



Universidad de San Carlos de Guatemala
Facultad de Ingeniería
Escuela de Estudios de Postgrado
Maestría en Estadística Aplicada

**UTILIZACIÓN DEL MÉTODO DE COMPARACIÓN DE MEDIAS DE TRES MODELOS
MATEMÁTICOS EN LA DETERMINACIÓN DEL VOLUMEN POR EL MÉTODO
VOLUMÉTRICO USADOS EN LA CALIBRACIÓN DE RECIPIENTES DE VOLUMEN**

Ing. Darwin Estuardo Jocholá Magzul

Asesorado por el Mtro. Edwin Adalberto Bracamonte Orozco

Guatemala, junio de 2022

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA



FACULTAD DE INGENIERÍA

**UTILIZACIÓN DEL MÉTODO DE COMPARACIÓN DE MEDIAS DE TRES MODELOS
MATEMÁTICOS EN LA DETERMINACIÓN DEL VOLUMEN POR EL MÉTODO
VOLUMÉTRICO USADOS EN LA CALIBRACIÓN DE RECIPIENTES DE VOLUMEN**

TRABAJO DE GRADUACIÓN

PRESENTADO A LA JUNTA DIRECTIVA DE LA
FACULTAD DE INGENIERÍA
POR

ING. DARWIN ESTUARDO JOCHOLÁ MAGZUL

ASESORADO POR EL MTRO. EDWIN ADALBERTO BRACAMONTE OROZCO

AL CONFERÍRSELE EL TÍTULO DE

MAESTRO EN ESTADÍSTICA APLICADA

GUATEMALA, JUNIO DE 2022

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
FACULTAD DE INGENIERÍA



NÓMINA DE JUNTA DIRECTIVA

DECANA	Inga. Aurelia Anabela Cordova Estrada
VOCAL I	Ing. José Francisco Gómez Rivera
VOCAL II	Ing. Mario Renato Escobedo Martínez
VOCAL III	Ing. José Milton de León Bran
VOCAL IV	Br. Kevin Vladimir Cruz Lorente
VOCAL V	Br. Fernando José Paz González
SECRETARIO	Ing. Hugo Humberto Rivera Pérez

TRIBUNAL QUE PRACTICÓ EL EXAMEN GENERAL PRIVADO

DECANA	Inga. Aurelia Anabela Cordova Estrada
DIRECTOR	Mtro. Ing. Edgar Darío Alvarez Cotí
EXAMINADOR	Mtro. Ing. Edwin Adalberto Bracamonte Orozco
EXAMINADOR	Mtro. Ing. William Eduardo Fagiani Cruz
SECRETARIO	Ing. Hugo Humberto Rivera Pérez

HONORABLE TRIBUNAL EXAMINADOR

En cumplimiento con los preceptos que establece la ley de la Universidad de San Carlos de Guatemala, presento a su consideración mi trabajo de graduación titulado:

**UTILIZACIÓN DEL MÉTODO DE COMPARACIÓN DE MEDIAS DE TRES MODELOS
MATEMÁTICOS EN LA DETERMINACIÓN DEL VOLUMEN POR EL MÉTODO
VOLUMÉTRICO USADOS EN LA CALIBRACIÓN DE RECIPIENTES DE VOLUMEN**

Tema que me fuera asignado por la Dirección de la Escuela de Estudios de Postgrado, con fecha 4 de mayo de 2019.

Ing. Darwin Estuardo Jocholá Magzul

Decanato
Facultad de Ingeniería
24189101- 24189102
secretariadecanato@ingenieria.usac.edu.gt

LNG.DECANATO.OI.495.2022

La Decana de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de San Carlos de Guatemala, luego de conocer la aprobación por parte del Director de la Escuela de Estudios de Posgrado, al Trabajo de Graduación titulado: **UTILIZACIÓN DEL MÉTODO DE COMPARACIÓN DE MEDIAS DE TRES MODELOS MATEMÁTICOS EN LA DETERMINACIÓN DEL VOLUMEN POR EL MÉTODO VOLUMÉTRICO USADOS EN LA CALIBRACIÓN DE RECIPIENTES DE VOLUMEN**, presentado por: **Darwin Estuardo Jocholá Magzul**, que pertenece al programa de Maestría en artes en Estadística aplicada después de haber culminado las revisiones previas bajo la responsabilidad de las instancias correspondientes, autoriza la impresión del mismo.

IMPRÍMASE:


Inga. Aurelia Anabela Cordova Estrada
Decana



Guatemala, julio de 2022

AACE/gaoc



Guatemala, julio de 2022

LNG.EEP.OI.495.2022

En mi calidad de Director de la Escuela de Estudios de Postgrado de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de San Carlos de Guatemala, luego de conocer el dictamen del asesor, verificar la aprobación del Coordinador de Maestría y la aprobación del Área de Lingüística al trabajo de graduación titulado:

“UTILIZACIÓN DEL MÉTODO DE COMPARACIÓN DE MEDIAS DE TRES MODELOS MATEMÁTICOS EN LA DETERMINACIÓN DEL VOLUMEN POR EL MÉTODO VOLUMÉTRICO USADOS EN LA CALIBRACIÓN DE RECIPIENTES DE VOLUMEN”

presentado por **Darwin Estuardo Jocholá Magzul** correspondiente al programa de **Maestría en artes en Estadística aplicada** ; apruebo y autorizo el mismo.

Atentamente,

“Id y Enseñad a Todos”

Mtro. Ing. Edgar Darío Álvarez Colí
Director

**Escuela de Estudios de Postgrado
Facultad de Ingeniería**





Guatemala 11 de noviembre 2021.

M.A. Edgar Darío Álvarez Cotí
Director
Escuela de Estudios de Postgrado
Presente

M.A. Ingeniero Álvarez Cotí:

Por este medio informo que he revisado y aprobado el Informe Final del trabajo de graduación titulado **“UTILIZACIÓN DEL MÉTODO DE COMPARACIÓN DE MEDIAS DE TRES MODELOS MATEMÁTICOS EN LA DETERMINACIÓN DEL VOLUMEN POR EL MÉTODO VOLUMÉTRICO USADOS EN LA CALIBRACIÓN DE RECIPIENTES DE VOLUMEN”** del estudiante **Darwin Estuardo Jocholá Magzul** quien se identifica con número de carné **200413209** del programa de Maestría en Estadística Aplicada.

Con base en la evaluación realizada hago constar que he evaluado la calidad, validez, pertinencia y coherencia de los resultados obtenidos en el trabajo presentado y según lo establecido en el *Normativo de Tesis y Trabajos de Graduación aprobado por Junta Directiva de la Facultad de Ingeniería Punto Sexto inciso 6.10 del Acta 04-2014 de sesión celebrada el 04 de febrero de 2014*. Por lo cual el trabajo evaluado cuenta con mi aprobación.

Agradeciendo su atención y deseándole éxitos en sus actividades profesionales me suscribo.

Atentamente,

MSc. Ing. Edwin Adalberto Bracamonte Orozco
Coordinador
Maestría en Estadística Aplicada
Escuela de Estudios de Postgrado

Guatemala, 10 de noviembre 2021

Ingeniero
Edgar Álvarez Cotí
Director
Escuela de Estudios de Postgrado
Facultad de Ingeniería USAC
Ciudad Universitaria, Zona 12

Estimado Ingeniero Álvarez:

Atentamente me dirijo a usted para hacer de su conocimiento que como asesor de trabajo de graduación del estudiante **Darwin Estuardo Jocholá Magzul**, quien se identifica con registro académico número **200413209 y CUI 2377 24707 0101**, cuyo título es "**UTILIZACIÓN DEL MÉTODO DE COMPARACIÓN DE MEDIAS DE TRES MODELOS MATEMÁTICOS EN LA DETERMINACIÓN DEL VOLUMEN POR EL MÉTODO VOLUMÉTRICO USADOS EN LA CALIBRACIÓN DE RECIPIENTES DE VOLUMEN**", para optar al grado académico de **MAESTRO EN ESTADÍSTICA APLICADA**, he procedido a la revisión del mismo.

Luego de revisar el mismo, en mi calidad de asesor doy la aprobación al trabajo presentado por el estudiante **Jocholá Magzul.**,

Sin otro particular, me es grato suscribirme de usted.

Atentamente,


Edwin Adalberto Bracamonte Orozco
INGENIERO INDUSTRIAL
Colegiado No. 2856
Ing. Edwin Adalberto Bracamonte Orozco
Magister Scientiae en Investigación de Operaciones.
Asesor

ACTO QUE DEDICO A:

Dios y la Virgen

Mi eterna gratitud por tantas bendiciones, compañía en todo momento, por dejarme alcanzar otra meta más en la vida.

Mis padres

José Angel Jocholá y Josefa Magzul por su amor, enseñanzas, consejos y siempre ser mi inspiración.

Mi novia

Gina Bustos, por ser una importante influencia en mi vida, compañía, amor, apoyo, por darme ánimo y comprensión en todo momento.

Mis hermanos

Kevin Jocholá, Odilia y Carlos Magzul por ser mi inspiración y apoyo.

Mis tíos y familia

Por darme aliento y apoyo en todo momento.

Mis abuelos

Por su amor, consejos, enseñanzas y por su apoyo incondicional.

AGRADECIMIENTOS A:

Universidad de San Carlos de Guatemala	<i>Alma mater</i> , por seguir siendo una importante influencia en mi carrera y permitirme llegar a otra meta más en la vida.
Facultad de Ingeniería	Por la experiencia aprendida.
Laboratorio Nacional de Metrología	Por permitirme crecer profesionalmente y darme la oportunidad de realizar este trabajo de graduación
Mis amigos	Por el aliento, apoyo y positivismo, en especial a Jhonatan Ríos, Julia Maldonado, Claudia Ruíz, Wendy Serrano, Sindy Ochoa, Mónica Madrid, Ana Rivas y Andrea de León.
Mis compañeros de la Facultad	A toda la cohorte por su apoyo, ideas y buenos momentos, en especial a William Fagiani, Alejandra Rosales, Ana Sofia Rogel y Ana Lucía Ovalle.
MSc. Ing. Edwin Bracamonte	Por su asesoría, apoyo desde inicio de la maestría y en el desarrollo del presente trabajo, entre otras cosas.

Dra. Mayra Castillo

Por su apoyo, guía, asesoría y tiempo aportado para esta investigación.

Lic. Adonai Navas

Por compartir experiencias, apoyo, tiempo y asesoría en este trabajo de graduación.

Lcda. Dalia García

Por su compañerismo, amistad, apoyo, colaboración y ánimos en el transcurso de la maestría

ÍNDICE GENERAL

INDICE DE ILUSTRACIONES.....	V
LISTA DE SÍMBOLOS	VII
GLOSARIO.....	IX
RESUMEN.....	XI
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	XIII
OBJETIVOS	XIX
RESUMEN DEL MARCO METODOLÓGICO	XXI
INTRODUCCIÓN.....	XXVII
1. MARCO REFERENCIAL	1
1.1. Estudios previos.....	1
1.2. Marco contextual.....	8
2. MARCO TEÓRICO.....	11
2.1. Fundamentos de los métodos estadísticos	11
2.1.1. Media	11
2.1.2. Concepto de desviación estándar y varianza	11
2.1.3. Pruebas de hipótesis	12
2.1.3.1. Hipótesis alternativa y nula	12
2.1.4. Comparación de medias.....	13
2.1.4.1. Método de análisis de varianzas	13
2.1.4.2. Pruebas de una y dos muestras referentes a varianzas	15
2.1.5. Homocedasticidad	16
2.1.5.1. Prueba de Bartlett.....	16

2.1.5.2.	Prueba de Kruskal-Wallis	16
2.1.6.	Métodos gráficos para observar normalidad	17
2.1.6.1.	Histograma	17
2.1.6.2.	Gráfica Q-Q.....	17
2.1.6.3.	Diagrama de caja	18
2.1.7.	Pruebas estadísticas de normalidad	18
2.1.7.1.	Shapiro-Wilk.....	18
2.1.7.2.	Kolmogorov - Smirnov	19
2.1.7.3.	Anderson Darling	19
2.1.7.4.	Cramer-von Mises	20
2.1.8.	Correlación	20
2.1.8.1.	Correlación e independencia.....	20
2.1.8.2.	Análisis de correlación	21
2.1.8.3.	Clasificación y su interpretación del coeficiente de correlación.....	21
2.1.8.4.	Verificación de hipótesis en el coeficiente de correlación	22
2.1.8.5.	Correlación de Spearman.....	22
2.1.8.6.	Correlación de Pearson.....	22
2.1.8.7.	Correlación de Kendall	23
2.1.9.	Diseño de experimentos	23
2.1.9.1.	Experimento	23
2.1.9.2.	Unidad experimental	24
2.1.9.3.	Variables, factores y niveles.....	24
2.1.10.	Método de reproducibilidad y repetibilidad	25
2.1.10.1.	Calidad de mediciones	25
2.1.11.	Método de estudio largo de reproducibilidad y repetibilidad	26
2.1.12.	Análisis de varianza (ANOVA) en el estudio R&R	27

2.1.13.	Índice precisión y tolerancia (P/T).....	28
2.1.14.	Criterio de decisión para el índice de precisión y tolerancia.....	29
2.1.15.	Exactitud	29
2.1.15.1.	Criterio para la toma de decisión de exactitud ..	29
2.1.16.	Muestreo aleatorio estratificado.....	30
2.1.17.	Cálculo de la media y el total poblacional	31
2.1.18.	Selección del tamaño de muestra para establecer las medias totales poblacionales.....	32
2.2.	Fundamentos de metrología	32
2.2.1.	Metrología	33
2.2.2.	La convención del metro	33
2.2.3.	El Sistema Internacional de Unidades (SI)	34
2.2.3.1.	Unidades básicas del SI	34
2.2.3.2.	Unidades secundarias del SI	35
2.2.4.	Magnitud volumen	35
2.2.5.	Trazabilidad y calibración	36
2.2.5.1.	Trazabilidad al SI	36
2.2.5.2.	Calibración	36
2.3.	Recipientes volumétricos	37
2.3.1.	Métodos de calibración para contenedores volumétricos ..	39
2.3.2.	Parámetros de condiciones ambientales a controlar para una calibración	40
2.3.3.	Lectura del menisco	40
2.4.	Modelos matemáticos por analizar.....	41
2.4.1.	Procedimiento de EURAMET, Unión Europea.....	42
2.4.2.	Procedimiento de CENAM, México.....	43
2.4.3.	Procedimiento del NIST, EE. UU.....	44
2.5.	Beneficios de la calibración.....	44

3.	PRESENTACIÓN DE RESULTADOS.....	47
3.1.	Recopilación de datos	47
3.2.	Análisis exploratorio de datos	51
3.3.	Análisis de normalidad	52
3.4.	Análisis gráfico de la normalidad	53
3.5.	Pruebas de normalidad	58
3.6.	Análisis del nivel de reproducibilidad y repetibilidad para cada modelo	59
3.7.	Análisis del grado de dependencia de las variables respecto al resultado de volumen	68
3.8.	Cantidad de mediciones necesarias	70
3.9.	Cálculo de la mejor exactitud.....	71
4.	DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	73
4.1.	Recopilación de datos	73
4.2.	Análisis exploratorio de datos	73
4.2.1.	Análisis de normalidad	74
	CONCLUSIONES	83
	RECOMENDACIONES	85
	REFERENCIAS.....	87
	APÉNDICES	93

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

FIGURAS

1.	Forma de medición en el nivel de escala del contenedor	39
2.	Lectura del menisco en un contenedor de volumen.....	41
3.	Forma en la cual debe verse el menisco para su registro	41
4.	Patrón utilizado de volumen nominal de 10 litros	47
5.	Recipiente por calibrar, valor nominal 10 litros	48
6.	Sistema armado para transferencia de volumen.....	48
7.	Menisco en el valor nominal de 10 litros del recipiente patrón	49
8.	Medida del agua en la escala del recipiente por calibrar	50
9.	Histograma y ojiva de frecuencia para el modelo EURAMET, en eje X el volumen resultante del modelo y en Y la frecuencia	53
10.	Histograma y ojiva de frecuencia para el modelo CENAM, en eje X el volumen resultante del modelo y en Y la frecuencia	54
11.	Histograma y ojiva de frecuencia para el modelo CENAM, en eje X el volumen resultante del modelo y en Y la frecuencia	54
12.	Box Plot para el modelo EURAMET, en el eje x se encuentra el valor de volumen resultante.	55
13.	Box Plot para el modelo CENAM, en el eje x se encuentra el valor de volumen resultante.	56
14.	Box Plot para el modelo NIST, en el eje x se encuentra el valor de volumen resultante	56
15.	QQ Plot para el modelo EURAMET	57
16.	QQ Plot para el modelo CENAM	57
17.	QQ Plot para el modelo NIST	58

TABLAS

I.	Variables e indicadores del trabajo de graduación	XXII
II.	Análisis de varianza para la prueba de $\beta_1 = 0$	14
III.	Contenedores volumétricos	38
IV.	Resumen de las series de datos para los tres modelos utilizados	52
V.	Resultados de las pruebas de normalidad en los 3 modelos	59
VI.	Resumen del volumen obtenido por los tres métodos	61
VII.	Análisis de varianza de un factor	62
VIII.	Repetibilidad y reproducibilidad para los tres modelos matemáticos estudiados.....	63
IX.	Prueba de homocedasticidad para los 3 modelos matemáticos	63
X.	Análisis R&R para los tres modelos matemáticos estudiados.....	64
XI.	Resumen del volumen obtenido por dos modelos	65
XII.	Análisis de varianza de un factor	66
XIII.	Repetibilidad y reproducibilidad de los modelos matemáticos CENAM y NIST	66
XIV.	Prueba de homocedasticidad para los modelos CENAM y NIST	67
XV.	Análisis R&R para los dos modelos de CENAM y NIST	67
XVI.	Correlación de las variables para el modelo de CENAM	68
XVII.	Correlación de las variables para el modelo de EURAMET	69
XVIII.	Correlación de las variables para el modelo de NIST	69
XIX.	Resumen de los tres modelos y la cantidad de repeticiones que deben realizarse	70
XX.	Porcentaje de exactitud por modelo evaluado	71
XXI.	Porcentaje de exactitud por modelo evaluado	71

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Significado
cm	Centímetros
° C	Grados Celsius
g	Gramos
hPa	Hecto Pascales (unidad de medida para presión)
L o l	Litro
ml	Mililitro
% HR	Porcentaje de humedad relativa
SI	Sistema Internacional de Unidades

GLOSARIO

Calibración	Operación que bajo condiciones especificadas establece, en una primera etapa, una relación entre los valores y sus incertidumbres de medida asociadas obtenidas a partir de los patrones de medida, y las correspondientes indicaciones con sus incertidumbres asociadas y, en una segunda etapa, utiliza esta información para establecer una relación que permita obtener un resultado de medida a partir de una indicación.
Exactitud	Proximidad entre un valor medido y un valor verdadero de un mensurando.
Medida	Proceso que consiste en obtener experimental mente uno o varios valores que pueden atribuirse razonablemente a una magnitud.
Medición	Proceso que consiste en obtener experimental mente uno o varios valores que pueden atribuirse razonablemente a una magnitud.
Precisión de medida	Proximidad entre las indicaciones o los valores medidos obtenidos en mediciones repetidas de un mismo objeto, o de objetos similares, bajo condiciones especificadas.

Resultado de medida	Conjunto de valores de una magnitud atribuidos a un mensurando, acompañados de cualquier otra información relevante disponible.
Verificación	Aportación de evidencia objetiva de que un elemento satisface los requisitos especificados.

RESUMEN

En el presente trabajo de graduación, se realizó un estudio de comparación de 3 modelos de calibración por el método volumétrico, para obtener el modelo con mayor exactitud y que se adapte a las necesidades de un laboratorio de calibración para contenedores volumétricos.

Aplicando los tres modelos matemáticos, se realizó la calibración de un contenedor de volumen de 10 litros, utilizando como patrón un contenedor patrón de 10 litros, las mediciones se desarrollaron en un ambiente controlado, para un total de 20 mediciones.

Los modelos de calibración utilizados son desarrollados por Institutos de Metrología, con amplio conocimiento y experiencia en el tema.

Se realizó un análisis de normalidad de las mediciones realizadas para los 3 modelos de calibración, en el cual se obtuvieron resultados de no normalidad para los 3 modelos, se pudo observar por medio del análisis gráfico realizado de histograma, ojiva de frecuencia, QQ plots y diagrama de caja, en el cual se observó una dispersión sin tendencia.

Por medio de un análisis de repetibilidad y reproducibilidad aplicado a la calidad de las mediciones se obtuvo para este trabajo, el porcentaje de exactitud de cada modelo de calibración.

Además, se hizo un estudio de correlación de las variables por medio de métodos no paramétricos y de esta forma se obtuvieron las variables que mayor influyen en los modelos de calibración.

A través de un análisis de muestreo aleatorio, para la estimación del número de repeticiones a realizar en las mediciones, se logró determinar la cantidad exacta de mediciones necesarias que ofrecen un número estadísticamente representativo.

Como resultado principal comparando los tres modelos matemáticos, se obtuvo que el modelo de calibración EURAMET es el que presenta una mejor exactitud para el sistema de medición dado que el resultado fue menor al 10 % que se interpreta como un excelente proceso de medición.

El aporte y beneficio del desarrollo del presente trabajo son de proveer al Laboratorio de Calibración con un modelo matemático de estimación de volumen que sea adecuado al Laboratorio, respecto a los equipos con los que se cuentan, lo cual beneficia con la reducción en el tiempo y disminución del esfuerzo físico al momento de realizar la calibración de este tipo de contenedores volumétricos.

Para obtener mejores resultados en las mediciones se recomienda, minimizar los factores de influencia que afectaron al momento de realizar este trabajo, entre ellos contar con adaptadores y mangueras adecuadas que ayuden a mejorar la exactitud en la medición.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

- Contexto general

La calibración de contenedores volumétricos establece dificultad al momento de realizar las mediciones, tanto por el peso de los contenedores como por el tamaño de estos, al aplicar el método gravimétrico de calibración, por lo cual existen tres modelos por diferente método, el cual disminuye el tiempo de calibración y el esfuerzo físico, para realizar la calibración con el mismo resultado de la estimación de volumen.

El Laboratorio de Volumen de este estudio, ofrece los servicios de calibración de instrumentos de medición en los siguientes alcances:

- Para material de vidrio de 1 ml a 2 000 ml,
- Contenedores volumétricos con una capacidad de hasta 20 L.

Basado en lo anterior, el Laboratorio de Volumen posee un aseguramiento metrológico en las mediciones que realiza para los resultados de las calibraciones de la magnitud de volumen. Por lo que ofrece una confiabilidad en sus mediciones como lo establece la norma ISO/IEC 17025, requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y de calibración, ofrece servicios de calibración a contenedores que son utilizados para verificación en diferentes áreas de la industria como el área de alimentos, combustibles, entre otros.

El Laboratorio de Metrología, a través de la aplicación de este procedimiento de calibración por el método volumétrico, ofrece agilizar, facilitar y reducir el tiempo de calibración en contenedores volumétricos mayor a 2 litros.

La desventaja de la calibración de contenedores volumétricos se da por su tamaño y peso, lo que dificulta la calibración por el procedimiento actualmente utilizado en el laboratorio, por lo que es de interés la implementación de un método alternativo para realizar la calibración y brindar trazabilidad al Sistema Internacional.

Para el caso de los contenedores volumétricos se tiene la capacidad de realizar las calibraciones según dos métodos que son:

- Método gravimétrico, es de mayor exactitud.
- Método volumétrico o de transferencia, como su nombre lo menciona, se refiere a la transferencia de una cantidad de volumen, éste es un método de menor exactitud que el gravimétrico;

Los procedimientos por estudiar se encuentran validados para el método volumétrico, siendo:

- Procedimiento desarrollado por EURAMET, establecido por la Unión Europea.
- Procedimiento desarrollado por CENAM, México.
- Procedimiento desarrollado por el NIST, EEUU.

Los procedimientos son aplicados por diferentes institutos de metrología a nivel internacional.

- Descripción del problema

Mencionado los tres procedimientos de calibración en la sección anterior, se tienen tres modelos matemáticos para cada procedimiento, los cuales han sido validados y cuentan con reconocimiento internacional para las calibraciones por el método volumétrico, pero no se cuenta con un parámetro estadístico de confiabilidad de los modelos matemáticos, para conocer cuál de estos posee mejor exactitud.

Por lo cual, por medio de métodos estadísticos como la comparación de medias de los modelos, se determinó el modelo con mejor exactitud en relación a un valor de volumen de referencia, en este caso el volumen nominal del contenedor utilizado, y además debe cumplir con la calidad de las mediciones y de esta manera ofrecer un servicio de calibración que garantice la confiabilidad necesaria de las mediciones a la persona que hará uso de los contenedores volumétricos, los cuales tendrán una trazabilidad al Sistema Internacional de Unidades.

La necesidad del laboratorio radica, es contar con un método alternativo de calibración, que ofrezca rapidez para la calibración en la atención a la Industria a nivel nacional y ofrecer la trazabilidad de magnitud de volumen, siempre brindando la confiabilidad de las mediciones, aplicando un método validado y de reconocimiento internacional.

Además, fue necesario conocer en los tres modelos matemáticos establecidos, cual es el grado de correlación de las variables, para determinar qué variables son de influencia significativa en la estimación de volumen en la calibración de contenedores por el método volumétrico y contar con otro modo

de selección del mejor modelo de calibración que sea adecuado para el laboratorio en estudio.

Por último, se necesita conocer la cantidad de repeticiones que sean estadísticamente representativas para llevar a cabo la calibración por el método volumétrico para cualquiera de los tres modelos matemáticos en estudio.

Los beneficios para el laboratorio es contar con un modelo matemático de estimación de volumen con una exactitud adecuada para los instrumentos que se desean calibrar, el cual facilitará la manera de realizar la calibración reduciendo tiempos de esta.

Este estudio aporta innovación debido a que es un tema de la cual no se tienen estudios previos en la aplicación de los temas de estadística y metrología.

- Formulación del problema

- Pregunta central

¿Cuál de tres modelos matemáticos de determinación de volumen utilizado para calibración por el método volumétrico de recipientes ofrece mayor exactitud?

- Preguntas auxiliares

- ¿Cuál es la repetibilidad y reproducibilidad de cada modelo a estudiar que se aplique al método volumétrico de calibración?

- ¿Qué grado de dependencia de las variables respecto a la estimación de volumen final se presenta en cada modelo matemático?
 - ¿Cuántas deben ser las mediciones por realizar para tener una muestra representativa de comparación de los procedimientos establecidos por la EURAMET, CENAM y NIST?
- Delimitación del problema

El objeto del estudio se basó en determinar el modelo matemático cuya exactitud cumpla con el aseguramiento metrológico de las mediciones a través de la comparación de las medias de los resultados obtenidos al desarrollarse los modelos matemáticos siguientes:

- Modelo matemático del método volumétrico desarrollado por EURAMET (convenio de institutos de Metrología de la Unión Europea).
- Modelo matemático del método volumétrico por CENAM, México (Instituto de Metrología de México).
- Modelo matemático del método volumétrico por el NIST, EEUU (instituto de Metrología en EEUU).

El desarrollo de este estudio fue en las instalaciones del Laboratorio de Volumen, de un Laboratorio de Metrología, en la ciudad de Guatemala, el cual cuenta con contenedores volumétricos de referencia que fueron utilizados para aplicar el método volumétrico de transferencia.

El presente estudio, para la parte experimental se desarrolló en el mes de diciembre del año 2018.

Se utilizó agua desmineralizada como líquido de referencia en la calibración de los contenedores a través del método volumétrico.

Las condiciones de trabajo estuvieron dentro de los intervalos en los que el laboratorio normalmente se encuentra funcionando al realizar calibraciones en la magnitud de volumen, con condiciones ambientales controladas donde la temperatura se mantiene en $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$, humedad en el intervalo de 50 % a 60 % de humedad relativa con un $\pm 5\text{ \%}$ HR de variación.

De acuerdo con el procedimiento estudiado, se seleccionó, la cantidad de ensayos y el número de repeticiones para la medición y estimación de la variabilidad. Por otra parte, se estableció el tipo de estudio estadístico más útil que ofreció la información más certera en la comparación de medias y la correlación de las variables con el valor de volumen resultante.

OBJETIVOS

General

Utilizar el método de comparación de medias de tres modelos matemáticos en la determinación del volumen por el método volumétrico usados en la calibración de recipientes de volumen

Específicos

1. Establecer el grado de repetibilidad y reproducibilidad de cada modelo matemático utilizado para la calibración por el método volumétrico, por medio de métodos estadísticos de calidad de mediciones.
2. Determinar el grado de dependencia de las variables del modelo matemático respecto al resultado de estimación de volumen, a través del estudio de correlación de las variables.
3. Comprobar, a través de una técnica de muestreo, el número de mediciones necesarias para obtener una muestra representativa del volumen resultante para la calibración por el método volumétrico, de los tres modelos en estudio.

RESUMEN DEL MARCO METODOLÓGICO

- Enfoque

El enfoque del estudio realizado es cuantitativo, debido a que las variables medidas y controlados representaron valores numéricos reales, asociados al volumen a determinar de un contenedor.

- Diseño

El diseño adoptado para el presente estudio es de carácter experimental, el cual se llevó a cabo dentro de un laboratorio, los resultados se obtuvieron a través de los registros en el desarrollo de la calibración de un contenedor volumétrico, aplicado a los tres modelos matemáticos anteriormente mencionados.

- Tipo de estudio

El alcance del estudio es descriptivo y correlacional, dado que se analizó el comportamiento de una variable, en este caso el volumen, respecto a lo establecido por los modelos matemáticos estudiados; la investigación se llevó cabo en un tiempo determinado del mes de diciembre de 2018.

La información se recabó a través del desarrollo experimental de la calibración por el método volumétrico tomando en consideración el registro de cada variable de los tres modelos matemáticos para la determinación del volumen, lo cual se logró por medio de la transferencia del volumen de un instrumento patrón, el cual fue la referencia, hacia un instrumento de análisis.

El estudio también es de tipo correlacional, ya que se buscó establecer una relación entre las variables con el volumen estimado, para realizar una estimación en la exactitud de los modelos matemáticos.

- Variables e indicadores

El estudio de los tres modelos matemáticos comprende la calibración de un contenedor volumétrico en el cual se trabajó con distintas variables de influencia en cada modelo, entre ellos están:

Tabla I. **Variables e indicadores del trabajo de graduación**

Variable	Definición teórica	Indicador
Volumen	Según lo establecido por el Sistema Internacional de Unidades, es una magnitud derivada, donde se observa las tres dimensiones de un objeto.	Grado de exactitud del volumen respecto a los modelos a estudiar
Densidad de agua	Es la densidad que posee el agua a una presión y temperatura establecida	Para este estudio, las variables serán evaluadas en el grado de correlación de estas con respecto al valor de volumen resultante
Densidad del material	Relación entre la masa del material en función del volumen de este.	
Presión	Relación de la fuerza aplicada a una superficie y su área	
Temperatura	El kelvin, símbolo K, es la unidad de la temperatura termodinámica en el SI. Se define asignando a la constante de Boltzmann k el valor numérico fijo $1,380\ 648\ 52 \times 10^{-23}$ cuando se expresa en la unidad JK^{-1} , la cual es igual a $\text{kg m}^2 \text{s}^{-2} \text{K}^{-1}$, donde el kilogramo, metro y segundo se definen en términos de h , c y $\Delta\nu$ Cs.	
Humedad	Describe el contenido de vapor que se encuentra presente en un gas (aire del ambiente)	

Continuación de la tabla I.

Menisco	Es la curvatura que genera el agua al estar en contacto con las paredes del recipiente.	
Coeficientes de expansión térmica del material	Propiedad del material de expansión o de compresión que depende de la temperatura	
n, cantidad de muestras,	Para este informe, será la cantidad de repeticiones de las mediciones del volumen.	Cantidad de muestras a utilizar

Fuente: elaboración propia.

- Población y muestra

El objetivo de este apartado fue establecer la forma de selección y análisis de los registros obtenidos a través de la calibración de un contenedor de volumen por medio del método volumétrico.

La población en estudio abarca dos contenedores de volumen, de material de acero inoxidable, con un valor de volumen identificados de la siguiente manera:

- Un contenedor de volumen fue identificado como el patrón de referencia, del cual se conoce el volumen exacto a través de un certificado de calibración.
- El otro contenedor de volumen fue identificado como el instrumento a calibrar por el método volumétrico, del cual se desconoce el valor exacto de volumen, solo se contaba con el valor nominal de volumen.

La cantidad de mediciones en una calibración es un punto que se determinó por el investigador en el presente trabajo, por lo cual se realizó el registro de las calibraciones de la siguiente manera:

- Como parte inicial se realizaron 20 mediciones por contenedor, el cual se mantuvo para cada modelo matemático.

A partir de las mediciones de la base de datos obtenido en este estudio se analizó por medio de muestreo aleatorio estratificado, aplicando las ecuaciones utilizadas para este tipo de muestreo se procedió a encontrar la cantidad de mediciones que ofrece un valor representativo. Se optó por una muestra aleatoria estratificada dado que cada modelo matemático representa una población, del cual se obtuvo un resultado en común, en este caso el valor de volumen de contenedor volumétrico.

- Fases del diseño experimental

La planeación y realización, para este trabajo de graduación se delimitó de la siguiente manera:

- Se entendió y delimitó el problema u objeto de estudio, siendo éste encontrar el modelo matemático con mejor exactitud para la aplicación del método volumétrico en la determinación del volumen de un recipiente.
- Se eligió las variables de respuesta que fueron medidas en cada punto del diseño y verificó que se medía de manera confiable. Las variables de medida fueron el volumen resultante por los tres modelos matemáticos aplicados.
- Se determinó los factores a estudiar, de acuerdo con la influencia que tienen sobre la respuesta. Los factores que influyeron en el

experimento dependieron del modelo con mejor exactitud en la determinación del volumen, en los cuales los factores que tuvieron mayor influencia en el resultado fueron las condiciones ambientales en las que se desarrolló el experimento, el grado de limpieza de los recipientes utilizados para el método volumétrico y el error por parte de la persona que desarrolló el experimento al aplicar los procedimientos de calibración.

- Los niveles de cada factor fueron seleccionados, así como el diseño experimental adecuado a los factores que se tienen y al objeto del experimento. Estos factores se determinaron al analizar los modelos matemáticos donde se determinó el volumen de un recipiente.
- Se planeó y organizó el trabajo experimental, éste se llevó a cabo en las instalaciones de un laboratorio de metrología, en el cual se estableció el volumen de los recipientes a utilizar en el experimento por medio de la calibración del método volumétrico aplicando los tres modelos matemáticos establecidos en las secciones anteriores.
- Por último, se llevó a cabo el experimento, en el cual se desarrolló la calibración de un contenedor volumétrico por medio de un patrón de referencia, utilizando los 3 modelos de calibración antes mencionados.

INTRODUCCIÓN

El trabajo de graduación surge como necesidad de establecer un método de calibración, que además de ser exacto en sus resultados provea de facilidad en su aplicación dado que el método utilizado presentaba problemas ergonómicos y físicos para la persona que realiza la calibración.

El problema de definir un modelo para la calibración de contenedores volumétricos es una necesidad no cubierta aún por el Laboratorio de Calibración, con lo cual, los resultados del presente trabajo aportan de las herramientas estadísticas necesarias para poder definir el modelo que proporcione mejor exactitud y se adecue al Laboratorio para llevar a cabo las mediciones.

El método de calibración propuesto está basado en la transferencia de líquido de un contenedor patrón al contenedor que se necesita calibrar, para este método internacionalmente existen propuestos tres modelos matemáticos que son establecidos ya sea por institutos de metrología con reconocimiento internacional, como lo son los modelos de CENAM y NIST, o desarrollados en conjunto por estos Institutos de metrología como es el caso del modelo de EURAMET.

Basado en estos tres modelos matemáticos, se realizó la calibración de un contenedor de volumen de 10 litros, a través de un contenedor patrón de 10 litros, esta calibración se desarrolló en un laboratorio con condiciones ambientales controladas y se tuvo una muestra de 20 mediciones.

Con los resultados de volumen de la calibración para los tres modelos matemáticos se desarrolló un análisis exploratorio de los datos para observar el tipo de distribución del conjunto de datos generado para cada modelo, aplicando métodos gráficos y métodos estadísticos para comprobar la normalidad de la distribución de datos.

El problema central de la investigación se relaciona con encontrar por métodos estadísticos el modelo matemático con mejor exactitud que pueda ser aplicado en la calibración de contenedores volumétricos, esto se realizó por medio de un estudio de calidad de las mediciones aplicando el método R&R para encontrar que el sistema de medición pueda ser preciso, exacto, repetible, reproducible y estable además por medio de este método se encontró la variabilidad de la distribución de datos respecto al valor nominal de volumen que en este caso fue de 10 litros, el método de R&R fue aplicado a través de un análisis de varianza.

Con base en este método se encontró la relación de precisión versus tolerancia, para establecer un criterio de aceptación y definir si el proceso de medición se encuentra en un estado excelente o inaceptable y necesita de correcciones.

De manera aleatoria al estudio de exactitud de los modelos matemáticos se realizó un análisis de correlación de las variables para cada modelo con respecto a su resultado final de volumen, se aplicaron métodos no paramétricos y se encontró que una variable de significancia en dos modelos matemáticos se encuentra en el valor que se asigna al nivel de escala al realizar la calibración.

Por último, en este trabajo se estudió la cantidad de muestra que sea estadísticamente representativa para obtener resultados precisos y confiables, lo cual se desarrolló por medio de un estudio de muestreo irrestricto aleatorio.

Este informe de graduación se divide en 4 capítulos, los cuales se describen brevemente a continuación: en el capítulo 1 se presentan los estudios previos que fueron utilizados como referencia para desarrollar este trabajo, además se presenta el marco contextual sobre el tema de metrología.

En el capítulo 2 se desarrolla el marco teórico, el cual se divide en dos partes, siendo la primera sección los fundamentos de los métodos estadísticos que fueron aplicados en este trabajo, y en la segunda sección se desarrolla los fundamentos de metrología en el cual se desarrollan los 3 modelos matemáticos de calibración el cual son objeto de estudio en este trabajo.

Los resultados de los objetivos planteados y un análisis exploratorio de los datos se presentan en el capítulo 3, el análisis de estos resultados planteados se da a conocer en el capítulo 4. Finalmente se tienen las secciones de conclusiones y recomendaciones asociados a los resultados obtenidos.

1. MARCO REFERENCIAL

La verificación documental se basó en artículos de diferentes institutos de metrología, universidades y la investigación de grado a nivel de maestría, utilizados de apoyo para desarrollar y analizar el eje principal de este documento, tomando en cuenta la estadística aplicada en la mejora de la calidad en las mediciones.

1.1. Estudios previos

El análisis de la repetibilidad y reproducibilidad es aplicado a la mejora de la calidad de los resultados obtenidos en análisis de ensayos en procesos o en producción, del mismo modo es aplicado en la calibración, ambos términos poseen una relación en dos ramas de las ciencias como lo es la estadística y la Metrología y son utilizados para realizar controles, verificaciones, análisis e interpretación de ensayos o procesos.

La estadística y metrología en conjunto también son utilizadas y aplicadas para dar al usuario de estas, la confianza y exactitud en la medición, obteniendo un producto, resultado o proceso con la calidad adecuada que cumple con la normativa internacional de medición y es trazable al Sistema Internacional de Unidades (SI).

Para este trabajo en específico se empleó y consideró las medias de los resultados, de manera que fueron evaluadas a través del método de análisis de repetibilidad y reproducibilidad en el cual se determinó la diferencia que pueda existir entre tres modelos matemáticos utilizados para calibrar recipientes

volumétricos, además se llevó a cabo un análisis de correlación encontrando el nivel de dependencia de las variables para los modelos matemáticos en relación con el volumen total.

Para entender de mejor manera este trabajo de graduación, se analizaron diferentes documentos de varios autores, con énfasis en la comparación en las medias de los resultados, aplicando el método de repetibilidad y reproducibilidad al aseguramiento de la calidad y el método de la correlación de variables.

Mosquera (2007) empleó los conceptos de repetibilidad y reproducibilidad en el análisis de las mediciones, aplicando la norma ISO 9001:2000 en la cual se considera el tema de sistema de gestión con la calidad de los resultados, obteniendo el aseguramiento metrológico para las mediciones, utilizando de apoyo métodos estadísticos, entre ellos el análisis de varianza (ANOVA) y los estudios de reproducibilidad y repetibilidad (R&R).

Los métodos comparados son normalizados, lo cual estableció que ya han sido validados por organismos internacionales en el área de calidad que ofrecen confiabilidad a los resultados, fueron aplicados a equipos calibrados y utilizados por personal capacitado. Se obtuvo un conjunto de datos de 3 operadores en 3 mediciones sobre 10 muestras, las cuales fueron productos donde se midió la longitud y peso.

La aplicación de este trabajo de graduación se enfocó en la comparación de 2 métodos normalizados, aplicando diferentes métodos estadísticos establecidos en el documento y demostrar el mejor modelo por utilizar para la evaluación de las mediciones.

Espinosa (2012), realizó un estudio en el cual se observó la tendencia de 2 pipetas de 1 000 ml y 2 000 ml, por medio de las medias de cada pipeta en el intervalo de tiempo de 2004 a 2010 en el cual se registró 9 mediciones para ambas pipetas, por medio del análisis de promedios, un método estadístico aplicado en metrología de mucha importancia, utilizado por Espinosa con el objetivo de certificar el Patrón Nacional de Volumen de Líquidos en el Instituto de Nacional de Investigaciones en Metrología (INIMET). La certificación fue de uso para la diseminación de la unidad de volumen de líquidos.

El método de calibración utilizado fue el método gravimétrico, por medio de equipo calibrado para realizar las mediciones, en el artículo fueron comparadas pipetas calibradas en distintos institutos de metrología, en la cual se obtuvo 10 mediciones que representó a cada laboratorio y por medio de una gráfica de dispersión se observó el comportamiento de las mediciones siendo muy similar y constante en las pipetas, mostrando mayor estabilidad en la pipeta de 2000 ml pero con una menor cantidad de mediciones de 5 en el intervalo de tiempo establecido con anterioridad.

A nivel metrología este documento aporta un estudio estadístico comparando certificados de calibración, con relación a un mismo instrumento para un intervalo de tiempo establecido, y con el objetivo de establecer un patrón de medida en la magnitud volumen. Para el presente estudio es de importancia este artículo ya que ofreció un análisis estadístico en comparación de mediciones en el área de Metrología.

En un estudio realizado por Espinosa, Maury y Franco (2009), se especificó lo siguiente: “en la actualidad existe una tendencia a la armonización, tanto de las normas, como de los criterios dirigidos a resolver el problema del reconocimiento mutuo de las calibraciones realizadas por diferentes laboratorios

de calibración” (p. 21). En el cual compararon resultados de diferentes técnicos y la media de estos en las calibraciones realizadas, con el objetivo de mantener un aseguramiento de las mediciones y demostrar la confianza en los resultados, lo cual conlleva a demostrar la capacidad técnica del personal, lo cual es requisito de la Norma ISO/IEC 17025. Se analizaron las mediciones de 10 laboratorios a través de un ejercicio de intercomparación, donde se demuestra la relación de las mediciones realizadas por los técnicos participantes y la aptitud técnica del personal participante.

El método de calibración geométrico fue el utilizado en este ensayo, se obtuvieron valores outsiders lo cual por medio de un método estadístico fueron omitidos, se obtuvo una similitud de los resultados ofrecidos por cada laboratorio, a través de métodos estadísticos se evaluó este grado de similitud, en Metrología se aplica el método Z score. Este artículo ofreció un aporte importante al presente trabajo en el uso de un método estadístico con el cual se evalúa el grado de similitud de los registros de cada laboratorio.

Basado en el aseguramiento de los resultados, el documento realizado por Delgado M.; Vargas y Delgado G. (2007) desarrollaron una metodología en la calibración del pH metro, se llevó a cabo aplicando el análisis de repetibilidad en la comparación de las exactitudes de cada serie de datos, y utilizando el método estadístico ANOVA de un factor para las soluciones de referencia del pH, con el objetivo primordial del control de la calidad en las calibraciones de rutina del laboratorio. Como todo instrumento de calibración se debe contar con un control en las mediciones, se realizaron distintas calibraciones al mismo instrumento en 3 puntos de pH diferentes, para pH 4, 7 y 10, en un período de tiempo de 5 días a razón de 5 mediciones por día, elaborando cartas control de las calibraciones realizadas diariamente.

La comparación de medias se realizó por un análisis de varianzas, aplicando dos métodos estadísticos, donde se encontró valores similares sin diferencias significativas, utilizando cartas de control se estableció que los resultados del experimento se comportan de manera normal en los límites de control establecidos.

La contribución de este documento se evidenció en el análisis de 3 conjuntos de datos identificados en los valores de pH comparando los resultados promedios para encontrar una diferencia significativa.

Para los institutos de metrología el aseguramiento de la calidad en las mediciones es muy utilizado, como lo explica Llamosa, Meza y Botero (2007) en su artículo, donde se aplicó el análisis de reproducibilidad y repetibilidad para los promedios de los resultados de la calibración, el cual fue realizado en el laboratorio de variables eléctricas donde se estudiaron los resultados de cinco operadores para cinco ensayos realizados por cada uno.

En este artículo se aplicaron los conceptos de promedio, rangos, análisis de varianza y evaluación de repetibilidad y reproducibilidad. El equipo calibrado fue un multímetro midiendo voltaje AC y resistencia, evaluando a tres operadores que realizaron cinco mediciones cada uno. Utilizando métodos estadísticos se encontró la compatibilidad entre el operador y el equipo para establecer los parámetros y cumplir con mejores mediciones, por medio del análisis de reproducibilidad y repetibilidad se evaluó la aptitud de los operadores y del equipo.

La contribución de estos autores al presente trabajo fue en la utilización de métodos estadísticos en la comparación de las mediciones obtenidas por los

operadores para el equipo calibrado, también se consideró el análisis de los resultados que estableció las mejores mediciones de la calibración.

Peralta y Rojas (2016) afirman: “En la actualidad es muy importante realizar un control metrológico a los instrumentos de medición que son empleados en diferentes técnicas desarrolladas en laboratorios de ensayo, ya que estos pueden influir en la confiabilidad de un resultado emitido” (p.6). En esta publicación se analizó el comportamiento de pipetas electrónicas utilizadas en un laboratorio, por medio de la estabilidad de estos equipos en un período de tiempo establecido, en el cual aplicando la estadística descriptiva se analizaron los errores sistemáticos obtenidos en las calibraciones, facilitando las prácticas metrológicas para el equipo y económicas para el laboratorio, ofreciendo resultados exactos y confiables.

Se utilizaron 10 pipetas de un volumen nominal de 1 000 microlitro, se analizó por un período de tiempo de 3 años, donde se tiene 100 registros por las 10 pipetas al año, se utilizó un software estadístico R aplicado al método de análisis de varianza para comparar los registros obtenidos, además se realizaron análisis de normalidad y bondad de ajuste. De los resultados obtenidos individualmente por pipeta destacó que ningún promedio sobrepasó el error máximo permisible por norma en la calibración en el primer año y el tercer año mientras en el año dos se tuvo pipetas que sobrepasaron los límites de error establecidos.

Además, se llevó a cabo un análisis de correlación para determinar la relación lineal de los errores sistemáticos en los 3 años evaluados, con resultados de no correlación en los errores por año evaluado.

Con el aporte estadístico de este estudio, se analizó el comportamiento y comparación de los errores por calibración de cada pipeta evaluada, como también se evaluó la correlación de los registros con el intervalo de tiempo establecido de tres años, con el objetivo de mantener la confiabilidad en los resultados.

La importancia de una calibración de un contenedor volumétrico está sustentada en la exactitud que éste ofrece en la medición de un volumen específico, por lo cual es un factor importante en la medición de la magnitud volumen, por ejemplo, para la verificación de bombas dispensadoras de combustible, dado que afecta la economía del consumidor al momento de recibir o no una cantidad de volumen correspondiente a un pago realizado.

La International Organization of Legal Metrology, en la norma OIML R-120 (2010) establece que las medidas de capacidad estándar (recipientes volumétricos) pueden calibrarse aplicando el método de transferencia (volumétrico), ofreciendo un nivel de exactitud adecuado según el recipiente a calibrar.

El método volumétrico se utiliza cuando se sobrepasa una medida de capacidad estándar, siendo tan grande para el uso de instrumentos de pesaje por lo cual es impracticable. Esta norma sirvió de base en el desarrollo del documento, dado que establece los criterios de evaluación para el uso del método volumétrico utilizado en la calibración de contenedores volumétricos.

Otro artículo aplicado a este trabajo de graduación es el desarrollado por los autores Murillo, Ortega, Carrillo, Pardo y Rendón (2012), en el cual utilizaron la comparación de métodos de interpolación para la generación de mapas de ruido en entornos urbanos, el cual fue desarrollado en Colombia, entre sus

principales objetivos estaba el de analizar la congruencia de los métodos que utilizaron para la interpolación utilizando mediciones del nivel presión sonora en dos ciudades de Medellín, con estas mediciones aplicaron dos métodos de interpolación y por métodos estadísticos determinaron el modelo que presentaba los resultados más precisos, este trabajo sirvió como una base dado que el presente trabajo de graduación se basó en buscar el modelo que presentara los resultados más precisos solo que en este caso comparando tres modelos de obtención de volumen.

1.2. Marco contextual

En Guatemala se encuentra una institución relacionada con el tema de Metrología, y es el Centro Nacional de Metrología de Guatemala, encargada a nivel nacional de ofrecer trazabilidad al Sistema Internacional de Unidades -SI- a los instrumentos de medida usados en distintas áreas como producción industrial, educación, salud, protección al consumidor, entre otros.

Se define la trazabilidad como la consecuencia de un proceso en el cual está relacionado usualmente a estándares nacionales o internacionales mediante una cadena continua de comparaciones, el cual liga el resultado de un instrumento de medida a su magnitud correspondiente del SI, además aporta confiabilidad de los resultados al usuario final del instrumento.

Una de las magnitudes derivadas del SI es el volumen, el cual es de importancia tanto a nivel de investigación, creación de nuevos productos o procesos, y también tiene aplicación a nivel comercial.

En el Laboratorio de Volumen del Centro Nacional de Metrología se ofrecen los servicios de calibración de instrumentos de medición en los siguientes alcances:

- Para material de vidrio de 1 ml a 2 000 ml,
- Contenedores volumétricos hasta una capacidad de 18.9 L (5 galones EE. UU.).

Para los contenedores volumétricos se puede realizar la calibración según dos métodos los cuales son:

- Método gravimétrico, un método de alta exactitud, se compara la masa de agua dentro del recipiente contra la masa de referencia, sumado a otros parámetros de influencia se estima el volumen resultante.
- Método volumétrico o de transferencia, como su nombre lo menciona se realiza la transferencia de una cantidad de volumen contenida en un patrón de referencia de volumen el cual es transferido al contenedor que se desea calibrar, este es un método de menor exactitud que el gravimétrico, entre sus ventajas de uso está la facilidad de aplicación y menor tiempo de calibración comparado con el método gravimétrico. Por lo cual es de un uso frecuente para realizar calibraciones.

A nivel internacional se cuenta con tres procedimientos de aplicación normalizados para el método volumétrico, los cuales son:

- Procedimiento desarrollado por EURAMET.
- Procedimiento desarrollado por CENAM, México.
- Procedimiento desarrollado por NIST, EE. UU.

Estos procedimientos son aplicados por diferentes institutos de metrología a nivel internacional, pero entre ellos presentan consideraciones muy distintas para la estimación del volumen, entre ellas se puede mencionar que en el caso

del procedimiento de EURAMET no se considera el nivel de la escala de medida del contenedor, caso contrario en los otros dos modelos.

2. MARCO TEÓRICO

Esta sección del presente trabajo de graduación se divide en dos partes principales en las cuales se detallan los métodos utilizados para lograr el análisis estadístico necesario para dar respuesta a los objetivos planteados, además se plantean los conceptos necesarios para entender la raíz principal del problema basado a la Metrología, en específico de las mediciones de la magnitud volumen.

2.1. Fundamentos de los métodos estadísticos

Basado en los objetivos planteados en este estudio, se detallan los principales métodos aplicados para la resolución del problema planteado.

2.1.1. Media

Está representada por el valor de volumen para cada modelo matemático en estudio, se entiende como el promedio de las mediciones de volumen y se representa por la siguiente ecuación, según lo establece Walpole, Myers, y Ye (2012):

$$\bar{x} = \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{n} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} \quad (\text{Ec. 1})$$

2.1.2. Concepto de desviación estándar y varianza

Se puede definir la desviación estándar y varianza como medidas de variabilidad, entre mayor sea la variabilidad entre las mediciones mayor será la distancia entre estas y en este caso disminuye la exactitud respecto al valor de

referencia de volumen, como lo establece lo cual Walpole *et al.*, (2012) en las siguientes ecuaciones:

La varianza de las mediciones, expresada como S^2 , se establece por:

$$S^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(x-\bar{x})^2}{n-1} \quad (\text{Ec. 2})$$

La desviación estándar de las mediciones, expresada como s , de la siguiente manera:

$$s = \sqrt{S^2} \quad (\text{Ec. 3})$$

2.1.3. Pruebas de hipótesis

El planteamiento de la hipótesis en un estudio aporta un parámetro de decisión basado en los resultados obtenidos, como se establece en Walpole *et al.*, (2012) en el cual afirman que: “Una hipótesis estadística es una aseveración o conjetura respecto a una o más poblaciones” (p.319).

2.1.3.1. Hipótesis alternativa y nula

Walpole *et al.*, (2012) definen estos términos como: “hipótesis nula, se refiere a cualquier hipótesis que se desea probar y se denota con H_0 . El rechazo de H_0 conduce a la aceptación de una hipótesis alternativa, que se denota con H_1 ” (p.321).

La comprensión de ambos términos es fundamental para establecer los parámetros para aprobar o rechazar el estudio. Para este trabajo de graduación se aplica el concepto de hipótesis para determinar si el conjunto de datos estudiados pertenece a una distribución estadística nominada como normal.

2.1.4. Comparación de medias

Para el tema de comparación de medias de las medidas a obtener en el presente trabajo se pueden aplicar el método que se describe a continuación.

2.1.4.1. Método de análisis de varianzas

Esta evaluación se utiliza para establecer la hipótesis de igualdad de dos o más medias.

Al comparar las varianzas muestrales, se obtiene la conclusión o inferencia sobre los valores relativos de las medias poblacionales. La forma como se seleccionan los tratamientos determina si se está utilizando un modelo de efectos fijos o un modelo de efectos aleatorios.

En el presente trabajo hizo énfasis en un estudio de modelo de efectos fijos, dado que se fijan previamente los tratamientos específicos, para aplicar el análisis de ANOVA son esenciales tres suposiciones que lo establece como: todas las poblaciones involucradas son normales, todas las poblaciones tienen la misma varianza y las muestras se seleccionan independientemente. (Webster,2000, p.270)

Si un número de tratamientos se designa como c , el conjunto de hipótesis de prueba es:

$$H_0: \mu_1 = \mu_2 = \mu_3 \dots = \mu_c$$

$$H_A: \text{No todas las medias son iguales} \quad (\text{Ec. 4})$$

Walpole *et al.*, (2012) establecen la siguiente ecuación para la estimación de σ^2

$$S_{yy} = b_1 S_{xy} + SCE. \quad (\text{Ec. 5})$$

Una formulación alternativa es la siguiente:

$$\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 = \sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2 + \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (\text{Ec. 6})$$

Al hacer una partición de la suma total de cuadrados corregida de “y” en dos componentes. Se tiene como resultante:

$$STCC = SCR + SCE \quad (\text{Ec. 7})$$

donde:

SCR, representa la suma de cuadrados para la regresión y refleja la variación en los valores “y”.

SCE, representa la suma de cuadrados para el error, que refleja la variación en torno a la recta de regresión.

Para probar la hipótesis, se aplica la siguiente ecuación, y se rechaza H_0 al nivel de significancia α cuando $f > f_{\alpha}(1, n-2)$.

$$f = \frac{SCR/1}{SCE/(N-2)} = \frac{SCR}{s^2} \quad (\text{Ec. 8})$$

Estos resultados se pueden resumir en la siguiente tabla.

Tabla II. **Análisis de varianza para la prueba de $\beta_1 = 0$**

Fuentes de variación	Suma de cuadrado	Grados de libertad	Cuadrado medio	f calculada
Regresión	SCR	1	SCR	SCR / s^2
Error	SCE	n-2	$s^2 = SCE / (n-2)$	
Total	STCC	n-1		

Fuente: Walpole et al. (2012). *Probabilidad y estadística para ingeniería y ciencias*.

Además, se interpreta lo siguiente, cuando la hipótesis nula es rechazada, es decir, en el momento en el cual el estadístico “F calculado” excede al valor crítico $f_{\alpha} (1, n-2)$, se tiene una variación en la respuesta; caso contrario, cuando el estadístico “F calculado” está en el área de no rechazo, demuestra que los datos no reflejan evidencia suficiente que establezca una variación (Walpole *et al.* 2012).

2.1.4.2. Pruebas de una y dos muestras referentes a varianzas

Para comparar y establecer una suposición de varianzas iguales en diferentes muestras, Walpole *et al.*, (2012) considera: “el problema de probar la hipótesis nula H_0 de que la varianza de la población σ^2 es igual a un valor específico σ_0^2 contra una de las alternativas comunes $\sigma^2 < \sigma_0^2$, $\sigma^2 > \sigma_0^2$ o $\sigma^2 \neq \sigma_0^2$ ” (p.366).

El estadístico apropiado para la toma de decisión es la chi cuadrada, a partir de la ecuación siguiente:

$$\chi^2 = \frac{(n-1)s^2}{\sigma_0^2} \quad (\text{Ec. 9})$$

donde:

“n”: es la proporción de la cantidad de datos,

s^2 : es la varianza de la muestra y

σ_0^2 : es el resultado de σ^2 para la hipótesis nula.

2.1.5. Homocedasticidad

El estudio de homocedasticidad verifica la presencia de igualdad de las varianzas en este caso para las ecuaciones matemáticas estudiadas (CENAM, NIST y EURAMET), para el presente trabajo se utilizó las siguientes pruebas.

2.1.5.1. Prueba de Bartlett

Interpretando lo mencionado por Walpole *et al.*, (2012), permite analizar que las poblaciones, en este estudio el resultado de volumen por modelo, poseen la misma varianza, aplicado a muestras de tamaños iguales, por medio de las ecuaciones siguientes:

$$b = \frac{[(s_1^2)^{n_1-1}(s_2^2)^{n_2-1} \dots (s_k^2)^{n_k-1}]^{1/(N-k)}}{s_p^2} \quad (\text{Ec. 10})$$

donde, el valor de s_n^2 representa la varianza para cada muestra,

$$b < b_k(\alpha; n_1, n_2, \dots, n_k) \quad (\text{Ec. 11})$$

quedando la ecuación resultante:

$$b_k(\alpha; n_1, n_2, \dots, n_k) \approx \frac{n_1 b_k(\alpha, n_1) + n_2 b_k(\alpha, n_2) + \dots + n_k b_k(\alpha, n_k)}{N} \quad (\text{Ec. 12})$$

2.1.5.2. Prueba de Kruskal-Wallis

Según lo mencionado por Walpole *et al.*, (2012) se interpreta lo siguiente: Kruskal-Wallis (H), se aplica para demostrar que las “k” muestras independientes vienen de poblaciones iguales, es una prueba no paramétrica, se detecta la equivalencia de las medias para el análisis de varianzas, según la ecuación siguiente:

$$h = \frac{12}{n(n+1)} \sum_{i=1}^k \frac{r_i^2}{n_i} - 3(n+1) \quad (\text{Ec. 13})$$

La “h” se aproxima a una distribución Chi cuadrado con $k-1$ grados de libertad, para esta prueba se debe utilizar como mínimo 5 observaciones.

2.1.6. Métodos gráficos para observar normalidad

De manera visual se puede tener una primera conclusión sobre la normalidad en una serie de datos, la cual sirve para orientar y confirmar después por medios de significación estadística la presencia de normalidad o no.

Presentan ventajas en la rapidez y sencillez para una primera conclusión sobre la normalidad, en el presente trabajo de graduación se toma en cuenta los siguientes métodos gráficos.

2.1.6.1. Histograma

Por medio de este gráfico se puede estimar la distribución que pueda tener la muestra por estudiar, Walpole *et al.*, (2012) establece: “La información que brinda una distribución de frecuencias relativas en forma tabular es más fácil de entender si se presenta en forma gráfica a partir de los puntos medios de cada intervalo y las frecuencias relativas se construye el histograma” (p.24).

Con la gráfica generada se analiza si existe simetría o un sesgo ya sea para la izquierda o derecha, también a través de la gráfica se observa si asemeja la forma de una distribución normal.

2.1.6.2. Gráfica Q-Q

Para está gráfica se representan los cuantiles de la distribución de datos, en la cual se compara la distribución estudiada contra una distribución lineal

teórica, en la cual, si ambas distribuciones coinciden, se tendría una confirmación de tener una distribución normal, de no tener una tendencia definida de la distribución estudiada no se posee normalidad en la distribución estudiada.

2.1.6.3. Diagrama de caja

Siendo una herramienta de diagnóstico para observar la distribución de los datos, Walpole *et al.*, (2012) utiliza este tipo de gráfico para: “reflejar propiedades de una muestra, la cual encierra el rango inter-cuartil de los datos en una caja que contiene la mediana representada y tiene como extremos el percentil 75 (cuartil superior) y el percentil 25 (cuartil inferior)” (p.25).

Además, en este tipo de diagrama se prolongan líneas que reciben el nombre de bigotes, estos son utilizados para indicar que tan distanciadas se encuentran las observaciones, cuando se estudia muestras grandes el gráfico indica el centro de las mediciones, la variabilidad y el grado de asimetría.

2.1.7. Pruebas estadísticas de normalidad

Se utilizan pruebas de normalidad en un conjunto de datos para poder determinar si el comportamiento de estos corresponde a una distribución de probabilidad normal.

2.1.7.1. Shapiro-Wilk

Uno de los análisis con mejor eficacia para Pedrosa, Juarros-Basterretxea, Robles-Fernández, Basteiro y García-Cueto (2015) está fundamentado en una gráfica de probabilidad donde se examina la regresión de los análisis sobre los valores esperados de la distribución concerniente a la hipótesis, y la variable W

expresa al cociente de dos aproximaciones de la varianza para una distribución normal.

2.1.7.2. Kolmogorov - Smirnov

Según Levin y Rubin (2004) “es un método no paramétrico sencillo para probar si existe una diferencia significativa entre una distribución de frecuencias observada y una distribución de frecuencias teórica. La cual está planteada en base a la siguiente ecuación” (p.656):

$$D_n = \max|F_e - F_o| \quad (\text{Ec. 14})$$

donde:

D_n = desviación absoluta.

F_e = frecuencias relativas esperadas acumuladas.

F_o = frecuencias acumuladas relativas observadas.

De lo mencionado por los autores Pedrosa *et al.*, (2015) se puede interpretar lo siguiente para los métodos de análisis de normalidad de Anderson Darling y Cramer-von Mises.

2.1.7.3. Anderson Darling

Es un análisis de bondad, basado entre la diferencia de cuadrados entre distribuciones, dando mayor importancia a los datos que se encuentran en los límites de la distribución de datos.

2.1.7.4. Cramer-von Mises

Este método es similar al método de Anderson Darling, basado en la diferencia de cuadrados en las distribuciones, con la diferencia que este método no les da importancia a los valores límites en la distribución.

2.1.8. Correlación

En el presente trabajo de graduación se buscaba conocer si existe una asociación o dependencia del volumen total encontrado con las variables presentes en los modelos matemáticos de calibración evaluados, ya sea una correlación positiva o negativa.

Para este término, el autor Navidi (2006) establece: “si X y Y son variables aleatorias conjuntamente distribuidas, la $Cov(X, Y)$ mide la intensidad de la relación lineal entre ellas. La covarianza tiene unidades, que son las unidades del producto de las unidades de X por las unidades de Y” (p.140).

Estableciendo las variables X y Y tomadas de forma aleatoria, distribuidas con desviaciones estándar, representadas como σ_X y σ_Y . La correlación para las variables determinadas se establece como $\rho_{X,Y}$ según la ecuación siguiente:

$$\rho_{X,Y} = \frac{Cov(X,Y)}{\sigma_X \sigma_Y} \quad (\text{Ec. 15})$$

En donde el valor de correlación está establecido en un intervalo numérico de medida de -1 a 1.

2.1.8.1. Correlación e independencia

Por medio del autor Navidi (2006) se puede interpretar cuando se encuentra resultante el valor numérico cero, la covarianza entre dos variables “X

y Y” demuestra una nula relación lineal, y se concluye que no están correlacionadas.

Las variables “X y Y” son aleatorias independientes, entonces las variables nunca estarán correlacionadas, debido a que no existe ninguna relación lineal o de otro tipo entre ellos.

2.1.8.2. Análisis de correlación

Pérez (2008) establece que: “el coeficiente de correlación es un parámetro que indica el grado de relación simultáneo entre dos variables, aunque no existe distinción entre la variable independiente y la dependiente. La correlación mide la asociación, que no significa causalidad” (p.465).

2.1.8.3. Clasificación y su interpretación del coeficiente de correlación

Pérez (2008) establece una categorización para el coeficiente de correlación lineal, delimitado en valores entre -1 y +1, de la manera siguiente:

De ± 0.96 a ± 1.0 (correlación perfecta).

De ± 0.85 a ± 0.95 (correlación fuerte).

De ± 0.70 a ± 0.84 (correlación significativa).

De ± 0.50 a ± 0.69 (correlación moderada).

De ± 0.20 a ± 0.49 (correlación débil).

De ± 0.10 a ± 0.19 (correlación muy débil).

De ± 0.09 a ± 0.00 (correlación nula o inexistente).

2.1.8.4. Verificación de hipótesis en el coeficiente de correlación

Luego de disponer del coeficiente de correlación “r”, se deben establecer las hipótesis siguientes: hipótesis nula (H_0) donde no existe correlación para las variables del modelo matemático con el volumen encontrado y una hipótesis alternativa (H_1) en el cual existe correlación en alguna de las variables con el volumen encontrado (Shong, 2010).

2.1.8.5. Correlación de Spearman

Esta correlación es utilizada cuando no se tiene una distribución normal del grupo de datos, se fundamenta en asignar rangos a los valores de las variables, el coeficiente de Spearman se identifica como r_s o rho.

$$r_s = \frac{\sum_{i=1}^n ((\text{rango}(x_i) - \overline{\text{rango}(x)}) (\text{rango}(y_i) - \overline{\text{rango}(y)}))}{\sqrt{\sum_{i=1}^n ((\text{rango}(x_i) - \overline{\text{rango}(x)})^2) \sum_{i=1}^n ((\text{rango}(y_i) - \overline{\text{rango}(y)})^2)}} \quad (\text{Ec. 16})$$

donde:

x_i : variable aleatoria.

y_i : variable aleatoria.

2.1.8.6. Correlación de Pearson

Según Shong (2010) este tipo de correlación es común en las asociaciones de dos variables continuas, y es definido como el radio de la covarianza de dos variables al producto de sus respectivas desviaciones estándar, definido como ρ (rho):

$$\rho = \frac{\text{Cov}(X,Y)}{\sigma_X \sigma_Y} \quad (\text{Ec. 17})$$

Si el valor de coeficiente es positivo significa un incremento o decrecimiento de las variables de manera simultánea. Si el valor de coeficiente es negativo establece que al incrementarse una variable la otra variable decrece.

2.1.8.7. Correlación de Kendall

Por medio del autor Shong (2010) se puede interpretar el coeficiente tau de Kendall, como útil para estimar la correlación cuando existen múltiples variables independientes. Muy parecido al método de correlación de Spearman. Aplicado cuando una tercera variable causa efectos en la asociación entre las primeras dos variables evaluadas.

2.1.9. Diseño de experimentos

Este trabajo de graduación está fundamentado en el método de investigación que establece Gutiérrez y De la Vara (2008) en donde se utiliza el método científico por medio de técnicas de ingeniería y estadísticas para comprender un proceso o sistema.

2.1.9.1. Experimento

Se puede definir de acuerdo con Gutiérrez y De la Vara (2008) como, “un cambio en las condiciones de operación de un sistema o proceso, que se hace con el objetivo de medir el efecto del cambio sobre una o varias propiedades del producto o resultado” (p.7).

En este estudio, el experimento fue la calibración de un contenedor volumétrico por medio de 3 procedimientos de calibración en el cual se analizó la mejor exactitud del resultado.

2.1.9.2. Unidad experimental

En el presente estudio la unidad experimental se tomó como el volumen medido a través de los contenedores volumétricos, para el análisis de diseño de experimentos es fundamental el establecer esta unidad experimental.

2.1.9.3. Variables, factores y niveles

Para todo proceso intervienen varios tipos de variables o factores que sirven para analizar el experimento a desarrollar, existen distintos tipos definidos por Gutiérrez y De la Vara (2008) como lo son:

- Variables de respuesta, son los resultados para cada prueba experimental, en este estudio es el volumen estimado luego de la calibración de un contenedor.
- Factores controlables, son aquellas variables de los materiales en el experimento que poseen un valor fijo, en este caso se pueden establecer como los coeficientes de expansión térmica del material de los contenedores.
- Factores no controlables (de ruido), aquellas variables que no se pueden controlar en el ensayo, en este estudio fueron los parámetros ambientales, la temperatura del agua.
- Factores estudiados, son aquellas que se investigan, y su influencia en las variables de respuesta, en este trabajo los valores se identifican como la escala de medida de los contenedores de volumen.

2.1.10. Método de reproducibilidad y repetibilidad

En metrología es determinante conocer y poseer una buena calidad en las mediciones, por lo que es necesario analizar la variación de estas, siendo representado a través del error, en donde existen los factores de influencia del operador (reproducibilidad) y del resultados en las mediciones (repetibilidad).

2.1.10.1. Calidad de mediciones

Al realizar mediciones en una variable, se debe cuestionar la calidad en los resultados y establecer el posible error que el resultado pueda tener, como lo especifican Gutiérrez y De La Vara (2009) “es frecuente al realizar una medición a cierta variable se esté tentado a creer ciegamente en los números que se generan, sin detenerse a cuestionar su calidad, y sin preguntarse cuál es el posible error que ese número trae consigo” (p.280). Además, mencionan que los datos obtenidos pueden ser engañosos y las decisiones derivadas de estas pueden ser incorrectas e influenciar en un proceso.

Con lo anterior se comprende que las mediciones se encuentran relacionadas a los procesos con el fin de mejorar la calidad en un producto o servicio, está debe ser medible para poder cuantificar lo defectuoso de lo aceptable. Con base en lo indicado por los autores Gutiérrez y De La Vara (2009) se puede interpretar los conceptos, la precisión existe cuando las mediciones en cualquier proceso poseen valores repetibles entre ellos, sin importar si el valor resultante es correcto o incorrecto. Por otra parte, la exactitud o sesgo será la variación que presentan las mediciones respecto a un valor de referencia conocido.

En este estudio se acoplaron estos conceptos para aplicarlos en la solución de la búsqueda del mejor modelo matemático en la calibración de contenedores volumétricos por medio del método volumétrico.

2.1.11. Método de estudio largo de reproducibilidad y repetibilidad

La exactitud comprende de la reproducibilidad y repetibilidad, se puede establecer que la repetibilidad para un instrumento es la variación en las mediciones en distintos ensayos en condiciones similares y llevadas a cabo por el mismo operador.

La reproducibilidad es la variación en las mediciones en condiciones que varían con el tiempo.

Gutiérrez y De La Vara (2009) explican que los “Estudios R&R evalúan de modo experimental qué parte de la variabilidad total observada en los datos es atribuible al error de medición” (p.284).

Además, estos estudios permiten cuantificar el error de la medición, dando una categorización o significancia de este error contra las tolerancias del instrumento de medición posee, ya sea por el fabricante o por normativa.

Como lo explica Gutiérrez y De La Vara (2009), las variables a estudiar en un R&R son:

- σ_{total}^2 = Variabilidad total observada
- σ_{prod}^2 = Varianza atribuible al producto (partes o piezas)
- σ_{instr}^2 = Variabilidad o error del instrumento
- σ_{oper}^2 = Variabilidad o error por los operadores

Estableciendo las ecuaciones siguientes:

$$\sigma_{total}^2 = \sigma_{prod}^2 + \sigma_{oper}^2 + \sigma_{instr}^2 \quad (\text{Ec. 18})$$

donde:

$$\sigma_{oper}^2 = \sigma_{repeti}^2 \text{ y } \sigma_{oper}^2 = \sigma_{reprod}^2 \quad (\text{Ec. 19})$$

quedando:

$$\sigma_{R\&R}^2 = \sigma_{repeti}^2 + \sigma_{reprod}^2 \quad (\text{Ec. 20})$$

Para este trabajo de graduación el análisis R&R se establece de la siguiente manera:

- 1 operador
- 1 contenedor patrón
- 1 contenedor bajo calibración
- 3 modelos matemáticos con distintas variables por medir
- 20 mediciones realizadas en las mismas condiciones
- Las 20 mediciones tomadas aplican para los 3 modelos matemáticos de calibración.

2.1.12. Análisis de varianza (ANOVA) en el estudio R&R

Gutiérrez y De La Vara (2009) determinan que el análisis de varianza (ANOVA) establece y calcula las fuentes de variación en el estudio R&R, el método distribuye la variación total (σ_{total}^2) de la siguiente manera:

$$\sigma_{total}^2 = \sigma_{parte}^2 + \sigma_{operxparte}^2 + \sigma_{oper}^2 + \sigma_{instr}^2 \quad (\text{Ec. 21})$$

En el cual $\sigma_{operxparte}^2$ es una variable que es componente de la variabilidad por parte de la reproducibilidad.

$$\sigma_{repeti}^2 = \sigma_{instr}^2 \text{ y } \sigma_{reprod}^2 = \sigma_{oper}^2 + \sigma_{operxparte}^2 \quad (\text{Ec. 22})$$

Y con lo establecido de $\sigma_{R\&R}^2$ anteriormente, aplicando el análisis de ANOVA la ecuación queda de la siguiente manera:

$$SC_{total} = SC_{parte} + SC_{oper} + SC_{operxparte} + SC_{error} \quad (\text{Ec. 23})$$

donde SC_{error} se interpreta como la repetibilidad.

Al dividir cada suma de cuadrados por sus grados de libertad se obtienen los cuadrados medios (CM), con esto se pueden construir pruebas estadísticas para verificar diferencias entre los instrumentos, el operador y la presencia de efecto de interacción (operador x instrumento).

Por medio del ANOVA, se establecen los estimadores de los componentes de varianza para cada caso dados por:

$$\sigma_{inst}^2 = CM_{error} \quad (\text{Ec. 24})$$

$$\sigma_{inst}^2 = \frac{CM_{parte} - CM_{operaxparte}}{to} \quad (\text{Ec. 25})$$

$$\sigma_{opera}^2 = \frac{CM_{opera} - CM_{operaxparte}}{tp} \quad (\text{Ec. 26})$$

$$\sigma_{operaxparte}^2 = \frac{CM_{operaxparte} - CM_{error}}{t} \quad (\text{Ec. 27})$$

Por medio de las ecuaciones anteriores se obtiene la repetibilidad, la reproducibilidad y el error de medición, los cuales, para una mejor interpretación se expresan como porcentajes de la variación total y de la tolerancia.

2.1.13. Índice precisión y tolerancia (P/T)

Se representa a través de la ecuación siguiente, como lo establece Gutiérrez y De La Vara (2009):

$$\frac{P}{T} = \frac{EM}{ES-EI} \times 100 = \%R\&R \quad (\text{Ec. 28})$$

donde:

EM, se refiere al error de medición expandido.

(ES – EI) es la variabilidad tolerada para la característica de la calidad que se mide.

2.1.14. Criterio de decisión para el índice de precisión y tolerancia

El criterio e interpretación para precisión y tolerancia (P/T) lo establecen Gutiérrez y De La Vara (2009) de la siguiente manera:

$P/T \leq 10 \%$, excelente proceso de medición.

$10 \% < P/T \leq 20 \%$, bueno.

$20 \% < P/T \leq 30 \%$, marginal (casi inaceptable).

$P/T \geq 30 \%$, inaceptable y debe corregirse.

2.1.15. Exactitud

Por medio de lo establecido por Gutiérrez y De La Vara (2009) se interpreta lo siguiente: debido a que el contenedor utilizado en el estudio es un instrumento patrón, entonces es posible estimar la exactitud o sesgo del instrumento. La exactitud, se presenta como el valor de volumen resultante y la media muestral del volumen, a través de la siguiente ecuación:

$$\%Exactitud = \frac{\text{exactitud}}{\text{tolerancia}} \times 100 \quad (\text{Ec. 29})$$

2.1.15.1. Criterio para la toma de decisión de exactitud

Gutiérrez y De La Vara (2009) establecen que entre mayor sea el porcentaje de exactitud el instrumento posee mayor variación en su resultado

catalogándolo como descalibrado, y se demuestra por medio del índice P/T, descrito anteriormente.

2.1.16. Muestreo aleatorio estratificado

Scheaffer, Mendenhall y Ott (1986) establecen este concepto como: “una muestra aleatoria estratificada es la obtenida mediante la separación de los elementos de la población en grupos que no presente traslapes, llamadas estratos, y la selección posterior de una muestra irrestricta aleatoria simple de cada estrato” (p.78).

Se aplicó este concepto dado que se realiza la calibración de un contenedor volumétrico de la misma capacidad de volumen, aplicando diferentes modelos matemáticos para obtener el volumen objetivo.

Debido a ser la primera vez que se realiza este tipo de estudio, se consideró la toma de muestras de 20 datos para los modelos matemáticos a estudiados.

De los autores Scheaffer *et al.*, (1986) se puede interpretar que uno de los beneficios de aplicar el muestreo aleatorio estratificado es contar con un límite más pequeño en el error de estimación, el cual puede suceder si las mediciones dentro de los estratos son homogéneas.

La notación para el muestreo aleatorio estratificado es el siguiente:

L = Número de estratos.

N_i = número de unidades muestrales en el estrato i .

N = número de unidades muestrales en la población = $N_1 + N_2 + \dots + N_L$.

2.1.17. Cálculo de la media y el total poblacional

El cálculo del total poblacional, determinadas por Scheaffer *et al.*, (1986), se desarrolló utilizando las siguientes ecuaciones:

Cálculo de la media:

$$\overline{y_{st}} = \frac{1}{N} [N_1 \overline{y_1} + N_2 \overline{y_2} + \dots + N_L \overline{y_L}] = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^L N_i \overline{y_i} \quad (\text{Ec. 30})$$

Por medio de un varianza estimada de $\overline{y_{st}}$

$$\widehat{V}(\overline{y_{st}}) = \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^L N_i^2 \left(\frac{N_i - n_i}{N_i} \right) \left(\frac{s_i^2}{n_i} \right) \quad (\text{Ec. 31})$$

Con un límite de error de estimación:

$$B = 2\sqrt{\widehat{V}(\overline{y_{st}})} \quad (\text{Ec. 32})$$

Teniendo el valor de la media, se puede estimar el total poblacional, derivadas de las ecuaciones anteriores, quedando la siguiente manera.

El estimador del total poblacional τ , se obtiene por medio de:

$$N\overline{y_{st}} = [N_1 \overline{y_1} + N_2 \overline{y_2} + \dots + N_L \overline{y_L}] = \sum_{i=1}^L N_i \overline{y_i} \quad (\text{Ec. 33})$$

La varianza estimada de $N\overline{y_{st}}$:

$$\widehat{V}(N\overline{y_{st}}) = N^2 \widehat{V}(\overline{y_{st}}) = \sum_{i=1}^L N_i^2 \left(\frac{N_i - n_i}{N_i} \right) \left(\frac{s_i^2}{n_i} \right) \quad (\text{Ec. 34})$$

Y el límite de error de estimación, por medio de:

$$B = 2\sqrt{\widehat{V}(N\overline{y_{st}})} \quad (\text{Ec. 35})$$

2.1.18. Selección del tamaño de muestra para establecer las medias totales poblacionales

Luego de plantear las ecuaciones para establecer la media y un total poblacional se procedió a encontrar el tamaño de muestra, que en este caso es parte de los objetivos específicos del trabajo de estudio, lo cual se puede interpretar de los autores Scheaffer *et al.*, (1986), lo siguiente, el número de observaciones necesarias para estimar una media poblacional estableciendo un límite en el error de estimación, se encuentra al establecer dos desviaciones estándar del estimador. Donde se establece por medio de siguiente ecuación:

$$2\sqrt{\hat{V}(\bar{N}\bar{y}_{st})} = B \quad (\text{Ec. 36})$$

A partir de esta ecuación a utilizarse con n datos para determinar la muestra requerida con un límite en el error de estimación B, se utilizaron las ecuaciones siguientes:

$$n = \frac{N\sigma^2}{(N-1)D + \sigma^2} \quad (\text{Ec. 37})$$

$$D = \frac{B^2}{4} \quad (\text{Ec. 38})$$

donde σ^2 es la varianza de cada modelo matemático evaluado.

2.2. Fundamentos de metrología

La metrología radica en la necesidad del ser humano de realizar mediciones, por lo cual es importante el conocer los principales conceptos de esta rama de la ciencia.

2.2.1. Metrología

De los autores Marbán y Pellecer (2002), definen que: “metrología es la ciencia de las mediciones y que medir es comparar con algo (unidad) que se toma como base de comparación” (p.1).

El término aplica a todas aquellas aplicaciones teóricas y prácticas en las mediciones, incluyendo la estimación de incertidumbre para la medición. El progreso de los pueblos siempre está relacionado con su avance en las mediciones, y siguen siendo una parte permanente e integrada del diario vivir.

Se puede inferir de lo establecido por EURAMET e.V. (2008), que la metrología cubre tres ejes principales, las cuales son, la descripción de las unidades de medida, el desarrollo de estas unidades antes establecidas por medios científicos y por último la trazabilidad de las mediciones por medio de patrones de medición.

2.2.2. La convención del metro

Es el convenio alcanzado por 48 países, en la cual se da la autoridad a la Conferencia General de Pesas y Medidas (CGPM), al Comité Internacional de Pesas y Medidas (CIPM) y al Buró Internacional de Pesas y Medidas (BIPM) para operar en el área de la metrología, este fue firmado en Paris en 1875 por 17 países. Fue modificada levemente en 1921 y es aún hoy la base de todos los acuerdos internacionales en unidades.

Con la evolución y avance del comercio a nivel mundial, la metrología es de mayor importancia y se da una mayor relevancia a la relación entre términos como lo son la metrología y la calidad, las mediciones interactuando con el control

de calidad y, por último, la metrología relacionado con la acreditación y certificación de laboratorios.

La metrología está basada en confianza, la cual afianza y conecta las actividades humanas.

La confianza en la metrología se observa y se fortalece con el aumento del uso de los apoyos de cooperación, y la unificación de unidades y procedimientos de medida que son aceptadas por todos los organismos de acreditación.

2.2.3. El Sistema Internacional de Unidades (SI)

EURAMET e.V (2008) establece que: “es un sistema coherente de unidades adoptado y recomendado en 1960 por la XI Conferencia General de Pesas y Medidas –CGPM-, para la XIV –CGPM- en 1971” (p. 59). El cual está apoyado en el sistema métrico decimal, aportando en homogeneizar y/o normalizar las mediciones en el mundo.

El Sistema Internacional de Unidades puede dividirse en unidades básicas y derivadas.

2.2.3.1. Unidades básicas del SI

Las unidades básicas del SI, como su nombre lo indica, son las mismas para cualquier región del mundo, ofreciendo uniformidad, confianza y protección en las mediciones.

Las siete unidades fundamentales son longitud (metro, m), masa (kilogramo, kg), tiempo (segundo, s), corriente eléctrica (Ampere, A), temperatura termodinámica (Kelvin, K), intensidad luminosa (candela, cd), cantidad de sustancia (mol).

2.2.3.2. Unidades secundarias del SI

De lo señalado por la Oficina Internacional de Pesas y Medidas (2006) se puede entender que estas se forman por medio de la unión entre las siete unidades básicas.

En este trabajo de graduación una unidad derivada de relevancia es la magnitud volumen.

2.2.4. Magnitud volumen

Por medio de lo establecido en EURAMET e.V. se define como una magnitud derivada, donde se observa las tres dimensiones de un objeto, ésta viene procedente de la magnitud básica Longitud, identificado de la siguiente forma:

- Símbolo del SI: m^3
- Símbolos aceptados por el SI: L

La magnitud de volumen se encuentra involucrada en muchos procesos de producción proveyendo de exactitud a la cantidad de líquido presente en un recipiente, análisis en laboratorios y en verificaciones de volumen en las cuales se protege al consumidor, por ejemplo, en la cantidad de combustible que se dispensa en una bomba de combustible.

En el presente trabajo el enfoque principal está basado en la magnitud volumen, analizando tres modelos matemáticos empleados en la calibración de medidores volumétricos.

2.2.5. Trazabilidad y calibración

Ambos conceptos son esenciales e importantes para comprender la metrología, y se pueden interpretar de la siguiente forma:

2.2.5.1. Trazabilidad al SI

De lo establecido por EURAMET e.V. (2008) se puede interpretar este concepto como un vínculo sin interrupciones de comparaciones con incertidumbres determinadas, lo cual asegura que las mediciones se encuentran relacionadas hacia patrones de mayor jerarquía hasta alcanzar la unidad básica del SI.

La trazabilidad se obtiene por medio de institutos nacionales de metrología o de laboratorios secundarios.

Está permite rastrear la procedencia de las mediciones, de determinados instrumentos utilizados para la calibración hacia el SI, para este trabajo se establece que el Volumen viene derivada de las unidades de medida del SI.

2.2.5.2. Calibración

Es de suma importancia para garantizar la exactitud en las mediciones para cualquier instrumento empleado en un laboratorio, industria, academia u otra área, se conocen distintos conceptos de este término, del cual interesa el

establecido por EURAMET e.V. (2008) y se interpreta como una herramienta fundamental que garantiza la trazabilidad aportada por la calibración de un instrumento.

La calibración aporta las características metrológicas de un instrumento y se logra por medio de la comparación directa con patrones de medida o con un material de referencia certificado.

Determina que existen cuatro puntos principales para la calibración de un instrumento y son, demostrar la trazabilidad, garantizar las mediciones, establecer la exactitud del instrumento y establecer la confianza de las mediciones del instrumento.

La calibración, además de relacionar la magnitud al SI, ofrece confiabilidad de la medición, cumpliendo normas internacionales de calidad y del aseguramiento metrológico.

2.3. Recipientes volumétricos

También reciben el nombre de medidores volumétricos, son instrumentos de medición en su mayoría fabricados en acero inoxidable, los cuales poseen mayor exactitud, poseen un tiempo de vida prácticamente ilimitado, dependiendo del cuidado y uso del contenedor. Los costes de mantenimiento y reparación se mantienen a una fracción del coste de nuevas unidades.

Estos recipientes están diseñados para efectuar de manera fácil, confiable, económica y exacta, las mediciones de verificación de cualquier recipiente utilizado en cualquier proceso de medición.

Para este estudio, el término contenedor volumétrico representa aquellos instrumentos de medición catalogados como se representa en la tabla siguiente:

Tabla III. **Contenedores volumétricos**

Instrumento de medición	Intervalo de medición
Medidas volumétricas metálicas con cuello graduado	1 L a 5 000 L
Recipientes volumétricos	1 L a 5 000 L

Fuente: Escalante *et al.*, (2004). *Guía técnica sobre trazabilidad e incertidumbre en la calibración de medidas volumétricas por el método de transferencia volumétrica. Subcomités de los Laboratorios de Calibración y de Ensayo CENAM, México.*

Existen otros tipos de contenedores volumétricos como se pueden mencionar:

- Contenedores volumétricos utilizados para verter líquidos, poseen características principales como válvulas de drenado, niveles de ajuste y lector de escala de medición en algunos casos.
- Contenedores volumétricos utilizados para contener líquidos, con principales características como sujetador para su traslado, posee un nivel de superficie estable, escala de medición.

El lector de escala que posee un contenedor, es importante para la medición y calibración, en la siguiente figura se muestra cómo debe realizarse la medición.

Figura 1. **Forma de medición en el nivel de escala del contenedor**



Fuente: [Fotografía de NIST Special Publication] (Estados Unidos, 2006).

2.3.1. Métodos de calibración para contenedores volumétricos

Existen diferentes métodos de calibración para los instrumentos de medición de volumen, en especial para los contenedores volumétricos, basado en los autores Escalante *et al.*, (2004), los métodos son:

- Método gravimétrico, es el método más exacto en la determinación del volumen de cualquier recipiente, el cual funciona por medio de la masa de agua contenida en un volumen específico, evaluando las diferencias en las mediciones de masa de un recipiente vacío y masa de un recipiente con agua, comparadas con masas de referencia y otros factores de influencia para obtener el volumen.

- Método volumétrico, es más para el desarrollo de la calibración, el cual requiere menor tiempo, se determina el volumen mediante la transferencia del volumen de agua de un patrón volumétrico al recipiente en calibración.

2.3.2. Parámetros de condiciones ambientales a controlar para una calibración

- La temperatura del laboratorio debe estar alrededor de 20 °C, con variaciones de hasta 1 °C.
- La humedad relativa debe estar entre 50 % y 60 %, con variaciones de hasta 5 %.
- Las variaciones de presión atmosférica pueden ser de 1 hPa durante el proceso de calibración.

2.3.3. Lectura del menisco

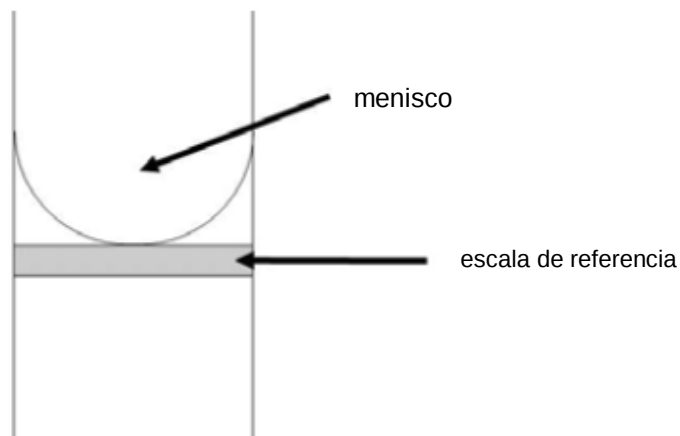
Esta variable es importante para el cálculo del volumen de un instrumento, en donde el diámetro del cuello tiene gran relevancia, entre mayor sea este mayor será el margen de error al realizar la medición, además es un parámetro que puede variar según sea la persona que realice la medición además depende del nivel de limpieza que el instrumento posee. En las figuras siguientes se muestra la lectura del menisco en un nivel de escala de un contenedor de volumen, comparado con la forma teórica de percepción de esta lectura.

Figura 2. **Lectura del menisco en un contenedor de volumen**



Fuente: [Fotografía de EURAMET e.V. Technical Committee for Flow] (Alemania, 2013).

Figura 3. **Forma en la cual debe verse el menisco para su registro**



Fuente: EURAMET e.V. Technical Committee for Flow. (2013). *Guidelines on the Calibration of Standard Capacity Measures using the Volumetric Method*. EURAMET, Alemania, e.V. cg-21.

2.4. Modelos matemáticos por analizar

Una característica especial del método de calibración es la validación que se realiza para ofrecer la confianza en la medición, esto conlleva en el análisis del modelo matemático a utilizar, para el presente trabajo se estudia tres modelos

matemáticos validados por Institutos de Metrología que cuentan con reconocimiento internacional demostrado a través de su competencia técnica en el transcurso de los años.

2.4.1. Procedimiento de EURAMET, Unión Europea

Para determinar el volumen de la capacidad del medidor o recipiente volumétrico se aplica la ecuación 39, como se establece en EURAMET e.V. (2013), de la siguiente forma:

$$V_t = V_o[1 - \gamma_{RS}(t_{ORS} - t_{RS}) + \beta(t_{SCM} - t_{RS}) + \gamma_{SCM}(t - t_{SCM})] \quad (\text{Ec. 39})$$

donde:

V_t : se refiere al volumen del recipiente a calibrar a la temperatura ambiental de referencia.

V_o : aplica al volumen del medidor patrón a su temperatura de referencia.

γ_{RS} : se refiere al coeficiente cúbica de expansión del recipiente patrón.

β : representa el coeficiente de expansión cúbica del líquido (agua).

γ_{SCM} : refiere al coeficiente de expansión cúbica del medidor a calibrar.

t_{ORS} : describe la temperatura de referencia del medidor patrón.

t : aplica a la temperatura de referencia del medidor a calibrar.

t_{SCM} : se refiere a la temperatura del líquido utilizado en el recipiente al calibrar.

t_{RS} : describe la temperatura promedio del líquido en el medidor patrón.

El valor de volumen promedio se determina por:

$$\overline{V}_c = \frac{\sum_{i=1}^n V_{Ci}}{n} \quad (\text{Ec. 40})$$

donde:

n : establece la cantidad de mediciones realizadas.

2.4.2. Procedimiento de CENAM, México

Para el cálculo del volumen del medidor volumétrico a calibrar a una temperatura ambiente de referencia, se utiliza la ecuación 41, establecido por Escalante, *et al.*, (2004), de la siguiente manera:

$$V_{20} = \frac{\sum_{i=1}^n [\rho_{a\rho_i} [V_{P20} (1 + \alpha_P (t_{P_i} - 20)) + (L_{P_i} \cdot k_P)]] - (L_r \cdot k_r)}{\rho_{a_r} (1 + \alpha_r (t_r - 20))} \quad (\text{Ec. 41})$$

donde:

- V₂₀: Volumen del recipiente volumétrico a calibrar referida a 20 °C, en centímetros cúbicos
- ρ_{ap}: Densidad del agua en el patrón en g/cm³, en la medición “i”
- ρ_{ar}: Densidad del líquido del líquido contenido en el recipiente volumétrico a calibrar, en g/cm³
- V_{P20}: Volumen del recipiente volumétrico patrón referida a 20 °C, en centímetros cúbicos
- α_p: Coeficiente cúbico de expansión térmica para el material del recipiente volumétrico patrón, en °C⁻¹
- α_r: Coeficiente cúbico de expansión térmica del material del recipiente volumétrico a calibrar, en °C⁻¹
- t_{pi}: Temperatura del agua en la medida volumétrica patrón en °C, en el evento i
- t_r: Temperatura del agua en el recipiente a calibrar, en °C
- T₂₀: Temperatura de referencia, en °C
- L_{pi}: Lectura de la escala del recipiente patrón en cm³, en la medición “i”
- L_r: Lectura de la escala del recipiente volumétrico a calibrar, en cm³
- k_p: Factor de corrección de la escala en el recipiente patrón (adimensional)

k_r : Factor de corrección de la escala en el recipiente a calibrar (adimensional).

2.4.3. Procedimiento del NIST, EE. UU.

Para el cálculo de volumen del medidor volumétrico a calibrar a una temperatura de referencia se utiliza el modelo matemático, establecido por Bean *et al.*, (2006) de la siguiente manera:

$$V_t(T_{w,t}) = \frac{\rho(T_{w,s})(V_s + h_s)[1 + \beta_s(T_{w,s} - T_{ref,s})]}{\rho(T_{w,t})} - h_t \quad (\text{Ec. 42})$$

donde:

- V_s Hace referencia al volumen traspasado del patrón de trabajo a una temperatura de referencia,
- H_s Es la desviación de la ubicación del menisco desde cero en la escala de medición del patrón de trabajo, en unidades de volumen, con el signo algebraico apropiado aplicado
- β_s Coeficiente de expansión térmica para el patrón de trabajo,
- $T_{w,s}$ Se refiere a la temperatura en el patrón de trabajo del agua,
- $T_{ref,s}$ Temperatura de referencia para el patrón de trabajo,
- h_t Desviación de la ubicación del menisco desde cero en la escala del cuello del instrumento de volumen bajo prueba, en unidades de volumen,
- $T_{w,t}$ Temperatura del agua en el instrumento de volumen bajo prueba.

2.5. Beneficios de la calibración

- Asegura la clase del equipo.
- Garantizar la trazabilidad.
- Mejorar la exactitud en las medidas y su estimación de la incertidumbre.

- Proporcionar una mejora al aseguramiento metrológico y de la calidad.

3. PRESENTACIÓN DE RESULTADOS

Para cumplir con los objetivos establecidos en el trabajo de graduación, primero se realiza y analiza las mediciones obtenidas en la calibración de un contenedor volumétrico, de la siguiente manera:

3.1. Recopilación de datos

En esta sección se muestran los resultados que se obtuvieron al desarrollar el experimento de calibración de un recipiente de volumen de 10 litros nominal, por medio de transferencia de un recipiente patrón también de 10 litros de valor nominal.

Figura 4. Patrón utilizado de volumen nominal de 10 litros



Fuente: [Fotografía de Laboratorio de Volumen del Centro Nacional de Metrología]. (Guatemala, 2019).

Figura 5. Recipiente por calibrar, valor nominal 10 litros



Fuente: [Fotografía de Laboratorio de Volumen del Centro Nacional de Metrología]. (Guatemala, 2019).

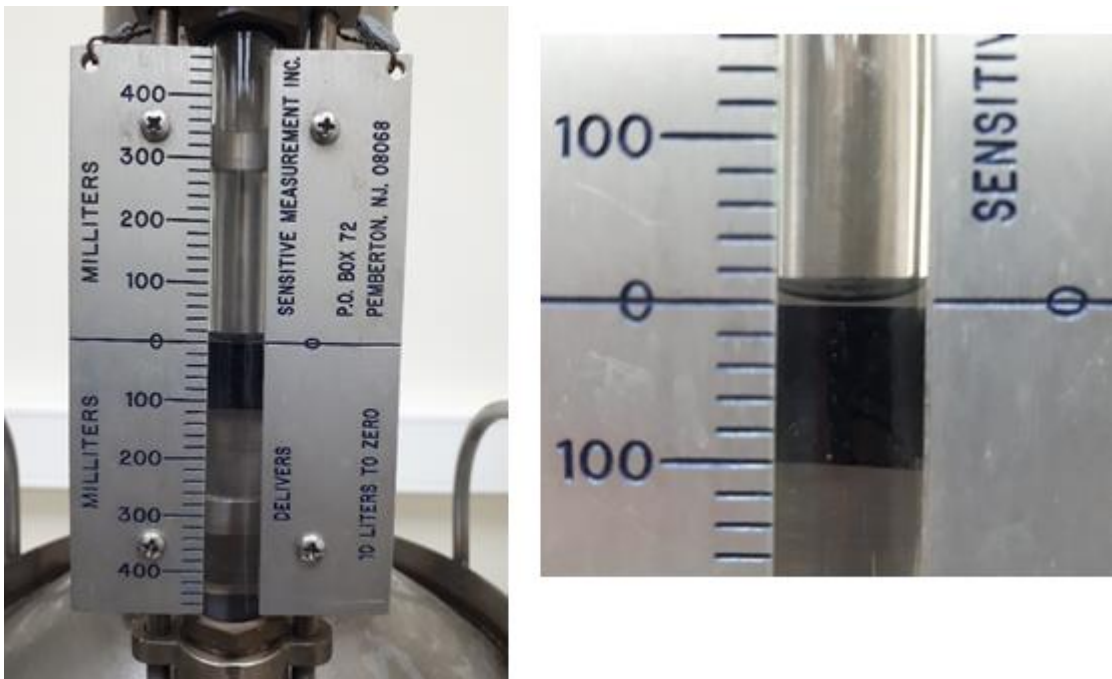
Figura 6. Sistema armado para transferencia de volumen



Fuente: [Fotografía de Laboratorio de Volumen del Centro Nacional de Metrología]. (Guatemala, 2019).

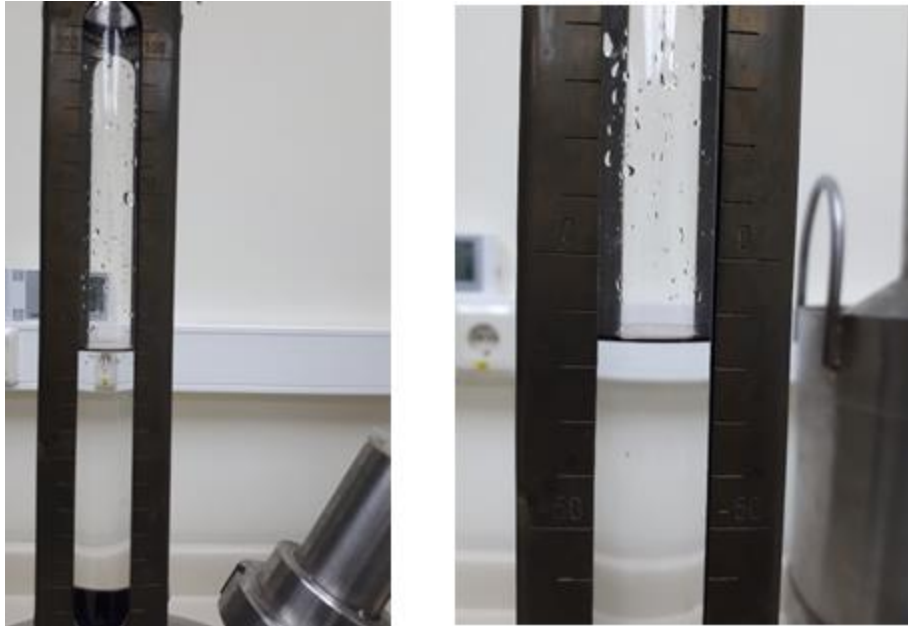
El desarrollo del experimento consistió en la transferencia del recipiente patrón al recipiente a calibrar, utilizando los niveles de escala de cada recipiente, representado por el menisco formado, el cual se toma en consideración para la estimación del volumen total, como se observa en las siguientes imágenes:

Figura 7. **Menisco en el valor nominal de 10 litros del recipiente patrón**



Fuente: [Fotografía de Laboratorio de Volumen del Centro Nacional de Metrología]. (Guatemala, 2019).

Figura 8. **Medida del agua en la escala del recipiente por calibrar**



Fuente: [Fotografía de Laboratorio de Volumen del Centro Nacional de Metrología]. (Guatemala, 2019).

Para las mediciones se realizaron 20 repeticiones, los pasos para la transferencia fueron los siguientes:

- El patrón se llenó hasta el nivel de escala donde indica el valor “0” (cero) el cual representa los 10 litros de valor nominal del recipiente.
- Se midió la temperatura en el recipiente patrón del agua.
- Se realizó el aforo, para establecer el menisco en el recipiente patrón según se observa en las figuras 7 y 8.
- Se tomaron los valores de la temperatura, humedad y presión ambiente previo a la transferencia.
- Se conectó el sistema por medio de conectores y tubos plásticos hacia el recipiente a calibrar.
- Se liberó la llave de recipiente patrón para realizar la transferencia.

- Luego que el flujo dejó de pasar del patrón al recipiente a calibrar, se dejó el sistema abierto por 30 segundos, pasado el tiempo se cerró la llave de paso del patrón.
- Se verificó la escala en el recipiente a calibrar, este valor fue anotado como la medición de volumen en el recipiente a calibrar.
- Se anotó el valor de temperatura del agua del recipiente a calibrar.
- Por último, al finalizar la medición, se tomaron los valores de las condiciones ambientales (temperatura, humedad y presión ambiente)

3.2. Análisis exploratorio de datos

A la serie de datos conseguida se aplicaron métodos estadísticos para la comparación de tres modelos matemáticos y encontrar el modelo con mejor exactitud.

Además, se empleó el método de muestreo irrestricto aleatorio para el establecer el número de muestra representativa para la calibración aplicado al método de transferencia volumétrica.

Por medio de un análisis de correlación se observó la significancia de las variables respecto al volumen resultante.

Para el desarrollo de estos resultados se utilizó el software R y Microsoft Excel.

3.3. Análisis de normalidad

Los datos obtenidos en las mediciones se analizaron para comprobar el comportamiento de la distribución de probabilidad corresponde al tipo normal.

Tabla IV. **Resumen de las series de datos para los tres modelos utilizados**

	EURAMET	CENAM	NIST
Valor mínimo	10000	10000	10000
1 er. cuartil	10000	10005	10005
Mediana	10000	10009	10009
Media	10000	10008	10008
3 er. cuartil	10000	10010	10010
Valor máximo	10000	10015	10015

Fuente: elaboración propia.

Análisis por medio gráfico de los tres modelos de calibración, EURAMET, CENAM y NIST.

Para los 3 modelos se realizaron los análisis de normalidad por medio gráfico, utilizando los análisis gráficos de histograma, box plot y qq plot

Hipótesis para cada modelo:

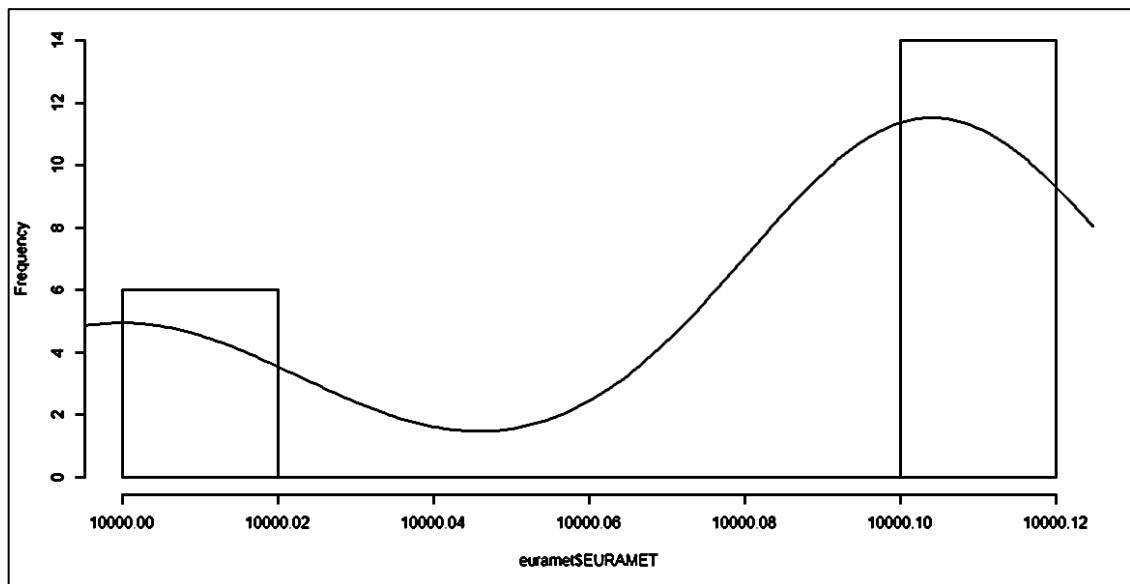
Hipótesis nula: Las series de datos poseen una distribución normal.

Hipótesis alterna: las series no poseen una distribución normal.

3.4. Análisis gráfico de la normalidad

Por medio de la representación gráfica de histograma y ojiva de frecuencia se observan las tendencias que posee una serie de datos, en este caso, se buscaban observar si las series de datos obtenidas para los 3 modelos matemáticos utilizados para la calibración poseen una distribución normal.

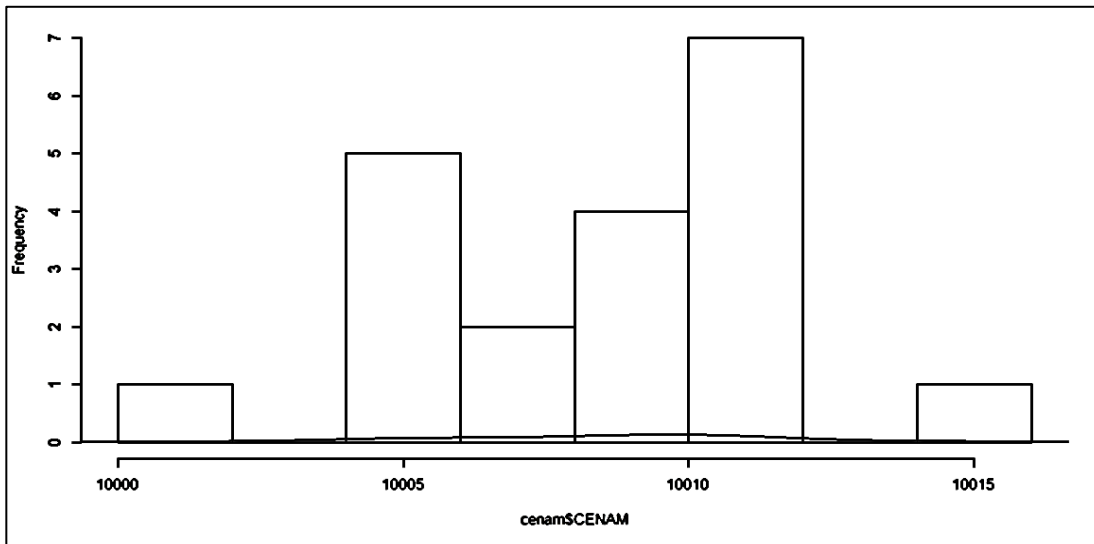
Figura 9. Histograma y ojiva de frecuencia para el modelo EURAMET, en eje X el volumen resultante del modelo y en Y la frecuencia



Fuente: elaboración propia, utilizando R Studio.

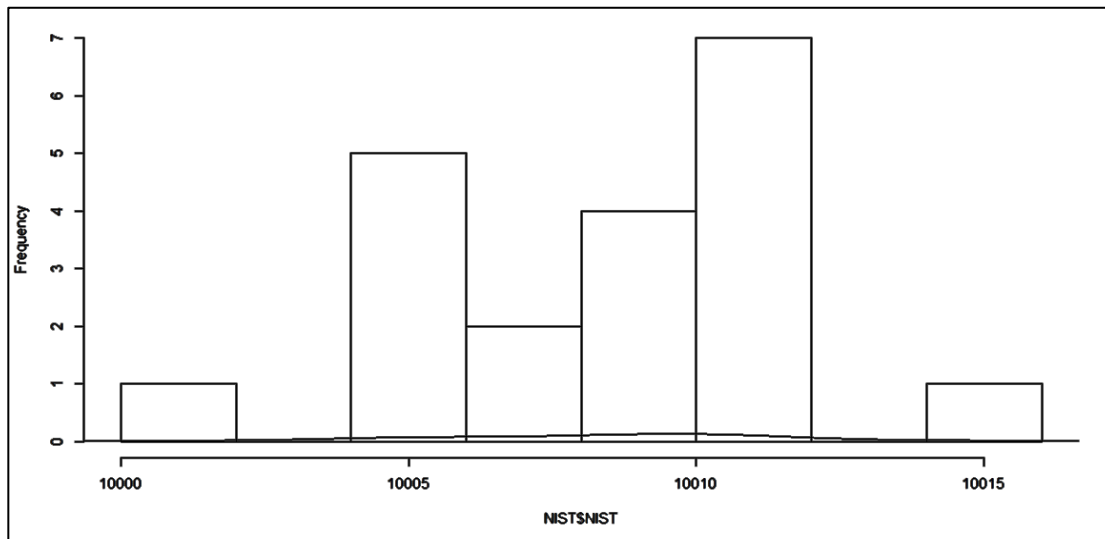
Para el modelo EURAMET, se identificó una nula distribución normal.

Figura 10. **Histograma y ojiva de frecuencia para el modelo CENAM, en eje X el volumen resultante del modelo y en Y la frecuencia**



Fuente: elaboración propia, utilizando R Studio.

Figura 11. **Histograma y ojiva de frecuencia para el modelo CENAM, en eje X el volumen resultante del modelo y en Y la frecuencia**

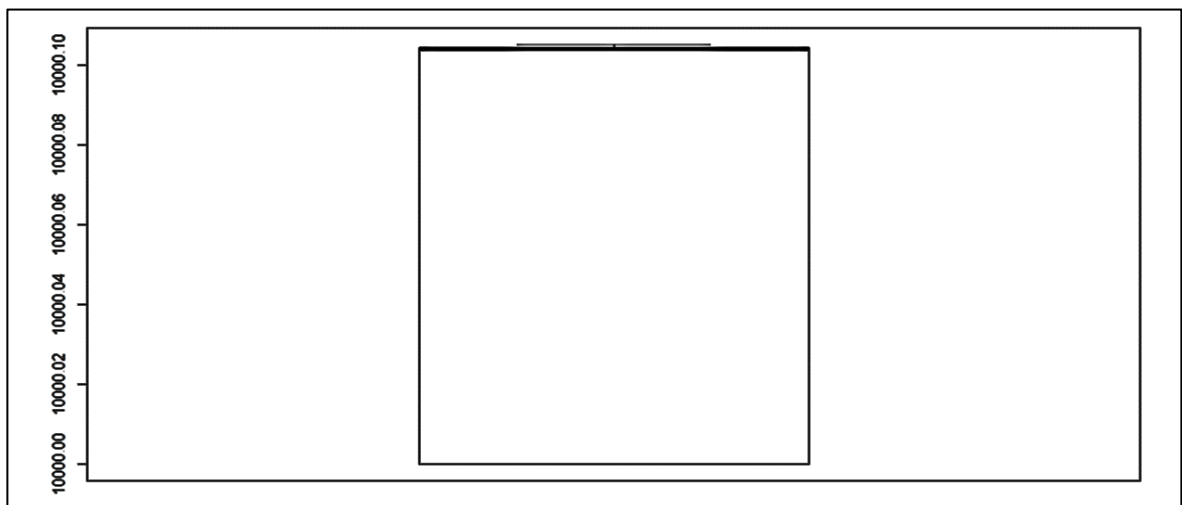


Fuente: elaboración propia, realizado con R Studio.

Gráficamente, por medio del histograma y la ojiva de frecuencia de los modelos de CENAM y NIST, se puede concluir sobre la no normalidad en la serie de datos.

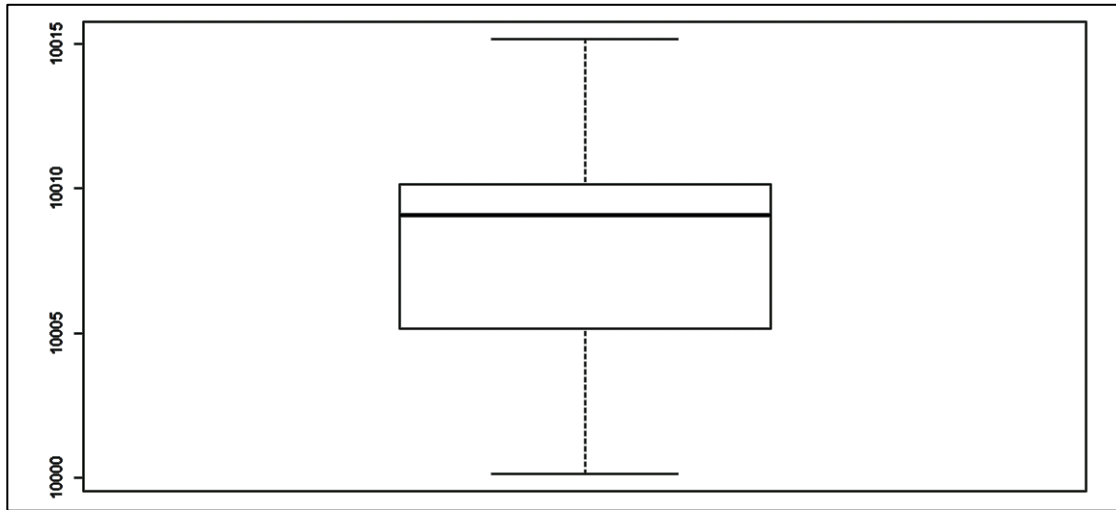
Por medio del siguiente gráfico de Box Plot o diagrama de cajas se observa la posición de la mediana respecto a la serie de datos para cada modelo estudiado, además permite observar los datos anómalos encontrados en la distribución de datos para cada modelo.

Figura 12. **Box Plot para el modelo EURAMET, en el eje x se encuentra el valor de volumen resultante**



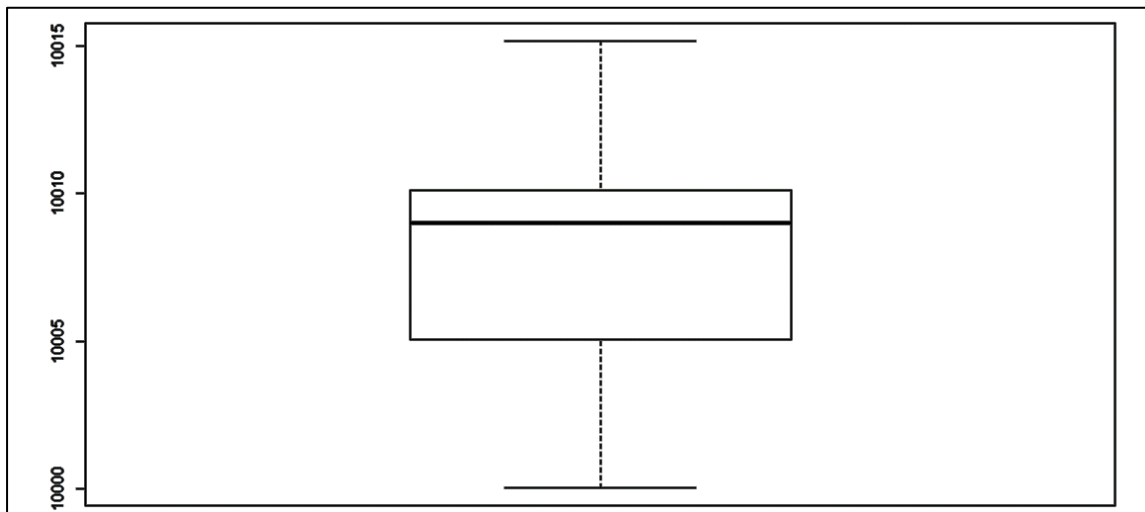
Fuente: elaboración propia, utilizando con R Studio.

Figura 13. **Box Plot para el modelo CENAM, en el eje x se encuentra el valor de volumen resultante**



Fuente: elaboración propia, utilizando R Studio.

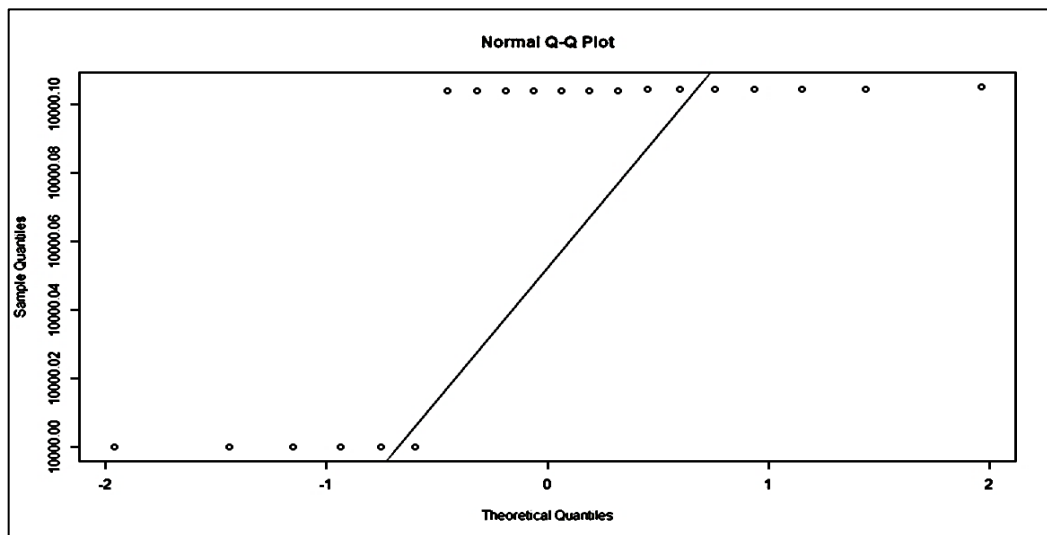
Figura 14. **Box Plot para el modelo NIST, en el eje x se encuentra el valor de volumen resultante**



Fuente: elaboración propia, utilizando R Studio.

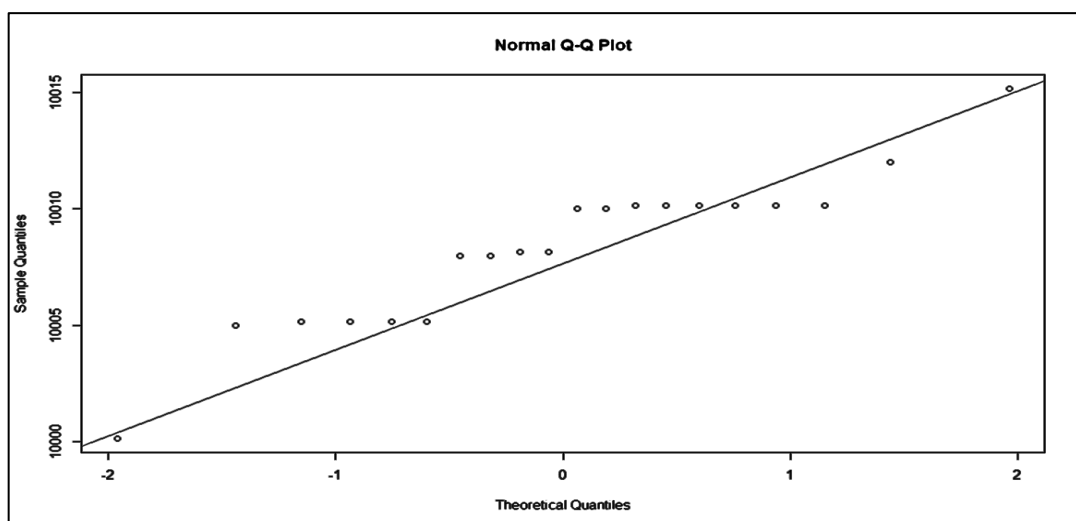
Por medio del gráfico QQ Plot se observa las discrepancias respecto a la distribución teórica de probabilidad y los valores de la distribución para los 3 modelos matemáticos en estudio.

Figura 15. **QQ Plot para el modelo EURAMET**



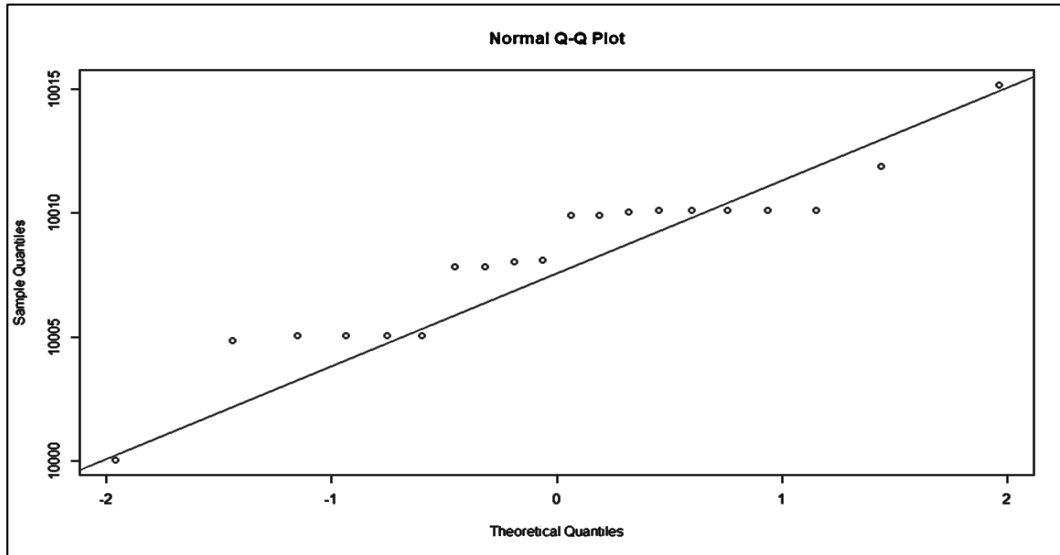
Fuente: elaboración propia, utilizando R Studio.

Figura 16. **QQ Plot para el modelo CENAM**



Fuente: elaboración propia, utilizando R Studio.

Figura 17. QQ Plot para el modelo NIST



Fuente: elaboración propia, utilizando R Studio.

Haciendo un análisis gráfico de las figuras anteriores en este apartado en la que se ha utilizado diferentes tipos de gráficos para los 3 modelos matemáticos utilizados para calibración, se observa una distribución no normal en especial para el modelo de EURAMET.

3.5. Pruebas de normalidad

Para corroborar lo encontrado por los medios gráficos se realizó las siguientes pruebas de normalidad, en los 3 modelos por medio de los métodos de Shapiro-Wilk, Kolmogorov-Smirnov, Anderson Darling y Cramer-von Mises, empleando el software R, para demostrar la normalidad o no para este proceso de medición, de las pruebas de normalidad aplicados, la prueba de Anderson Darling es la que ofrece mayor potencia estadística como se demuestra en la siguiente tabla:

Tabla V. **Resultados de las pruebas de normalidad en los 3 modelos**

Modelo	Anderson Darling	
	A	p-valor
EURAMET	4.153	9.385 e-11
CENAM	0.87339	0.0204
NIST	0.84167	0.02462

Fuente: elaboración propia.

Teniendo el análisis estadístico de las mediciones realizadas y analizando la normalidad de los datos se puede establecer el grado de repetibilidad y reproducibilidad de cada modelo matemático utilizado para la calibración por el método volumétrico, por medio de métodos estadísticos de calidad de mediciones, cumpliendo el objetivo 1, como se muestra en la siguiente sección, análisis del nivel de reproducibilidad y repetibilidad para cada modelo.

3.6. Análisis del nivel de reproducibilidad y repetibilidad para cada modelo

Todo método de medición, para este estudio la calibración de un recipiente de volumen incluye los instrumentos por utilizar, el procedimiento de la calibración, la persona que lleva a cabo la medición y registra las mediciones, donde el principal interés es el cálculo de la variabilidad y si ésta es permisible o no.

Aplicando el estudio R&R por medio del método de ANOVA a los tres modelos matemáticos de calibración propuestos de CENAM, NIST y EURAMET, se buscó determinar si el proceso de medición desarrollado fue aceptable o necesita mejoras.

Se plantearon las siguientes hipótesis:

- Hipótesis nula, los tres métodos poseen mediciones iguales.
- Hipótesis alternativa, uno de los tres métodos posee mediciones diferentes.

Inicialmente se obtuvo el resultado de volumen para cada repetición realizada de los tres modelos de calibración, los cuales fueron comparados con el valor nominal o valor de referencia, en este caso 10 litros, con un total de 20 repeticiones.

Tabla VI. **Resumen del volumen obtenido por los tres métodos**

Repeticiones	Procedimientos			Valor nominal
	EURAMET	CENAM	NIST	
	volumen	volumen	volumen	
	ml	ml	ml	
1	10000.10	10015.15	10015.15	10000.00
2	10000.10	10010.15	10010.10	10000.00
3	10000.00	10011.99	10011.90	10000.00
4	10000.10	10010.15	10010.10	10000.00
5	10000.00	10009.99	10009.90	10000.00
6	10000.10	10008.15	10008.10	10000.00
7	10000.10	10010.15	10010.10	10000.00
8	10000.00	10009.99	10009.90	10000.00
9	10000.10	10010.15	10010.10	10000.00
10	10000.10	10010.15	10010.10	10000.00
11	10000.10	10010.15	10010.05	10000.00
12	10000.10	10008.15	10008.05	10000.00
13	10000.10	10005.15	10005.05	10000.00
14	10000.00	10004.99	10004.85	10000.00
15	10000.00	10007.99	10007.85	10000.00
16	10000.00	10007.99	10007.85	10000.00
17	10000.10	10005.15	10005.05	10000.00
18	10000.10	10000.15	10000.05	10000.00
19	10000.10	10005.15	10005.05	10000.00
20	10000.10	10005.15	10005.05	10000.00
Promedio	10000.07	10008.30	10008.22	
Desvest	0.05	3.28	3.30	
VAR	0.0024	10.7560	10.8924	

En la tabla VI, se detalla una recopilación de los volúmenes estimados, valores de promedio, desviación estándar y varianza de cada modelo matemático en estudio.

Fuente: elaboración propia.

Posteriormente, se llevó a cabo un análisis de varianza de un factor utilizando el software Excel a través de la sección de análisis de datos, con los siguientes resultados.

Tabla VII. **Análisis de varianza de un factor**

RESUMEN						
Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza		
EURAMET	20	200001.4584	10000.0729	0.0024		
CENAM	20	200166.0313	10008.3016	10.7560		
NIST	20	200164.3500	10008.2175	10.8924		

Análisis de Varianza						
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	893.6785	2	446.8392	61.9154	5.1306E-15	3.1588
Dentro de los grupos	411.3652	57	7.2169			
Total	1305.0437	59				

Fuente: elaboración propia.

Con base en la tabla VII y utilizando el estudio R&R, se generó una tabla consolidada en donde se comparan los tres modelos de calibración, teniendo como resultados la repetibilidad, reproducibilidad y la variabilidad del método.

Tabla VIII. **Repetibilidad y reproducibilidad para los tres modelos matemáticos estudiados**

	EURAMET	CENAM	NIST
Promedio	10000.07	10008.30	10008.22
Desviación estándar	0.05	3.28	3.30
VAR	0.0024	10.7560	10.8924
Número repeticiones	20		
S2r	7.2169		
Repetibilidad	2.6864		
Número de métodos	3		
S2R=Var [Media (Mi)]	7.2169		
Reproducibilidad (SR)	2.6864		
Variabilidad total= S2r+S2R	14.4339		

Fuente: elaboración propia.

El valor de repetibilidad calculado para los tres modelos es menor al valor crítico F estimado por el ANOVA, quedando:

$$2.6864 < 3.1588$$

Esto lleva a concluir que las mediciones obtenidas por los tres modelos matemáticos comparados son iguales.

Para corroborar la homocedasticidad (igualdad de varianzas), con el fin de demostrar que los métodos estudiados aun siendo independientes entre ellos provienen de poblaciones iguales, se aplicaron los métodos de Bartlett y Kruskal-Wallis, utilizando el software R y se obtuvo los resultados siguientes:

Tabla IX. **Prueba de homocedasticidad para los 3 modelos matemáticos**

Método de Bartlett			Métodos de Kruskal-Wallis		
K-squared	Grados de libertad	p-valor	chi-squared	Grados de libertad	p-valor
133.64	2	2.2 E-16	37.31	2	7.912 E-09

Fuente: elaboración propia.

En estos resultados, se encontró que para los 3 modelos matemáticos no existe igualdad de varianzas.

Al realizar el análisis R&R para los tres modelos de calibración se obtuvo lo siguiente:

Tabla X. **Análisis R&R para los tres modelos matemáticos estudiados**

Error máximo permitido	0.001* Volumen Nominal
Tolerancia	10 ml
%repetibilidad	26.86
%reproducibilidad	26.86
%R&R	37.99

Fuente: elaboración propia.

El porcentaje de R&R obtenido en la tabla anterior es superior al 30 % lo que lleva a determinar que el proceso de medición no es aceptable, y necesita mejoras.

Del conjunto de datos del modelo matemático EURAMET, se observa una variación mínima, por lo observado en el desarrollo de la calibración para este modelo no se tomó en cuenta el valor aportado por la escala de medida del contenedor, y esto pudo influir en el volumen resultante.

Considerando el resultado de R&R obtenido, en el cual se demostró que el proceso de medición no es aplicable, por lo tanto, se procedió a desarrollar un estudio en función sólo de dos modelos matemáticos, y obtener un mejor porcentaje del R&R.

En la tabla XI se presenta un consolidado de los volúmenes determinados por cada modelo de calibración.

Tabla XI. **Resumen del volumen obtenido por dos modelos**

Repeticiones	Procedimientos	
	Volumen	Volumen
	ml	ml
	CENAM	NIST
1	10015.15	10015.15
2	10010.15	10010.10
3	10011.99	10011.90
4	10010.15	10010.10
5	10009.99	10009.90
6	10008.15	10008.10
7	10010.15	10010.10
8	10009.99	10009.90
9	10010.15	10010.10
10	10010.15	10010.10
11	10010.15	10010.05
12	10008.15	10008.05
13	10005.15	10005.05
14	10004.99	10004.85
15	10007.99	10007.85
16	10007.99	10007.85
17	10005.15	10005.05
18	10000.15	10000.05
19	10005.15	10005.05
20	10005.15	10005.05

Fuente: elaboración propia.

Se desarrolló un análisis de varianza de un factor utilizando del software Excel, encontrando los resultados siguientes:

Tabla XII. **Análisis de varianza de un factor**

RESUMEN				
Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza
CENAM	20	200166.0313	10008.30156	10.7559715
NIST	20	200164.35	10008.2175	10.8924304

Análisis de Varianza						
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	0.0707	1	0.07067	0.00653	0.93603	4.09817
Dentro de los grupos	411.3196	38	10.82420			
Total	411.3903	39				

Fuente: elaboración propia.

A partir del análisis de varianza (ANOVA), de la tabla anterior, y aplicando los conceptos de la prueba R&R se procedió a generar una tabla en el cual solo se analizan dos modelos matemáticos, siendo el modelo de CENAM y NIST.

Tabla XIII. **Repetibilidad y reproducibilidad de los modelos matemáticos CENAM y NIST**

	CENAM	NIST
Promedio	10008.30	10008.22
Desviación estándar	3.28	3.30
VAR	10.7560	10.8924
Número repeticiones	20	
S _{2r}	10.8242	
Repetibilidad	3.2900	
Número de métodos	3	
S _{2R} =Var[Media(Mi)]	10.8242	
Reproducibilidad (SR)	3.2900	
Variabilidad total= S _{2r} +S _{2R}	21.6484	

Fuente: elaboración propia.

El valor de repetibilidad de los dos modelos matemáticos (CENAM y NIST) es menor al valor crítico F estimado por el análisis de varianza, quedando:

$$2.6864 < 3.1588$$

Esto lleva a concluir que las mediciones obtenidas por los dos modelos matemáticos estudiados al ser comparados son iguales.

Para corroborar el ANOVA se realizó un estudio de homocedasticidad para los modelos de CENAM y NIST, aplicando los métodos de Bartlett y Kruskal-Wallis, utilizando el software R y se obtuvo los resultados siguientes:

Tabla XIV. **Prueba de homocedasticidad para los modelos CENAM y NIST**

Método de Bartlett			Métodos de Kruskal-Wallis		
K-squared	Grados de libertad	p-valor	chi-squared	Grados de libertad	p-valor
0.00073559	1	0.9784	0.82139	1	0.3648

Fuente: elaboración propia.

Con la prueba de homocedasticidad aplicada a dos modelos matemáticos, se encontró que para este caso si existe igualdad de varianzas en estos modelos.

Al realizar el estudio R&R para los dos modelos matemáticos de calibración se obtuvo lo siguiente:

Tabla XV. **Análisis R&R para los dos modelos de CENAM y NIST**

Error máximo permitido	0.001* Volumen Nominal
Tolerancia=	10 ml
%repetibilidad	32.90
%reproducibilidad	32.90
%R&R	46.53

Fuente: elaboración propia.

El porcentaje de R&R mostrado en la tabla XIV es superior al 30 % lo que lleva a concluir que el proceso de medición es no aceptable y necesita mejoras, por medio de este resultado para solo dos modelos matemáticos se puede

concluir que el quitar el modelo matemático EURAMET, no generó un cambio significativo en el resultado del R&R, ya que en ambos casos del estudio de R&R se obtuvieron resultados de medición no aceptables.

Para cumplir el objetivo 2 planteado, se determina el grado de dependencia de las variables del modelo matemático respecto al resultado de estimación de volumen, a través del estudio de correlación de las variables, de la siguiente manera:

3.7. Análisis del grado de dependencia de las variables respecto al resultado de volumen

Utilizando un análisis de correlación entre las variables contra el volumen del contenedor encontrado en la calibración, para los 3 modelos (EURAMET, CENAM, NIST), se obtuvieron los resultados siguientes aplicando los métodos correlación Spearman, Pearson y Kendall.

Tabla XVI. Correlación de las variables para el modelo de CENAM

	Correlación por los métodos de					
	Spearman		Kendall		Pearson	
	p-value	rho	p-value	Tau	p-value	rcor
T agua patrón	1.96E-06	0.8383711	7.07E-05	0.7176176	1.54E-05	0.7927245
M patrón	NA	NA	NA	NA	NA	NA
V patrón	NA	NA	NA	NA	NA	NA
M conte	1	-0.956543	1	-0.878912	1	-0.99975
T agua conte	0.0004214	0.6858518	0.0009982	0.5615475	0.006422	0.5455581
pw patrón	0.999	-0.647267	0.9955	-0.432534	1	-0.792808
pw contenedor	0.9712	-0.431314	0.9631	-0.291778	0.9937	-0.546333
Coeficiente patron	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Coeficiente instrumento	NA	NA	NA	NA	NA	NA
V CENAM	< 2.2e-16	1	4.17E-10	1	< 2.2e-16	1

Fuente: elaboración propia.

Tabla XVII. **Correlación de las variables para el modelo de EURAMET**

	Correlación por los métodos de					
	Spearman		Kendall		Pearson	
	p-value	rho	p-value	Tau	p-value	rcor
T_agua_patrón	0.01244	0.4996941	0.01213	0.4712022	0.3993	0.0609189
T_agua_conte	6.67E-09	0.9168229	5.11E-06	0.8881222	0.001074	0.6447091
t	4.30E-05	0.7647287	0.0002632	0.6762908	0.03576	0.4114151
B	4.30E-05	0.7647287	0.0002632	0.6762908	0.0357	0.4115497
Coeficiente_patrón	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Coeficiente_instrumento	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Vnominal	NA	NA	NA	NA	NA	NA
VEURAMET	< 2.2e-16	1	2.51E-07	1	< 2.2e-16	1

Fuente: elaboración propia.

Tabla XVIII. **Correlación de las variables para el modelo de NIST**

	Correlación por los métodos de					
	Spearman		Kendall		Pearson	
	p-value	rho	p-value	Tau	p-value	rcor
T agua patrón	1.99E-06	0.8380559	7.11E-05	0.7157266	1.30E-05	0.796922
M patrón	NA	NA	NA	NA	NA	NA
V patrón	NA	NA	NA	NA	NA	NA
M conte	1	-0.956183	1	-0.876596	1	-0.999522
pw patrón	0.9989	-0.644756	0.9951	-0.426001	1	-0.797006
pw contenedor	0.9709	-0.430399	0.9603	-0.285718	0.9944	-0.554344
Coeficiente patrón	NA	NA	NA	NA	NA	NA
NIST Volumen	< 2.2e-16	1	3.54E-10	1	< 2.2e-16	1

Fuente: elaboración propia.

Para el objetivo 3 planteado en este trabajo, se comprobó, a través de una técnica de muestreo, el número de mediciones necesarias para obtener una muestra representativa del volumen resultante para la calibración por el método volumétrico, aplicado a los tres modelos en estudio, quedando de la siguiente manera:

3.8. Cantidad de mediciones necesarias

Utilizando el concepto de un muestreo irrestricto aleatorio y aplicando el método de selección del tamaño de una muestra para la determinación de las medias y totales poblacionales. Para los 3 modelos de calibración estudiados, se encontraron los resultados detallados en la siguiente tabla.

Tabla XIX. **Resumen de los tres modelos y la cantidad de repeticiones que deben realizarse**

	EURAMET	CENAM	NIST
Máximo	10000.10	10015.15	10015.15
Mínimo	10000.00	10000.15	10000.05
Varianza	0.002	10.76	10.89
Desviación estándar	0.05	3.28	3.30
Media	10000.07	10008.30	10008.22
N (cantidad de repeticiones realizadas)	20	20	20
B	0.10	6.56	6.60
D	0.002	10.76	10.89
n (repeticiones determinadas por el método)	1.00	1.00	1.00

Fuente: elaboración propia.

En la tabla anterior se encontró la cantidad de mediciones necesarias para tener una muestra representativa, se obtuvo el valor de 1 medición para ser estadísticamente representativa.

Por último, para dar respuesta al objetivo principal del trabajo de graduación, se utilizó el método de comparación de medias de tres modelos matemáticos en la determinación del volumen por el método volumétrico usados en la calibración de recipientes de volumen, con los siguientes resultados:

3.9. Cálculo de la mejor exactitud

Apoyado en el R&R de los tres modelos matemáticos se obtuvieron los resultados siguientes:

Tabla XX. **Porcentaje de exactitud por modelo evaluado**

	EURAMET	CENAM	NIST
Porcentaje de exactitud	0.73	83.02	82.18

Fuente: elaboración propia.

Utilizando el R&R en dos modelos matemáticos se obtuvieron estos resultados:

Tabla XXI. **Porcentaje de exactitud por modelo evaluado**

	CENAM	NIST
Porcentaje de exactitud	83.02	82.18

Fuente: elaboración propia.

4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1. Recopilación de datos

Los datos utilizados en el presente estudio, fue recopilada utilizando dos recipientes de volumen determinado, uno clasificado como patrón de referencia y el otro como instrumento bajo calibración.

La calibración para un instrumento de medición debe obedecer ciertos requisitos para asegurar la calidad de los resultados, para este estudio las mediciones se realizaron en instalaciones con condiciones de humedad relativa, presión y temperatura estables, efectuando 20 repeticiones.

4.2. Análisis exploratorio de datos

Se adquirieron 20 resultados de volumen de cada modelo matemático en estudio, para poder analizar la mayor cantidad de datos, en el apartado de resultados se detalla una tabla resumen mostrando los resultados incluyendo el promedio, desviación estándar y varianza de cada modelo matemático estudiado.

Además, en la sección de resultados se pueden observar las gráficas realizadas para cada modelo matemático que sirvieron de herramienta para observar y analizar las tendencias de la serie de datos. Además, se realizó un estudio de normalidad por métodos estadísticos en los 3 modelos matemáticos, de la sección resultados se puede interpretar lo siguiente:

4.2.1. Análisis de normalidad

Para este análisis se utilizó el histograma, la ojiva de frecuencia, Box plot y QQ plot, cuyo objetivo fue observar la tendencia de la serie de datos utilizada para cada modelo matemático (NIST, EURAMET y CENAM).

Con base en los gráficos de histograma y la ojiva de frecuencia, para los tres modelos matemáticos se pudo observar que cada modelo no representa una distribución normal.

Por medio de Box Plot y QQ plot, se encontró que para los modelos matemáticos de CENAM y NIST, la caja que representa la mediana y los cuartiles fueron representativamente grandes y se observó que la dispersión de las mediciones es asimétrica, con una cantidad mínima de datos atípicos. Para el modelo EURAMET, se observó que la caja representativa del gráfico ocupa toda la distribución de datos sin tener datos atípicos, esto no representa a una distribución normal.

En los gráficos de QQ plot, para los 3 modelos matemáticos se observó una variación alta en los datos en relación con la distribución teórica, demostrando comportamientos para distribuciones no normales.

Por medio del análisis gráfico se encuentra una primera percepción de la distribución que poseen cada modelo matemático estudiado, y se realizó un análisis de normalidad con los siguientes resultados:

Para el análisis de normalidad en este trabajo se aplicaron 4 métodos estadísticos de normalidad a los resultados de los 3 modelos en estudio, siendo ellos Shapiro-Wilk, Kolmogorov-Smirnov, Anderson Darling, Cramer-von Mises,

para corroborar que la distribución de los modelos no posee normalidad, cada método aplicado posee una potencia estadística que varía dependiendo la cantidad de datos en estudio, y en la sección de resultados se muestra el resultado por el método Anderson Darling, el cual para este trabajo mostró un resultado exacto y confiable. El análisis de normalidad se realizó por modelo matemático estudiado, interpretando lo siguiente:

Modelo EURAMET, el resultado de la prueba de normalidad Anderson Darling no cumple con los parámetros de normalidad por lo que no es aceptada la hipótesis nula y confirma los análisis previos observados por los medios gráficos.

Al analizar el modelo y al momento de ingresar los datos captados durante la calibración al modelo matemático se encontró que este modelo no considera variables como el nivel de escala de la medición, punto muy importante al momento de realizar calibraciones. Debido a que este modelo está enfocado en la calibración de contenedores con un volumen nominal fijo.

Modelo CENAM y NIST, al desarrollar la prueba de normalidad se encontró que ambos modelos no cumplen los parámetros de normalidad, con base en esto no se acepta la hipótesis nula, corroborando lo observado en los análisis gráficos.

La carencia de normalidad en los modelos estudiados descartó la aplicación de métodos estadísticos paramétricos y no permitió aplicar la transformación de los datos, ya que los objetivos planteados para este trabajo se enfocaron en la calidad de los resultados. Esta falta de normalidad en la distribución permitió al investigador llevar a cabo un análisis más específico en los métodos no paramétricos que pueden aplicarse para el análisis de varianza, estudio de muestreo, estudio de R&R.

Según las referencias consideradas en este trabajo de graduación, de manera específica en el tema de metrología, se determinó que la distribución para los 3 modelos pertenece a una distribución rectangular, y se debe a que los resultados de volumen de los recipientes se localizan en un intervalo cercano al valor verdadero (volumen nominal), este intervalo se puede estimar con la incertidumbre de la medición.

4.3. Análisis del nivel de reproducibilidad y repetibilidad para cada modelo

La repetibilidad y reproducibilidad se determinó utilizando un estudio de R&R aplicando un análisis de varianza y se evaluó de manera experimental la variación observada en los datos estudiados.

En las tablas VII y VIII se tiene un resumen en el que el valor de repetibilidad calculado para los tres métodos es menor al valor crítico F estimado por el análisis de varianza, quedando:

$$2.6864 < 3.1588$$

Esto llevó a la conclusión de que las mediciones obtenidas por los tres métodos calculados son iguales.

Se realizó un análisis de homocedasticidad con el fin corroborar que los modelos estudiados aun siendo independiente entre ellos provienen de una poblaciones iguales, y esto se logró al analizar las varianzas para cada modelo matemático estudiado.

Aplicando los métodos de Bartlett y Kruskal-Wallis, métodos de estudio de homocedasticidad, se corroboró que los 3 modelos matemáticos en estudio no poseen varianzas iguales.

Al comparar los tres modelos matemáticos el valor determinado es de 37.99 % siendo un valor mayor al límite establecido para determinar si el sistema es aceptable (30 %) establecido en el criterio de decisión para el índice de precisión y tolerancia del autor Gutiérrez y De la Vara (2009), esto permite concluir que el sistema de medición estudiado no es aceptable, y necesita mejoras, que puede comprender desde una calibración del patrón utilizado, considerar el acoplamiento de manguera utilizado para la transferencia del líquido del patrón al recipiente a calibrar, entre otras.

Los resultados de índice de precisión y tolerancia para los tres modelos en estudio mostraron que los sistemas de medición no son aceptables, por lo que se procedió a realizar el análisis R&R aplicado a dos modelos de medición, descartando los volúmenes generados por el modelo de EURAMET, donde no se considera el valor de la escala de medida del recipiente.

Para este caso el valor de repetibilidad calculado para los dos métodos es menor al valor crítico F estimado por el análisis de varianza, lo cual se observó en las tablas XI y XII.

$$2.6864 < 3.1588$$

Se pudo concluir que las mediciones obtenidas por los dos métodos calculados son iguales, con la prueba de homocedasticidad aplicada a dos modelos matemáticos (NIST y CENAM), se encontró que si existe igualdad de varianzas en estos modelos.

Para el análisis del porcentaje de %R&R de la comparación de dos modelos se obtuvo un valor de 46.53 % mayor al 30 % establecido como límite para determinar un sistema de medición como aceptable, según el criterio de decisión para el índice de precisión y tolerancia del autor Gutiérrez y De la Vara (2009), por lo que este sistema de medición es considerado no aceptable, y necesita de mejoras.

Este segundo análisis de R&R demuestra que el prescindir de un modelo matemático, en este caso EURAMET, no mejoró en el resultado.

Como se observó en los resultados tanto para 3 como para 2 modelos matemáticos los valores de R&R son insatisfactorios, por lo cual la precisión del método de calibración es baja, esto pudo haber sucedido errores en los equipos, investigador, instalaciones entre otros. Estos resultados obligan al investigador a tomar acciones de mejora al proceso de calibración para aumentar la calidad de las mediciones y la precisión del método.

4.4. Análisis del grado de dependencia de las variables respecto al resultado de volumen

Según los análisis realizados a los modelos matemáticos en estudio, se encontró que no existe normalidad, y se debe aplicar métodos no paramétricos para determinar la correlación de las variables, como lo son los métodos estadísticos de Kendall, Pearson y Spearman.

El resultado de análisis de Spearman se utilizó solo como comparación y para corroborar los resultados obtenidos por Pearson y Kendall, debido a que este análisis se clasifica en rangos la distribución de datos.

El análisis de correlación a considerar fue el obtenido por el método de Pearson, el cual se evalúa por modelo matemático en estudio. Se utilizó el software R, y se pudo concluir lo siguiente:

Modelo matemático EURAMET, la variable con una correlación fuerte ($r=0.64$) es la temperatura del agua del contenedor que está en calibración, y con correlación moderada las variables de temperatura ambiente ($r=0.41$) y el coeficiente cúbico de expansión para el agua ($r=0.41$). Se puede afirmar que las variables con mayor relación con el valor resultante de volumen son las relacionadas con la medición de temperatura.

Y con correlación insignificante se puede mencionar las variables con valores constantes como lo son los coeficientes de expansión de los contenedores y el valor nominal.

Para el modelo matemático NIST, se obtuvo una correlación fuerte pero negativa para el valor de escala del contenedor patrón ($r=-0.99$), y un valor de correlación considerable para la variable de temperatura del agua en el patrón ($r=0.79$) y con una correlación negativa de -0.79 para la densidad del agua en el patrón, mientras las otras variables presentan correlación débiles con $r=-0.55$ para la densidad del agua en el contenedor, y con correlaciones inexistentes para las otras variables del modelo, lo cual se puede corroborar en la tabla XVII.

Para el modelo matemático CENAM, se encontró una correlación fuerte negativa ($r=-0.99$) para el valor de escala del contenedor patrón, y una correlación positiva significativa en la variable de temperatura del agua en el patrón ($r=0.79$), el resto de las variables puede considerarse con correlaciones no significantes para el modelo matemático con valores de r por debajo de 0.5.

Por medio del estudio de correlación de variables se puede concluir que los modelos matemáticos de NIST y CENAM, son similares respecto a la significancia de las variables en el resultado final de volumen, como se estableció la variable con mayor significancia es la escala del contenedor patrón, que en la práctica es uno de los puntos más importantes al momento de realizar la calibración de un contenedor volumétrico. Así también la temperatura en el agua es otra de las variables con significancia. Respecto al modelo matemático de EURAMET, como se explicó anteriormente es un modelo que no considera los niveles de escala del contenedor por lo cual el aporte de significancia de las variables se debe a la temperatura del agua usada en la calibración.

4.5. Cantidad de mediciones necesarias

Empleando métodos estadísticos enfocados en muestreo, se utilizó el método de selección del tamaño de muestra para la estimación de poblaciones totales, se encontró que la cantidad de mediciones necesarias puede ser “una” y está es estadísticamente representativa para cualquiera de los 3 modelos de calibración estudiados en este trabajo de graduación.

Para el proceso de calibración, además de la medición a realizarse se debe estimar la incertidumbre de la medición y uno de los factores de influencia que a tomar en cuenta es la repetibilidad de la medición, para estimar este factor se debe contar con más de una medición. Aunque estadísticamente el resultado final se puede determinar desde la primera repetición, se debe realizar como mínimo 3 mediciones de calibración para determinar la incertidumbre por repetibilidad.

4.6. Cálculo de la mejor exactitud

Ampliando el análisis de repetibilidad y reproducibilidad se obtuvo el porcentaje de exactitud para cada modelo, en la tabla XVII se compararon los 3 modelos, teniendo resultados para los modelos de CENAM y NIST mayores al 80 % lo que demostró que las mediciones son inaceptables y deben corregirse, según se establece en el criterio de decisión para el índice de precisión y tolerancia del autor Gutiérrez y De la Vara (2009), mientras en el caso del modelo EURAMET obtuvo un valor menor al 10 % lo cual determinó un excelente proceso.

Sin embargo, al hacer el análisis se demostró que el modelo matemático más exacto es el propuesto por EURAMET, en las mediciones que se llevaron a cabo en el laboratorio, este modelo no considera una variable muy importante como lo es la escala del contenedor volumétrico.

Se llevó a cabo un análisis solo para dos modelos de medición (CENAM y NIST) para observar si utilizando dos modelos la exactitud mejora. Al comparar el porcentaje de exactitud para estos dos modelos se obtuvo de igual manera un valor por arriba del 80 % que lo considera una medición inaceptable y que se debe corregir.

Para aumentar la calidad en el proceso y alcanzar un valor menor al 10 %, según se establece en el criterio de decisión para el índice de precisión y tolerancia del autor Gutiérrez y De la Vara (2009) se pueden efectuar las siguientes mejoras:

- Instrumentos patrones calibrados,
- mejores conexiones entre las válvulas,
- Buenas prácticas de medición.

CONCLUSIONES

1. Haciendo uso del método estadístico R&R, para los 3 modelos matemáticos en estudio se encontró que el índice de precisión y tolerancia es mayor al establecido como límite, por lo cual el proceso de medición se considera no aceptable y se necesita realizar mejoras.
2. Por medio del estudio de correlación se determinó que los modelos de NIST y CENAM, poseen similitud en las variables de significancia sobre el volumen final encontrado, siendo éste el valor de la escala de medición teniendo una correlación fuerte ($r > 0.9$). En el caso del modelo EURAMET, la variable con mayor significancia según el estudio de correlación corresponde a la temperatura del agua.
3. Se determinó que el número de mediciones necesarias para los tres modelos matemáticos de CENAM, NIST y EURAMET es de “1”.
4. Al comparar los tres modelos matemáticos se halló que el modelo de EURAMET es el que presenta una mejor exactitud para el sistema de medición dado que el resultado fue menor al 10 % siendo un excelente proceso de medición. Para los otros dos modelos, el resultado fue mayor al 30 % siendo un proceso inaceptable que debe mejorar.

RECOMENDACIONES

1. Mejorar el proceso de medición al momento de la calibración, ya que para el presente trabajo se tuvo problemas con los adaptadores, mangueras y el vaciado de los contenedores, factores que pudieron influir en el resultado de exactitud al tener una variación en el estudio de R&R.
2. Al momento de implementar un modelo para la calibración, el modelo matemático a utilizar debe considerar el uso de la variable con nombre nivel de escala, con base en lo observado en el análisis de correlación.
3. Aunque por los métodos estadísticos de muestreo, la muestra representativa para este proceso de medición es de “1”, para una calibración, se debe considerar el cálculo de la incertidumbre teniendo un factor de influencia en la repetibilidad y como mínimo deben realizarse 3 repeticiones.
4. Para aumentar la calidad en el proceso y alcanzar un valor menor al 10 %, según se establece en el criterio de decisión para el índice de precisión y tolerancia se pueden efectuar las siguientes mejoras: Instrumentos o patrones calibrados, mejores conexiones entre las válvulas y buenas prácticas de medición.

REFERENCIAS

1. Bean, V.; Espina, P.; Wright J.; Houser J.; Sheckels S. y Johnson A. (2006). *NIST Calibration Services for Liquid Volume*. Estados Unidos: NIST Special Publication.
2. Centro Nacional de Metrología, Ministerio de Economía. (20 de mayo 2018). *Centro Nacional de Metrología*. MINECO. Recuperado de <http://www.mineco.gob.gt/centro-nacional-de-metrolog%C3%ADa>.
3. Consejo Nacional de Normalización del Comité Guatemalteco de Normas [COGUANOR], (2013). *Vocabulario Internacional de Metrología — Conceptos fundamentales y generales, y términos asociados (VIM)*. COGUANOR NTG/JCGM 200:2008 adoptada de la versión en inglés. Guatemala: Autor.
4. Dirección del Sistema Nacional de la Calidad, Ministerio de Economía. (20 de mayo 2018). *Dirección del Sistema Nacional de la Calidad*. MINECO. Recuperado de <http://mineco.gob.gt/direccion-del-sistema-nacional-de-la-calidad>.
5. Delgado, M.; Vargas, M. y Delgado G. (2007). *Metrología Química, Calibración de un pHmetro y Control de Calidad*. Nicaragua, Nicaragua: Universitaria, UNAN-León Universitas.
6. Escalante, J. E.; Herrera, R. M.; Macías, G.; Maldonado, J. M.; Mares, J. J.; Nájera, C. G. y Pérez, J. C. (2004). *Guía técnica sobre*

trazabilidad e incertidumbre en la calibración de medidas volumétricas por el método de transferencia volumétrica. Subcomités de los Laboratorios de Calibración y de Ensayo CENAM, México. Querétaro, México: CENAM.

7. Espinoza, G. (2 de julio 2012). *Certificación del patrón nacional de volumen de líquidos, Boletín Científico Técnico INIMET Cuba*. INIMET. Recuperado de: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=223026402001>.
8. Espinoza, G.; Toledo, A. y Franco, J. (1 de julio 2009). *Ensayo de aptitud de la magnitud de volumen, aforo por el método geométrico de un recipiente de almacenamiento, Boletín Científico Técnico INIMET Cuba*. INIMET. Recuperado de: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=223015189005>.
9. EURAMET e.V., Technical Committee for Flow. (2013). *Guidelines on the Calibration of Standard Capacity Measures using the Volumetric Method. EURAMET, Alemania, e.V. cg-21*. Alemania: Autor.
10. EURAMET e.V., (2008). *Metrología abreviada*. (Traducción de 3ª edición, 2ª edición en español). Alemania: Autor.
11. Gutiérrez, H. y De la Vara, R. (2008). *Análisis y diseño de experimentos* (2ª edición.). Ciudad de México, México: McGraw-Hill/Interamericana Editores, S.A. DE C.V.

12. Gutiérrez, H. y De la Vara, R. (2009). *Control Estadístico de Calidad y Seis Sigma*. (2ª ed.). Ciudad de México, México: McGRAW-HILL/INTERAMERICANA EDITORES, S.A. DE C.V.
13. International Organization of Legal Metrology (2010). *Standard capacity measures for testing measuring systems for liquids other than water, OIML R-120*. Francia: Autor.
14. Llamosa, L.; Meza, L. y Botero, M. (2007). *Estudio de repetibilidad y reproducibilidad utilizando el método de promedios y rangos para el aseguramiento de la calidad de los resultados de calibración de acuerdo con la norma técnica NTC ISO/IEC 17025*. Colombia, Colombia: Scientia et Technica Año XIII, Universidad Tecnológica de Pereira.
15. Mestas, G. (2006). *Termometría*. Instituto Nacional de Defensa de la Competencia y de la Protección de la Propiedad Intelectual – INDECOPI-. Perú, Perú: INDECOPI.
16. Mosquera R., (2007). *Comparación entre los métodos de evaluación de incertidumbre y estudios de repetibilidad y reproducibilidad para la evaluación de las mediciones*. (Tesis de maestría). Universidad de San Carlos de Guatemala. Guatemala.
17. Murillo, D.; Ortega, I.; Carillo, J.; Pardo, A. y Rendón, J. (2012). *Comparación de métodos de interpolación para la generación de mapas de ruido en entornos urbanos*. Medellín, Colombia: Universidad de San Buenaventura. Ing. USBMed.

18. Navidi, W. (2006). *Estadística para ingenieros y científicos*. (1ª edición.) Ciudad de México, México: McGRAW-HILL Interamericana.
19. Oficina Internacional de Pesas y Medidas. (2006). *Sistema Internacional de Unidades*. (3ª edición en español). España, España: Centro Español de Metrología.
20. Organización Internacional de Normalización y Comisión Electrotécnica Internacional. (2005). *Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y de calibración, COGUANOR NTG/ ISO/IEC 17 025* (1ª. Revisión). Guatemala, Guatemala: Comisión Guatemalteca de Normas (COGUANOR).
21. Organización Internacional de Normalización y Comisión Electrotécnica Internacional, (2003) *Sistemas de gestión de las mediciones Requisitos para los procesos de medición y los equipos de medición, COGUANOR NTG/ ISO 10012*. Guatemala, Guatemala: Comisión Guatemalteca de Normas (COGUANOR).
22. Pedrosa, I.; Juarros-Basterretxea, J.; Robles-Fernández, A.; Basteiro, J., y García-Cueto, E. (2015). *Pruebas de bondad de ajuste en distribuciones simétricas, ¿qué estadístico utilizar?* Colombia: Universitas Psychologica. Recuperado de <http://dx.doi.org/10.11144/Javeriana.upsy13-5.pbad>.
23. Pellecer, J. y Marbán R. (2002). *Metrología para no metrólogos*. Washington D.C.: OEA/SIM:

24. Peralta, A. y Rojas J. (2016). *Estudio longitudinal aplicado a la metrología en pipetas electrónicas y/o digitales utilizadas en laboratorios del INS*. (Tesis de Especialización en Estadística Básica). Fundación Universitaria Los Libertadores Departamento de Ciencias Básicas, Colombia.
25. Pérez, H. (2008). *Estadística para las ciencias sociales del comportamiento y de la salud*. (3ª edición). México, México: Cengage Learning Editores, S.A.
26. Riu, J.; Boqué, R.; Maroto, A. y Rius, X. (2001). *Trazabilidad en medidas físicas mediante calibración directa: calibración de material volumétrico*. Tarragona, España: Departamento de Química Analítica y Química Orgánica. Instituto de Estudios Avanzados. Universitat Rovira i Virgili. Pl. Imperial Tàrraco.
27. Scheaffer, R.; Mendenhall, W. y Ott, L. (1986). *Elementos de Muestreo* (3ª edición.). México y California, México: Grupo Editorial Iberoamérica, S.A. de C.V. y Wadsworth International/Iberoamérica.
28. Shong Chock, N. (2010). *Pearson's versus Spearman's and Kendall's correlation coefficients for continuous data*. (Tesis de maestría). University of Pittsburgh, Estados Unidos.
29. Walpole, R. E.; Myers, R. H., Myers, S. y Ye, K. (2012). *Probabilidad y estadística para ingeniería y ciencias* (9ª edición.). Estado de México, México: Pearson.

30. Webster, A. (2000) *Estadística aplicada a los negocios y la economía*. (3ª edición). Santa Fe de Bogotá, Colombia: McGraw-Hill Interamericana, S.A.

APÉNDICES

Apéndice 1. Tabla de toma de datos para los 3 modelos matemáticos estudiados

						Condiciones ambiente					
						Patrón			Contenedor		
No.	T agua patrón °C	M patrón ml	V patrón ml	M conte ml	T agua conte °C	T amb °C	H % HR	P hPa	T amb °C	H % HR	P hPa
1	19.9	0	10000	-15	20	20	58.8	853.2	20	58.8	853.3
2	19.8	0	10000	-10	19.9	20.1	55.3	853.3	20.1	55.3	853.3
3	19.8	0	10000	-12	19.8	20	56.3	853.2	19.9	60.2	853.2
4	19.8	0	10000	-10	19.9	20.1	58.8	853.1	20.1	58.6	853.1
5	19.8	0	10000	-10	19.8	20	59.7	852.9	20.1	58.4	852.9
6	19.8	0	10000	-8	19.9	20	55.7	852.8	20.1	58.1	852.7
7	19.8	0	10000	-10	19.9	20.1	59.8	852.6	20.1	55.4	852
8	19.8	0	10000	-10	19.8	20.1	56.4	851.8	19.9	57.7	851.8
9	19.8	0	10000	-10	19.9	20	57.5	851.7	20	58.1	851.5
10	19.8	0	10000	-10	19.9	20.1	56.2	851.1	20.1	54.6	851.1
11	19.7	0	10000	-10	19.8	20.1	55.2	850.9	20.1	54.8	850.9
12	19.7	0	10000	-8	19.8	20.1	54.3	850.7	20	55.7	850.7
13	19.7	0	10000	-5	19.8	20	54.7	850.2	19.9	56.9	850.2
14	19.7	0	10000	-5	19.7	20.1	56	850.2	20.1	53.3	850.2
15	19.7	0	10000	-8	19.7	20	60.1	850.2	20.1	56.9	850.3
16	19.7	0	10000	-8	19.7	20.1	55.7	850.3	20.1	58.4	850.3
17	19.7	0	10000	-5	19.8	20.1	54.7	850.2	20.1	54.9	850.3
18	19.7	0	10000	0	19.8	19.9	56.4	850.4	20	60.1	850.4
19	19.7	0	10000	-5	19.8	20.1	55.2	850.4	20	53.3	850.4
20	19.7	0	10000	-5	19.8	20.1	57.9	850.4	20.1	56.2	850.5

Fuente: elaboración propia.

Apéndice 2. Tabla de valores utilizados para la determinación de volumen en los 3 modelos matemáticos en estudio

		d	Coficiente	
Volumen nominal	10000 litros	20 ml	0.0000285 °F ⁻¹	0.0000513 °C ⁻¹
Contenedor (recepción)	10000 litros	10 ml	0.0000480 °K ⁻¹	0.000048 °C ⁻¹

Fuente: elaboración propia.

Apéndice 3. Tabla de resultados para los 3 modelos matemáticos

				Condiciones ambientales promedio			Procedimientos		
	Coficiente Agua						EURAMET	CENAM	NIST
t	β	rw patrón	rw contenedor	T amb	H	P	V	V	V
°C	°C ⁻¹	g cm ⁻³	g cm ⁻³	°C	% HR	hPa	ml	ml	ml
19.95	0.000206646	0.998176	0.998155	20.0	58.8	853.3	10000.10	10015.15	10015.15
19.85	0.000205529	0.998196	0.998176	20.1	55.3	853.3	10000.10	10010.15	10010.10
19.8	0.00020497	0.998196	0.998196	20.0	58.3	853.2	10000.00	10011.99	10011.90
19.85	0.000205529	0.998196	0.998176	20.1	58.7	853.1	10000.10	10010.15	10010.10
19.8	0.00020497	0.998196	0.998196	20.1	59.1	852.9	10000.00	10009.99	10009.90
19.85	0.000205529	0.998196	0.998176	20.1	56.9	852.8	10000.10	10008.15	10008.10
19.85	0.000205529	0.998196	0.998176	20.1	57.6	852.3	10000.10	10010.15	10010.10
19.8	0.00020497	0.998196	0.998196	20.0	57.1	851.8	10000.00	10009.99	10009.90
19.85	0.000205529	0.998196	0.998176	20.0	57.8	851.6	10000.10	10010.15	10010.10
19.85	0.000205529	0.998196	0.998176	20.1	55.4	851.1	10000.10	10010.15	10010.10
19.75	0.00020441	0.998217	0.998196	20.1	55.0	850.9	10000.10	10010.15	10010.05
19.75	0.00020441	0.998217	0.998196	20.1	55.0	850.7	10000.10	10008.15	10008.05
19.75	0.00020441	0.998217	0.998196	20.0	55.8	850.2	10000.10	10005.15	10005.05
19.7	0.00020385	0.998217	0.998217	20.1	54.7	850.2	10000.00	10004.99	10004.85
19.7	0.00020385	0.998217	0.998217	20.1	58.5	850.3	10000.00	10007.99	10007.85
19.7	0.00020385	0.998217	0.998217	20.1	57.1	850.3	10000.00	10007.99	10007.85
19.75	0.00020441	0.998217	0.998196	20.1	54.8	850.3	10000.10	10005.15	10005.05
19.75	0.00020441	0.998217	0.998196	20.0	58.3	850.4	10000.10	10000.15	10000.05
19.75	0.00020441	0.998217	0.998196	20.1	54.3	850.4	10000.10	10005.15	10005.05
19.75	0.00020441	0.998217	0.998196	20.1	57.1	850.5	10000.10	10005.15	10005.05
Media							10000.07	10008.30	10008.22
Desvest							0.05	3.28	3.30

Fuente: elaboración propia.