	0.005774
u instrumental (nm)	0.013019
u homogeneidad (nm)	0.014
u estabilidad (nm)	0.022122

Aplicando la ecuacion 8 con los valores de la tabla 3 se tiene como resultado:

$$u_{c,\lambda} = 0.026335 \text{ nm}$$

Aplicando el metodo de Monte Carlo utilizando R Studio tenemos los siguientes resultados mostrados en la figura 1:

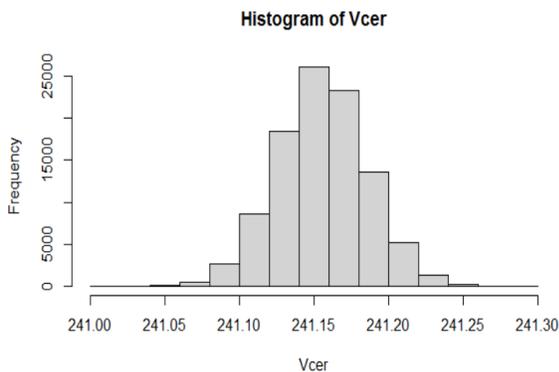


Fig. 2. Histograma realizado con el Script de R para metodo de Monte Carlo

Para metodo de Monte Carlo se tienen como resultado una incertidumbre de 0.029873 nm

```
> #Monte Carlo Valor Certificado
>
> #numero de iteraciones N
> N=100000
>
> VM=c(rnorm(N,mean=241.1552, sd=0.001162373))
> Ains=c(rnorm(N,mean=0, sd=0.013018576))
> Res=mbalon=c(runif(N,0-(1.7*0.005773503),0+(1.7*0.005773503)))
> Hom=c(rnorm(N,mean=0, sd=0.014))
> Est=c(rnorm(N,mean=0, sd=0.022121806))
>
> Vcer=VM+Ains+Res+Hom+Est
>
> hist(vcer)
>
> promedio=mean(vcer)
> promedio
[1] 241.1551
>
> #mediana=median(vcer)
> #mediana
>
> u=sd(vcer)
> u
[1] 0.02987376
> |
```

Fig. 1. Script de R para metodo de Monte Carlo

Para generar la simulacion de Monte Carlo con el script de R, se crea una variable N que define el numero de iteraciones a realizar, luego se crean variables de tipo vector los cuales almacenan los numeros aleatorios creados para cada variable de entrada, segun las distribuciones previamente definidas. Una vez creados los N numeros aleatorios de las variables de entrada, se calcula el mensurando en este caso el Valor Certificado N veces y se almacena en otro vector. Con este vector de salida se calcula el promedio, la mediana y la desviacion estandar, a su vez se hace un histograma para visualizar el tipo de funcion de distribucion de probabilidad de salida. Figura 2

Aplicando la aproximacion de Kragten a los datos de la tabla 3 se tienen los resultados mostrados en la figura 3.

El metodo de Kragten inicia creando una hoja de calculo colocando en la primera columna las variables de entrada y perpendicular en la primera fila las correspondientes incertidumbres como en la figura 3.

		Incertidumbres típicas				
		U Valor Medido	u (A)	u (B)	u (C)	u (D)
Variables de entrada		0.00116	0.01302	0.00577	0.014	0.02212
Medicion Promedio	241.155					
Instrumento (A)	0.000					
Resolución (B)	0.000					
Homogen. (C)	0.000					
Estabilidad (D)	0.000					

Fig. 3. Planteamiento inicial del metodo de Kragten

Luego se llena la diagonal con los valores de la suma de la variable de entrada con su correspondiente incertidumbre como se muestra en la figura 4.

	C	D	E	F	G	H	I
10	Variables de entrada		0.00116	0.01302	0.00577	0.014	0.02212
11	Medición Promedio	241.155	=D11+E10				
12	Instrumento (A)	0.000		0.01302			
13	Resolución (B)	0.000			0.00577		
14	Homogen. (C)	0.000				0.014	
15	Estabilidad (D)	0.000					0.02212

Fig. 4. Construcción de la diagonal para el método de Kragten.

El resto de campos de cada fila se llena con el valor correspondiente a la variable de entrada como en la figura 5.

Variables de entrada	0.00116	0.01302	0.00577	0.014	0.02212
Medición Promedio	241.155	241.156	241.155	241.155	241.155
Instrumento (A)	0.000	0.000	0.01302	0.000	0.000
Resolución (B)	0.000	0.000	0.000	0.00577	0.000
Homogen. (C)	0.000	0.000	0.000	0.014	0.000
Estabilidad (D)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.02212

Fig. 5. Tabla inicial para el método de Kragten

Se realiza el cálculo planteado para el valor certificado en la ecuación 1. Y se aplica esta formulación para todas las columnas de la tabla. Figura 6.

		Incertidumbres típicas				
		U Valor Medido	u (A)	u (B)	u (C)	u (D)
Variables de entrada		0.00116	0.01302	0.00577	0.014	0.02212
Medición Promedio	241.155	241.156	241.155	241.155	241.155	241.155
Instrumento (A)	0.000	0.000	0.01302	0.000	0.000	0.000
Resolución (B)	0.000	0.000	0.000	0.00577	0.000	0.000
Homogen. (C)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.014	0.000
Estabilidad (D)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.02212
Calculo	241.155	241.156	241.168	241.161	241.169	241.177

Fig. 6. Calculo del valor certificado aplicado a cada columna.

A cada valor resultante se le resta el resultado del cálculo de la primera columna, esta fila se denomina Delta. Figura 7.

		Incertidumbres típicas				
		U Valor Medido	u (A)	u (B)	u (C)	u (D)
Variables de entrada		0.00116	0.01302	0.00577	0.014	0.02212
Medición Promedio	241.155	241.156	241.155	241.155	241.155	241.155
Instrumento (A)	0.000	0.000	0.01302	0.000	0.000	0.000
Resolución (B)	0.000	0.000	0.000	0.00577	0.000	0.000
Homogen. (C)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.014	0.000
Estabilidad (D)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.02212
Calculo	241.155	241.156	241.168	241.161	241.169	241.177
	241.155	241.155	241.155	241.155	241.155	241.155
Delta	0.000	0.001	0.013	0.006	0.014	0.022

Fig. 7. Calculo del valor Delta para cada columna

Por ultimo estos valores Delta se les aplica la ecuación 8 y se tiene el valor de la incertidumbre por el método de Kragten, $u_{c,\lambda} = 0.029825 \text{ nm}$, Figura 8:

		Incertidumbres típicas				
		U Valor Medido	u (A)	u (B)	u (C)	u (D)
Variables de entrada		0.00116	0.01302	0.00577	0.014	0.02212
Medición Promedio	241.155	241.156	241.155	241.155	241.155	241.155
Instrumento (A)	0.000	0.000	0.01302	0.000	0.000	0.000
Resolución (B)	0.000	0.000	0.000	0.00577	0.000	0.000
Homogen. (C)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.014	0.000
Estabilidad (D)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.02212
Calculo	241.155	241.156	241.168	241.161	241.169	241.177
	241.155	241.155	241.155	241.155	241.155	241.155
Delta	0.000	0.001	0.013	0.006	0.014	0.022
Suma cuadrados		0.0009				
Raiz		0.0298	nm			

Fig. 8. Estimación final de la incertidumbre por método de Kragten.

3. ANALISIS DE RESULTADOS

Aplicando los 3 métodos para la estimación de la incertidumbre se tienen los siguientes resultados resumidos en la tabla 5:

Tabla 4. Comparación de resultados

Método de estimación de la incertidumbre	Incertidumbre para el valor certificado en nanómetros (nm)
Método clásico GUM	0.026335
Método de Kragten.	0.029825
Método de Monte Carlo*	0.029873

* Se utilizan 100.000 iteraciones

Se observa que utilizando las 3 aproximaciones se tienen resultados aproximados. Se tiene una diferencia en la tercera cifra entre el metodo clasico GUM y el metodo de Kragten y la simulacion de Monte Carlo.

Los Calculos realizados en R Studio se someten a prueba utilizando la maquina de incertidumbre del Nist (7) resultados mostrados en la figura 9

En la Figura 9. Se observan los resultados de la Aplicación de Metodo de Monte Carlo para la estimacion de la incertidumbre en la certificacion del material de referencia de oxido de holmio en la Uncertainty Machine del National Institute of Standards and Technology (NIST). En la figura 10. se observa la funcion de densidad de probabilidad de salida de la simulacion.

```

===== RESULTS =====
Monte Carlo Method

Summary statistics for sample of size 1000000

ave      = 241.155
sd       = 0.0298
median   = 241.155
mad      = 0.03

Coverage intervals

99% ( 241.078, 241.232)    k = 2.6
95% ( 241.097, 241.214)    k = 2
90% ( 241.106, 241.204)    k = 1.6
68% ( 241.125, 241.185)    k = 1

ANOVA (% Contributions)

          w/out Residual w/ Residual
VM          0.14         0.14
In          19.13        19.13
Res         3.80         3.80
Hom         21.92        21.92
Est         55.01        55.01
Residual    NA          0.00

-----
Gauss's Formula (GUM's Linear Approximation)

      y = 241.155
      u(y) = 0.0298

          SensitivityCoeffs Percent.u2
VM          1          0.15
In          1         19.00
Res         1          3.70
Hom         1         22.00
Est         1         55.00
Correlations NA          0.00
=====

```

Fig. 3. Resultados en la Maquina virtual del NIST.

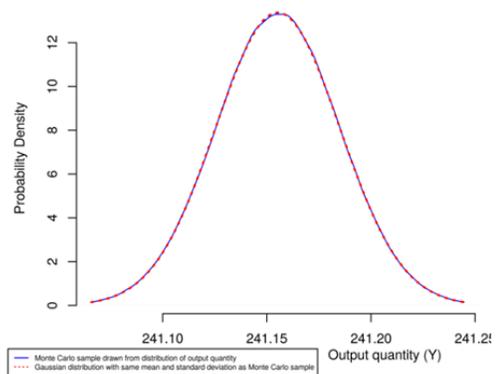


Fig. 10. Distribucion resultante en simulacion de la maquina virtual del NIST.

4. Conclusiones

Los resultados aproximados de la estimacion de la incertidumbre aplicando los tres metodos son consistentes, esto muestra una correcta aplicacion de la metodologia de la GUM para la certificacion del material de referencia de oxido de holmio.

Los resultados aproximados de los 3 metodos, GUM, metodo de Kragten y metodo de Monte Carlo corroboran la aproximacion lineal de la metodologia GUM, la simulacion grafica que brinda la maquina virtual del NIST muestra que la distribucion de salida del modelo matematico es efectivamente una distribucion normal.

La aplicacion del metodo de Monte Carlo en el software R y en la Maquina Virtual del NIST proporcionan resultados equivalentes lo que a su vez valida la aplicacion desarrollada en lenguaje R. para el Metodo de Monte Carlo planteado.

5. Referencias

1. International Organization of Standardization (ISO), ISO 17034:2016(es) Requisitos generales para la competencia de los productores de materiales de referencia, ISO, 2016
2. Informe de recertificación del Material de Referencia Certificado: Solución de Óxido de Holmio INM-004-1, Grupo de Metrología en Análisis Químico de Materiales, Bogotá, 2021-10-06
3. Bureau International des Poids et Mesures (2008) Evaluation of measurement data—guide to the expression of uncertainty in measurement, JCGM 100

4. J. Kragten, Calculating estándar deviations and confidence intervals with a universally applicable spreadsheet technique, *Analyst*, Vol. 119, October 1994

5. Bureau International des Poids et Mesures (2008) Evaluation of measurement data—guide to the expression of uncertainty in measurement, Supplement 1 – Propagation of distributions using a Monte Carlo method JCGM 100:2008

6. Bureau International des Poids et Mesures (2008) International vocabulary of metrology -basic and general concepts and associated terms (VIM). JCGM 200

7. T. Lafarge, A. Possolo, NIST Uncertainty Machine — User's Manual Statistical Engineering Division Information Technology Laboratory National Institute of Standards and Technology Gaithersburg, Maryland, USA November 26, 2020.