

12-11-02
02814
1/3

NORMA VENEZOLANA

COVENIN
3583:2000
(ISO 11095:1996)

CALIBRACIÓN LINEAL USANDO MATERIALES DE REFERENCIA



PRÓLOGO

La presente norma es una adopción de la Norma **ISO 11095:1996**, fue considerada de acuerdo a las directrices del Comité Técnico de Normalización **CT42 Técnicas Estadísticas** y aprobada por **FONDONORMA** en la reunión del Consejo Superior N° 2000-08 de fecha **23/08/2000**.

En la adopción de esta norma participaron las siguientes entidades Cervecería Polar; Instrumac; Consultoría en Calidad, C.A.; PDVSA-INTEVEP; U.S.B.

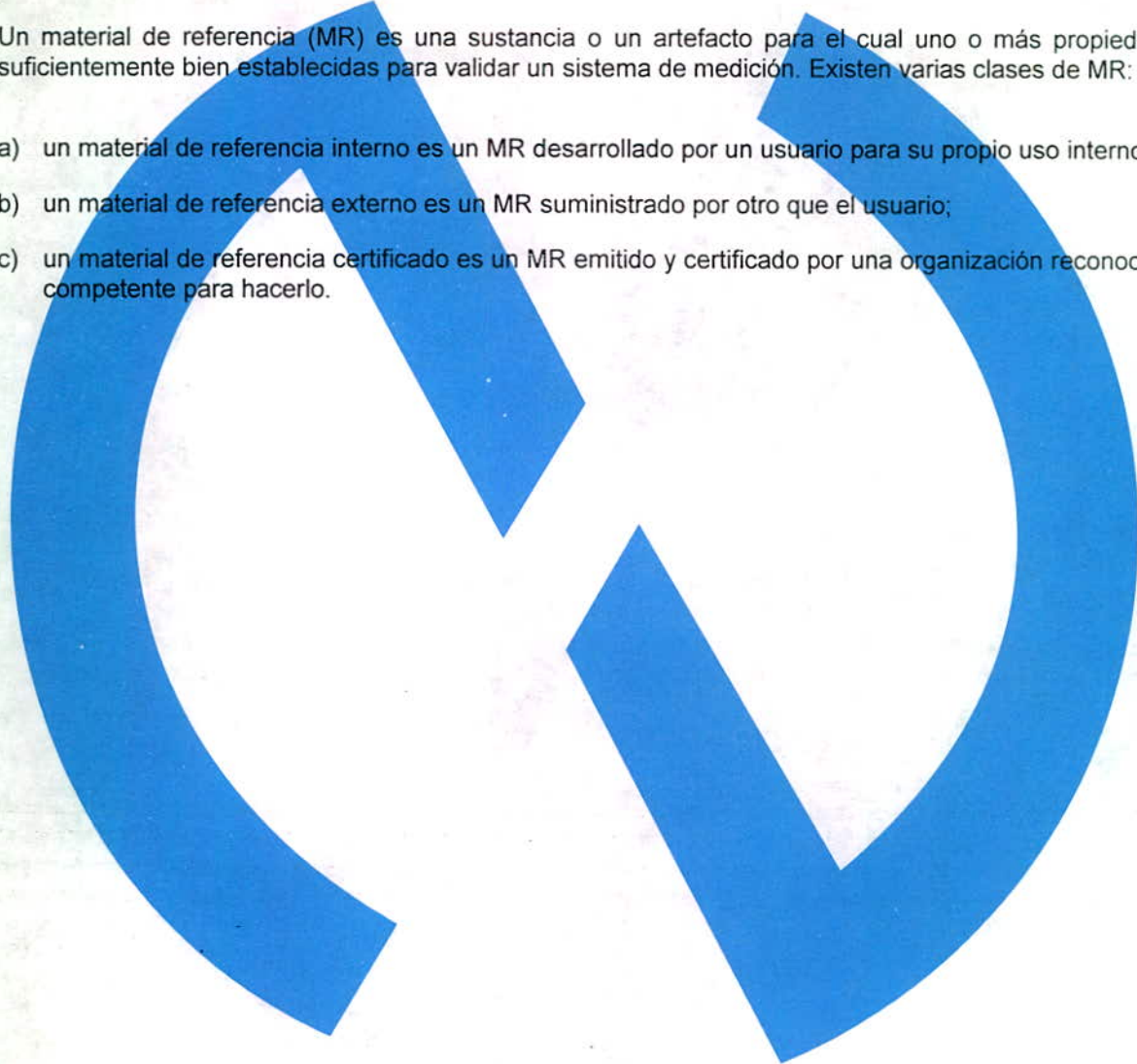


0 INTRODUCCIÓN

La calibración es una parte esencial de la mayoría de los procedimientos de medición. Es un conjunto de operaciones la cual establece, bajo condiciones especificadas, la relación entre valores indicados por un sistema de medición y los valores aceptados correspondientes de algunos "patrones". En esta Norma, los patrones son los materiales de referencia.

Un material de referencia (MR) es una sustancia o un artefacto para el cual uno o más propiedades son suficientemente bien establecidas para validar un sistema de medición. Existen varias clases de MR:

- a) un material de referencia interno es un MR desarrollado por un usuario para su propio uso interno;
- b) un material de referencia externo es un MR suministrado por otro que el usuario;
- c) un material de referencia certificado es un MR emitido y certificado por una organización reconocida como competente para hacerlo.



CALIBRACIÓN LINEAL USANDO MATERIALES DE REFERENCIA

1 OBJETO

Esta Norma Nacional:

- a) describe los principios generales para calibrar un sistema de medición y para mantener este sistema de medición "calibrado" en un estado de control estadístico.
- b) provee un método básico para
 - estimar una función de calibración lineal bajo una o dos suposiciones relacionadas con la variabilidad de las medidas.
 - comprobar las suposiciones de linealidad de la calibración, y las suposiciones sobre la variabilidad de las medidas, y
 - para estimar el valor de una magnitud nueva desconocida transformando los de los valores obtenidos medidos de la magnitud mediante la función de calibración.
- c) provee un método de control para el uso sostenido de la función de calibración para
 - detectar cuando la función de calibración necesita ser actualizada, y
 - estimar la incertidumbre sobre los valores medidos después de transformarlos con la función de calibración;
- d) provee dos alternativas al método básico sujeto a condiciones especiales;
- e) ilustra el método básico y el método de control con un ejemplo.

Esta Norma es aplicable a sistemas de medición para los cuales existen o se dispone de materiales de referencia.

Esta Norma es aplicable a los sistemas de medición cuando se asume una función de calibración lineal. Ofrece un método para examinar la suposición de linealidad. Si se conoce que la función de calibración no es lineal entonces esta Norma no es aplicable a menos que se use "la técnica de encerramiento" descrita en 8.3.

Esta Norma no hace distinción entre los distintos tipos de Materiales de Referencia (MR) y considera que los valores aceptados de los MR seleccionados para calibrar el sistema de medición no están errados.

2 REFERENCIAS NORMATIVAS

Las siguientes normas contienen disposiciones que al ser citadas en este texto, constituyen requisitos de esta Norma Venezolana. Las ediciones indicadas estaban en vigencia en el momento de esta publicación. Como toda Norma está sujeta a revisión se recomienda, a aquellos que realicen acuerdos basándose en ellas, que analicen la conveniencia de usar las ediciones más recientes de las normas citadas seguidamente.

COVENIN-ISO 3534-1:1995, *Estadística. Vocabulario y símbolos. Parte 1: Términos relativos a probabilidades y estadística.*

COVENIN-ISO 3534-2:1995, *Estadística. Vocabulario y símbolos. Parte 2: Control Estadístico de la Calidad*

2.1 Otras Normas

ISO Guide 30:1992, *Terms and definitions used in connection with reference materials.*

3 DEFINICIONES

Para el propósito de esta Norma, aplican las definiciones dadas en COVENIN-ISO 3534-1y COVENIN-ISO 3534-2 y la siguiente definición:

3.1 Material de Referencia (MR)

Una sustancia o artefacto para el cual una o más propiedades son bien establecidas, para ser usadas en la validación de un sistema de medición.

4 PRINCIPIOS GENERALES

La calibración es un procedimiento que determina la diferencia sistemática que puede existir entre un sistema de medición y un sistema de "referencia" representado mediante los materiales de referencia y sus respectivos valores aceptados. En esta Norma, el término sistema (sistema de medición o sistema de referencia) es usado para representar no sólo un instrumento de medición sino también al conjunto de procedimientos, operadores y condiciones ambientales asociados con el instrumento.

La salida de un procedimiento de calibración es una función de calibración que es usada para realizar transformaciones a resultados de futuras mediciones. En ésta Norma, el término "transformación" se refiere a:

- o bien a una corrección de las futuras medidas si tanto los valores aceptados de los materiales de referencia (MR) como los valores observados tienen las mismas unidades,
- o a una conversión de las unidades de las mediciones observadas a las unidades de los MR.

La validez de la función de calibración depende de dos condiciones:

- a) que las mediciones utilizadas en el cálculo de la función de calibración sean representativas de las condiciones normales sobre las cuales el sistema de medición se basa u opera; y
- b) que el sistema de medición esté en estado de control.

El experimento de calibración debe estar diseñado para asegurar que el punto (a) se obtenga. El método de control determina, tan pronto como sea posible, cuando el sistema ha de ser considerado fuera de control.

El procedimiento en ésta Norma es sólo aplicable a sistemas de mediciones, que están linealmente relacionados a sus sistemas de referencia. Para comprobar si la suposición de linealidad es válida, más de dos MR deben ser usados durante el experimento de calibración. Esto es ilustrado en el método básico. Usando varios MR, el método básico provee una estrategia y técnicas de análisis de datos recolectados mediante el experimento de calibración. Si las condiciones de linealidad no están en duda, entonces un método alternativo, más sencillo que el método básico, puede ser usado para estimar una función de calibración lineal basado en un sólo punto. Este método de "calibración de un punto" (después de una transformación de nivel cero) no permite realizar prueba de hipótesis, pero es un método rápido y fácil de utilizar para "recalibrar" un sistema que ha sido estudiado más exhaustivamente con experimentos previos. Si la linealidad es cuestionada entonces el método llamado de "encerramiento" puede ser usado como método alternativo.

Los métodos, básico y de un punto, están basados en la suposición que el esfuerzo invertido en la calibración será válida durante un período de estabilidad del proceso. Para estudiar el período durante el cual es válida la calibración, es necesario implementar un método de control. El método de control es diseñado para detectar cambios que han tenido lugar en el sistema, que justifiquen una investigación y/o una recalibración. Este método también provee una manera sencilla de determinar la precisión de los valores que han sido transformados con una función de calibración dada.

El método de encerramiento "bracketing" es laborioso pero puede proveer de una gran exactitud en la determinación de los valores de magnitudes no conocidas. Este método consiste en encerrar tan cerca como sea posible, cada magnitud desconocida mediante dos MR y extraer un valor transformado para la magnitud desconocida a partir de medidas tanto de la magnitud desconocida como de los valores de los dos MR. Sólo se asume estabilidad a corto plazo del proceso de medición (estabilidad durante la medición de la magnitud desconocida y de los dos MR). Se asume linealidad solamente en el intervalo definido por los dos MR.

5 MÉTODO BÁSICO

5.1 Generalidades

Esta cláusula describe como estimar y usar una función de calibración lineal cuando varios (mas de dos) MR están disponibles. La disponibilidad de varios MR permite verificar la linealidad de la función de calibración.

5.2 Suposiciones

5.2.1 Se asume que no hay errores en los valores aceptados de los MR (Esta suposición no será comprobada en esta Norma). En la práctica, los valores aceptados de los MR son citados con sus incertidumbres. La suposición de ausencia de error en los valores aceptados de los MR puede ser considerada válida si las incertidumbres son pequeñas en comparación con las magnitudes de los errores en los valores medidos de estos MR (véase ref. [1]).

NOTA 1. En situaciones donde los MR han sido tratados químicamente, o en algunas instancias físicamente, esta Norma puede subestimar la incertidumbre asociada con la transformación de nuevos resultados medidos.

5.2.2 Se asume que la función de calibración es lineal (esta suposición será examinada).

5.2.3 Se asume que las medidas repetidas de un MR dado son independientes y normalmente distribuidas, con varianza denominada "varianza residual" (las suposiciones de independencia y normalidad no serán comprobadas en esta Norma). La raíz cuadrada de la varianza residual se denomina como desviación estándar residual.

5.2.4 Se asume que la desviación estándar residual es constante (homoscedasticidad) o proporcional al valor aceptado del MR (esta suposición será examinada).

5.3 Experimento de Calibración

5.3.1 Condiciones experimentales

Las condiciones experimentales deben ser iguales a las condiciones normales de operación del sistema de medición; es decir sí, por ejemplo, mas de un operador usa los equipos de medición entonces debe haber mas de un operador representado en el experimento de calibración.

5.3.2 Selección de los MR

El rango de valores cubierto por los MR debería incluir (tanto como sea posible) al rango de valores encontrado en condiciones normales de operación del sistema de medición.

La composición de los MR seleccionados debería ser tan parecida como se posible a la composición de los materiales objetivos a ser medidos.

Los valores de los MR deberían estar distribuidos aproximadamente equidistantes en el rango de valores encontrados en condiciones normales de operación del sistema de medición.

5.3.3 Cantidad de MR, N

La cantidad de MR usada para obtener la función de calibración debería ser al menos tres (3).

Se recomienda una cantidad mayor de tres(3) MR para una evaluación inicial de la función de calibración. (Al menos tres (3) MR sobre cualquier subintervalo donde se presente dudas acerca de la linealidad de la función de calibración).

5.3.4 Cantidad de réplicas, K

Cada MR debería ser medido al menos dos veces (en la práctica se recomienda tantas réplicas como sea posible).

La cantidad de réplicas debería ser igual para todos los MR.

El tiempo y condiciones en las cuales las réplicas han de ser tomadas deberían cubrir un rango lo suficientemente razonable ya que es necesario garantizar que todas las condiciones de operación estén representadas.

5.4 Estrategia para el análisis de los datos

5.4.1 Graficar los datos para comprobar:

- el estado de control de los sistemas de medición durante el experimento de calibración.
- la suposición de linealidad, y

c) la variabilidad de las mediciones como una función de los valores aceptados de los MR.

5.4.2 Estimar la función de calibración lineal suponiendo que la desviación estándar de los residuos es constante (homoscedasticidad).

5.4.3 Graficar la función de calibración y los residuales. La gráfica de los residuales es una fuerte herramienta (indicador) para detectar desviaciones con respecto a las suposiciones de linealidad y de homoscedasticidad. Si la suposición de homoscedasticidad es aplicable, pase a 5.4.5 (obvie 5.4.4); en caso contrario efectúe 5.4.4.

5.4.4 Estimar la función de calibración lineal bajo la suposición de que los residuos tienen desviación estándar proporcional y graficar la función de calibración y los residuales.

5.4.5 Evaluar la falta de ajuste de la función de calibración. Si la variabilidad debida a la falta de ajuste es grande con respecto a la variabilidad debida a las réplicas, investigar los procedimientos seguidos durante el experimento de calibración y reexaminar las suposiciones de linealidad de la función de calibración. Si la suposición de linealidad no es aplicable entonces una alternativa es usar la técnica de encerramiento por sectores escrita en 8.3.

NOTA: Existen otras técnicas, que están fuera del alcance de esta internacional, que permiten ajustar una curva cuadrática o polinómica a los datos. (Véase ref. [2] y [3])

5.4.6 Transformar los valores futuros a ser medidos con la función de calibración.

La cláusula siguiente describe los seis pasos de ésta estrategia. La cláusula 9 ilustra el método básico con un ejemplo.

6 LOS PASOS DEL MÉTODO BÁSICO

6.1 Graficación de los datos recolectados durante el experimento de calibración

La Figura 1 muestra un gráfico de los valores medidos contra los valores aceptados correspondientes de los MR. Las Figuras 1 a la 5 fueron obtenidas a partir de datos simulados. El propósito de estos cinco gráficos es ilustrar el tipo de información que se puede obtener de estos. En la cláusula 8 un ejemplo completo es analizado, incluyendo datos y gráficos.

El propósito fundamental de la figura 1 es detectar visualmente cualquier comportamiento inusual del sistema de medición durante el experimento de calibración e identificar potenciales datos atípicos. Si es posible, etiquete los valores obtenidos de acuerdo con el orden cronológico en que fueron medidos y busque tendencias temporales obvias. Si alguno de los datos es considerado extraño o si la tendencia temporal es obvia, entonces debe realizarse una investigación para determinar las causas de las irregularidades. Una vez eliminadas las causas de las irregularidades, el experimento de calibración debe ser repetido y un nuevo conjunto de datos debería ser recolectado para establecer la función de calibración.

Si son encontradas las causas de ocurrencia de uno o varios (pocos) valores atípicos y si ellas no afectan las otras medidas entonces los datos atípicos pueden ser eliminados. El experimento de calibración pasa a ser un experimento no balanceado; es decir, hay una cantidad diferente de medidas K_n en vez de las K medidas, constante, para cada MR. La estimación de la función de calibración se puede realizar reemplazando las fórmulas dadas en 6.2, 6.4 y 6.5 con las dadas en el anexo B.

La figura 1 permite también un diagnóstico temprano de la suposición de linealidad de la función de calibración, así como una primera apreciación de que la desviación estándar de los residuales es consona con la suposición de que ella es constante (homoscedasticidad). La linealidad de la función de calibración puede ser comprobada visualizando una línea recta a través de los datos graficados en esta figura (es posible apreciar algo de curvatura en los datos de la figura 1). La suposición sobre la desviación estándar (constante) puede ser comprobada observando la amplitud de los puntos correspondientes a cada MR. Si la amplitud parece incrementar con los valores aceptados de cada MR, entonces es probable que la suposición de homoscedasticidad no sea correcta (que no es el caso de este ejemplo). Un gráfico más sofisticado para comprobar las suposiciones de linealidad y homoscedasticidad se presenta en 6.3.

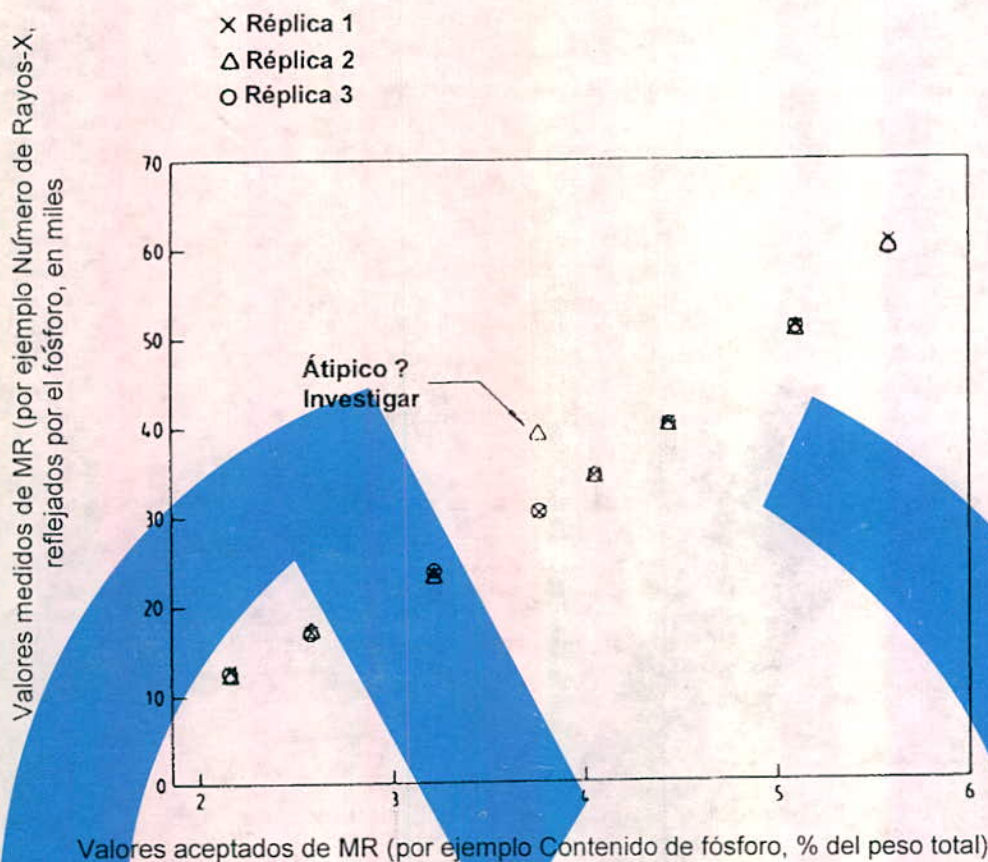


Figura 1: Diagrama esquemático de los datos recolectados mediante el experimento de calibración

6.2 Estimación de la función de calibración lineal bajo la suposición de homoscedasticidad

6.2.1 Modelo

Las suposiciones de linealidad de la función de calibración y homoscedasticidad de los residuales pueden expresarse mediante el modelo

$$y_{nk} = \beta_0 + \beta_1 x_n + \varepsilon_{nk}$$

donde

x_n es el valor aceptado de la n -ésima MR ($n = 1, \dots, N$);

y_{nk} es la k -ésima medida del n -ésimo MR ($k = 1, \dots, K$);

$\beta_0 + \beta_1 x_n$ representa el valor esperado de las medidas del n -ésimo MR;

ε_{nk} es la desviación entre y_{nk} y el valor esperado de la medida de la n -ésima MR (estas desviaciones se suponen independientes e idénticamente distribuidas con distribución Normal de media 0 y varianza σ^2);

β_0 , β_1 y σ^2 son los tres parámetros a ser estimados a partir de los datos recolectados en el experimento de calibración:

β_0 es el intercepto de la función de calibración,

β_1 es la pendiente,

σ^2 es una medida de la precisión del sistema de medición.

6.2.2 Estimados de los parámetros

Estimados de los parámetros β_0 , β_1 y σ^2 pueden ser obtenidos usando las fórmulas descritas a continuación o por ajuste de una regresión lineal usando un software adecuado con dos columnas de igual longitud como entrada, una para y y otra para x .

Nota 3: Los estimados de los parámetros en esta Norma tienen el símbolo $\hat{}$ para diferenciarlos de los mismos parámetros que son magnitudes desconocidas.

$$\hat{\beta}_1 = \frac{\sum_{n=1}^N (x_n - \bar{x})(y_n - \bar{y})}{\sum_{n=1}^N (x_n - \bar{x})^2}$$

$$\hat{\beta}_0 = \bar{y} - \hat{\beta}_1 \bar{x}$$

$$\hat{\sigma}^2 = \frac{\text{SCE}}{(NK - 2)}$$

donde

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N x_n$$

$$y_n = \frac{1}{K} \sum_{k=1}^K x_{nk}$$

$$\bar{y} = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N y_n$$

$$NK = N \times K$$

$$\hat{y}_n = \hat{\beta}_0 + \hat{\beta}_1 x_n$$

$$e_{nk} = y_{nk} - \hat{y}_n$$

$$\text{SCE} = \sum_{n=1}^N \sum_{k=1}^K (e_{nk})^2$$

6.3 Gráficos de la función de calibración y de los residuales

Las figuras 2 y 3 son recomendadas para probar desviaciones con respecto a las suposiciones asociadas con el modelo de 6.2.

6.3.1 Gráfico de la función de calibración

En la Figura 2, la función de calibración estimada es agregada a la Figura 1.

El gráfico mostrado en la Figura 2 permite principalmente comprobar los cálculos realizados en 6.2.2. También provee de una comprobación visual de las suposiciones de linealidad de la función de calibración.

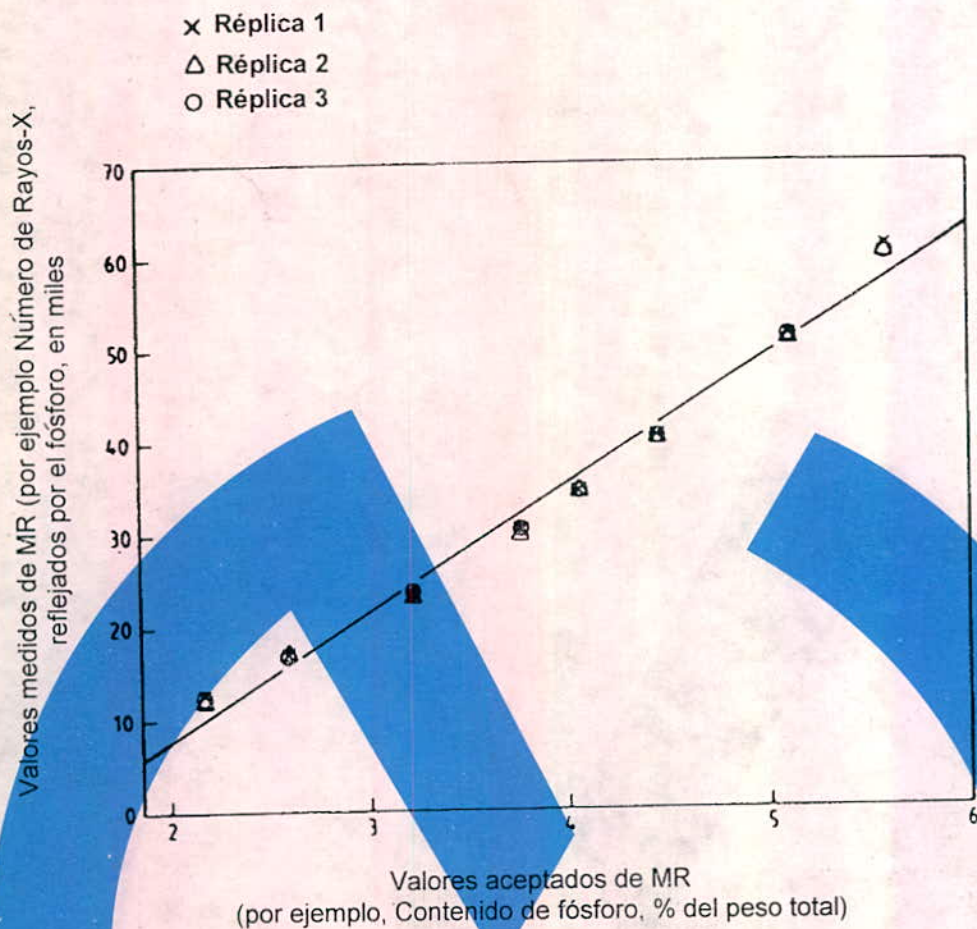


Figura 2: Diagrama esquemático de la curva de calibración

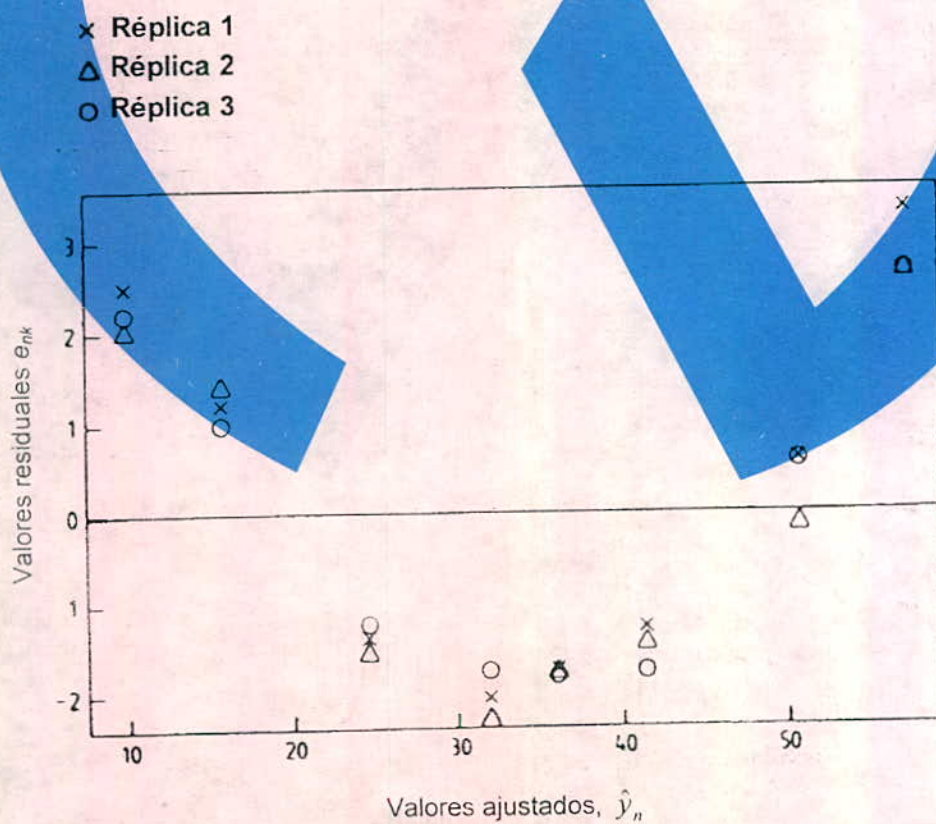


Figura 3: Diagrama esquemático de un gráfico de residuales contra los valores ajustados

6.3.2 Gráfico de los residuales contra los valores ajustados

El gráfico de los residuales e_{nk} contra los valores ajustados $\hat{y}_n$ (Figura 3) es una herramienta poderosa para detectar desviaciones con respecto a las suposiciones de linealidad y homoscedasticidad. Si estas dos suposiciones son válidas, entonces la figura 3 debería mostrar un gráfico con puntos distribuidos aleatoriamente y centrados alrededor del cero. Discrepancias con respecto a la suposición de linealidad son identificadas mediante la existencia de un patrón sistemático entre los residuales y los valores ajustados (como en el caso de la Figura 3). Discrepancias con respecto a la suposición de homoscedasticidad son identificadas mediante la existencia de un patrón de incremento o decremento de la desviación de los residuales con cambios de los valores ajustados. En la Figura 3, la dispersión de los residuales es casi constante, para cualquier valor ajustado. Por ende la suposición de homoscedasticidad de los residuales es sustentable en esta situación.

Nota 4: La Figura 8 ilustra la situación cuando la suposición de homoscedasticidad no es sustentable.

Si la suposición de homoscedasticidad no es sustentable entonces los datos recolectados durante el experimento de calibración deben ser re-analizados. Un gráfico de la desviación estándar de las medidas repetidas de un MR contra los valores aceptados de ese MR indicará si la suposición de la proporcionalidad de la desviación estándar de los residuales es sustentable. Véase Figura 9 para un ejemplo de este gráfico.

- Si la suposición de proporcionalidad de la desviación estándar de los residuales parece ser sustentable, entonces los datos pueden ser re-analizados de acuerdo a lo establecido en 6.4.
- Si la suposición de proporcionalidad de la desviación estándar de los residuales no es sustentable pero existe un modelo que relaciona la desviación estándar de los residuales con los valores aceptados de los MR (por ejemplo proporcionalidad inversa) entonces se puede utilizar un método similar al presentado en 6.4 para re-analizar los datos.

Si la suposición de linealidad no es sustentable entonces una alternativa para el re-análisis es la técnica de "encerramiento" descrita en 8.3.

Nota 5: Existen otras técnicas, que están fuera del alcance de esta Norma, que permiten ajustar una curva cuadrática o polinómica a los datos. (véase ref. [2] y [3])

La verificación de las suposiciones de independencia y normalidad de los valores ε_{nk} está fuera del alcance de esta Norma. Estas dos suposiciones son cruciales para la validez del paso 6.5 y pueden ser también comprobadas por medio de los residuales. Por ejemplo, un gráfico de probabilidad normal de los residuales permite comprobar la suposición de normalidad mientras que un gráfico de los residuales contra el tiempo permite comprobar la suposición de independencia de las mediciones. Más información puede ser obtenida en la referencia [3].

6.4 Estimación de la función de calibración bajo la suposición de proporcionalidad de la desviación estándar de los residuales y gráficos de la función de calibración y de los residuales

6.4.1 Modelo

Un modelo alternativo al indicado en el paso 6.2.1 es aquel donde la función de calibración es lineal pero la desviación estándar de los residuales se incrementa con el valor aceptado de los MR. Esto puede expresarse mediante el modelo:

$$y_{nk} = \gamma_0 + \gamma_1 x_n + \eta_{nk}$$

donde

x_n es el valor aceptado de la n -ésima MR ($n=1, \dots, N$);

y_{nk} es la k -ésima medida del n -ésimo MR ($k=1, \dots, K$);

$\gamma_0 + \gamma_1 x_n$ representa el valor esperado de las medidas del n -ésimo MR;

η_{nk} es la desviación entre y_{nk} y el valor esperado de la medida de la n -ésima MR (estas desviaciones se suponen independientes y distribuidas de acuerdo a una distribución gaussiana (normal) con media cero y con varianza proporcional a x_n^2 , es decir:

$$\text{Var}(\eta_{nk}) = \text{Var}(y_{nk}) = x_n^2 \tau^2$$

γ_0 , γ_1 y τ^2 son los parámetros a ser estimados a partir de los datos recopilados durante la calibración:

γ_0 y γ_1 son, respectivamente, el intercepto y la pendiente de la función de calibración.

τ^2 es una medida de la precisión relativa del sistema de medición.

Este modelo puede ser transformado a un modelo equivalente al indicado en 6.2.1, es decir, con errores con varianza constante. La transformación consiste en dividir ambos lados de la siguiente ecuación por x_n .

$$y_{nk} = \gamma_0 + \gamma_1 x_n + \eta_{nk}$$

Esto da:

$$\frac{y_{nk}}{x_n} = \frac{\gamma_0}{x_n} + \gamma_1 + \frac{\eta_{nk}}{x_n}$$

o equivalentemente

$$z_{nk} = \gamma_1 + \gamma_0 w_n + \varepsilon_{nk}$$

donde

$$z_{nk} = y_{nk}/x_n$$

$$w_n = 1/x_n$$

$$\varepsilon_{nk} = \eta_{nk}/x_n$$

El nuevo modelo puede ser analizado como en 6.2. después de realizar las sustituciones de los términos correspondientes

6.4.2 Estimados de los parámetros

Los estimados de los parámetros γ_0 , γ_1 y τ^2 pueden ser obtenidos usando la fórmula descrita en las siguientes líneas o ajustando un modelo de regresión lineal ponderado mediante el uso de un software caracterizando las entradas con tres columnas, una para y, otra para x y la última para los pesos ($=1/x^2$). Los mismos resultados pueden ser obtenidos usando un modelo de regresión lineal sin ponderaciones, mediante el uso de un software con dos columnas como entradas, a decir z y w.

$$\hat{\gamma}_0 = \frac{\sum_{n=1}^N (w_n - \bar{w})(z_n - \bar{z})}{\sum_{n=1}^N (w_n - \bar{w})^2}$$

$$\hat{\gamma}_1 = \bar{z} - \hat{\gamma}_0 \bar{w}$$

$$\hat{\tau}^2 = \frac{\text{SCEP}}{(NK - 2)}$$

donde

$$NK = N \times K$$

$$z_{nk} = \frac{y_{nk}}{x_n}$$

$$w_n = \frac{1}{x_n}$$

$$\bar{w} = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N w_n$$

$$z_{n\cdot} = \frac{1}{K} \sum_{k=1}^K z_{nk}$$

$$\bar{z} = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N z_{n\cdot}$$

$$\hat{z}_n = \hat{\gamma}_1 + \hat{\gamma}_0 w_n$$

$$u_{nk} = z_{nk} - \hat{z}_n$$

$$\text{SCEP} = \sum_{n=1}^N \sum_{k=1}^K (u_{nk})^2$$

6.4.3 Gráficos de la función de calibración y de los residuales

Como en 6.3, dos gráficos son recomendados:

- un gráfico de los estimados de la función de calibración $\hat{y} = \hat{\gamma}_0 + \hat{\gamma}_1 x$ con los datos de la figura 1;
- un gráfico de los residuales ponderados u_{nk} versus los valores ajustados ponderados $\bar{z}_n$.

La interpretación de estos gráficos es la misma como aquella de las figuras 2 y 3.

6.5 Evaluación de la falta de ajuste de la función de calibración

6.5.1 Generalidades

Una comparación entre

- la variabilidad debida a la falta de ajuste del modelo seleccionado tanto en 6.2 como en 6.4 y
- la variabilidad del error puro, representan la incapacidad del sistema para repetir las medidas exactamente

es obtenido después de construir una tabla ANOVA. Tal comparación es posible porque las mediciones de cada MR han sido replicadas.

La selección del nivel de significancia α depende de la aplicación particular y esta Norma la deja a discreción del usuario su definición.

6.5.2 Modelo con desviación estándar residual constante (homoscedasticidad, definida en 6.2)

6.5.2.1 La tabla ANOVA mostrada en la tabla 1 puede ser obtenida usando las fórmulas descritas a continuación o ajustando un modelo de regresión lineal mediante el uso de un software.

Tabla 1 - Tabla ANOVA para comparar falta de ajuste y el error puro bajo la suposición de homoscedasticidad

Fuente	Grados de libertad, GI	Suma de Cuadrados, SC	SC/GI	Razón F
Función de Calibración	1	SCR = SCT – SCE		
Residuales	NK-2	SCE	$\hat{\sigma}^2 = \frac{SCE}{NK-2}$	
Falta de ajuste	N-2	SCE – SCP	$\hat{\sigma}_1^2 = \frac{SCE - SCP}{N-2}$	$\frac{\hat{\sigma}_1^2}{\hat{\sigma}_p^2}$
Error puro	NK-N	SCP	$\hat{\sigma}_p^2 = \frac{SCP}{NK-N}$	
Total	NK-1	SCT		
$SCT = \sum_{n=1}^N \sum_{k=1}^K (y_{nk} - \bar{y})^2$ $SCP = \sum_{n=1}^N \sum_{k=1}^K (y_{nk} - y_{n.})^2$ SCE está definido en 6.2.2				

6.5.2.2 La variabilidad debida al error puro es estimada por $\hat{\sigma}_p^2$. Esta variabilidad es independiente del modelo ($y = \beta_0 + \beta_1 x$) ajustado a los datos. La variabilidad debida a la falta de ajuste es estimada por $\hat{\sigma}_1^2$. Una prueba de la validez del modelo definido en 6.2.1 es obtenido comparando $\hat{\sigma}_1^2 / \hat{\sigma}_p^2$ con $F_{(1-\alpha)}(N-2, NK-N)$ donde $F_{(1-\alpha)}(N-2, NK-N)$ es el cuantil $(1-\alpha)$ de la distribución F con N-2 y NK-N grados de libertad.

- Si $\hat{\sigma}_1^2 / \hat{\sigma}_p^2$ no es mayor que $F_{(1-\alpha)}(N-2, NK-N)$ entonces no se tiene suficiente evidencia para rechazar el modelo lineal.
- Si $\hat{\sigma}_1^2 / \hat{\sigma}_p^2$ es mayor que $F_{(1-\alpha)}(N-2, NK-N)$ entonces se debería investigar las causas potenciales para una alta variabilidad debida a falta de ajuste relativo a la variabilidad del error puro. Una causa común es el planteamiento inadecuado de suponer linealidad de la función de calibración (véase figura 2 y 3). Otra posible causa podría ser las condiciones bajo las cuales fue realizado el experimento de calibración (por ejemplo, las réplicas podrían no ser genuinas, quizá solo repeticiones de una misma lectura).

6.5.3 Modelo con desviación estándar residual proporcional (definido en 6.4)

Si el modelo con desviación estándar residual proporcional fue usado, entonces la tabla ANOVA se construye tal como se muestra en la Tabla 2.

La misma prueba, interpretación, conclusiones y comentarios aplican a $\hat{\tau}_1^2 / \hat{\tau}_p^2$ como a $\hat{\sigma}_1^2 / \hat{\sigma}_p^2$ descritas en 6.5.2.2.

6.6 Transformación de valores medidos con la función de calibración

Una vez que el experimento de calibración es realizado, valores medidos de las nuevas magnitudes desconocidas (en oposición a estándares cuyos valores son conocidos o son valores aceptados) serán transformadas mediante el uso de la función de calibración. Transformando estos valores medidos resultará en un valor único x_0^* que estima al valor verdadero de la magnitud desconocida. La transformación depende de la suposición concerniente a la varianza residual y es implementada como sigue.

Una nueva magnitud desconocida es medida p veces, resultando en p mediciones $y_{01}, y_{02}, \dots, y_{0p}$. El promedio de $\bar{y}_0$ de éstas p mediciones es obtenido mediante

$$\bar{y}_0 = \frac{1}{p} \sum_{k=1}^p y_{0k}$$

Si $p = 1$, entonces $\bar{y}_0 = y_{01}$.

Tabla 2 - Tabla ANOVA para comparar falta de ajuste y el error puro bajo la suposición de desviación estándar residual proporcional

Fuente	Grados de libertad, GI	Suma de Cuadrados, SC	SC/GI	Razón F
Función de Calibración	1	SCR _P = SCT _P - SCE _P		
Residuales	NK - 2	SCE _P	$\hat{\tau}^2 = \frac{SCE_P}{NK-2}$	
Falta de ajuste	N - 2	SCE _P - SCPP	$\hat{\tau}_1^2 = \frac{SCE_P - SCPP}{N-2}$	$\frac{\hat{\tau}_1^2}{\hat{\tau}_p^2}$
Error puro	NK - N	SCPP	$\hat{\tau}^2 = \frac{SCPP}{NK-N}$	
Total	NK - 1	SCT _P		
$SCT_P = \sum_{n=1}^N \sum_{k=1}^K (z_{nk} - \bar{z})^2$ $SCPP = \sum_{n=1}^N \sum_{k=1}^K (z_{nk} - z_n)^2$ SCE_P está definido en 6.4.2				

a) Si se selecciona el modelo con desviación estándar residual, entonces

$$x_0^* = \frac{\bar{y}_0 - \hat{\beta}_0}{\hat{\beta}_1}$$

b) Si se selecciona el modelo con desviación estándar residual proporcional, entonces

$$x_0^* = \frac{\bar{y}_0 - \hat{\gamma}_0}{\hat{\gamma}_1}$$

Esta Norma no provee intervalos de confianza, (véase ref. [2], [4] y [5]), para los estimados de la nueva magnitud desconocida basada en el experimento de calibración. Sin embargo, esta Norma ofrece un método de control, además de otros beneficios, permitiendo la derivación de los intervalos de confianza basados en la variabilidad observada en el seguimiento de pocos MR durante un período de tiempo.

7 MÉTODO DE CONTROL

7.1 Generalidades

Cuando la función de calibración es utilizada por un período de tiempo prolongado es deseable implementar un método de control para comprobar la validez de la curva de calibración, así como para identificar y subsecuentemente eliminar las fuentes indeseadas de variabilidad. El método de control da un seguimiento, sobre una base regular, de los sistemas de medición para detectar rápidamente cuando el sistema presenta cambios erráticos y/o sostenidos en el tiempo, con lo que la función de calibración sería no confiable y podría conllevar resultados errados.

Mediante técnicas de control gráfico, la detección de cambios es obtenida por el seguimiento de los valores medidos (después de transformados por la función de calibración) de un conjunto de m MR.

Nota 6 Este procedimiento es una extensión de los gráficos de control tradicionales descritos en COVENIN 3208^[6] y COVENIN 3140^[7].

El gráfico de control es el establecido originalmente a partir de los datos recolectados durante el experimento de calibración. El gráfico de control es usado posteriormente para decidir si la función de calibración necesita ser re-estimada. El mismo gráfico de control es también usado para estimar la incertidumbre en las mediciones después que los valores obtenidos han sido transformados con la función de calibración.

7.2 Cálculo de los límites de control superior e inferior

7.2.1 Modelo con desviación estándar constante de los residuales

a) Calcular el límite superior de control S_d y el límite inferior de control I_d mediante

$$S_d = \frac{\hat{\sigma}}{\hat{\beta}_1} t_{(1-\zeta/2)}(NK-2)$$

$$I_d = \frac{\hat{\sigma}}{\hat{\beta}_1} t_{(\zeta/2)}(NK-2)$$

donde

$\hat{\sigma}$ es la raíz cuadrada del estimado $\hat{\sigma}^2$ obtenido a partir del experimento de calibración (véase 6.2.2);

$NK-2$ es el número de grados de libertad asociados con la estimación de σ^2 (véase 6.5);

$\hat{\beta}_1$ es el estimado de β_1 obtenido a partir del experimento de calibración (véase 6.2.2);

α es el nivel de significancia para el gráfico de control;

$t_{(1-\zeta/2)}(NK-2)$ es el cuantil $(1-\zeta/2)$ de la distribución de Student con $NK-2$ grados de libertad; es decir:

$$P\{t > t_{(1-\zeta/2)}(NK-2)\} = \zeta/2$$

ζ es el nivel de significancia asociado con cada MR individual y con los límites S_d y I_d tal que la significancia global de α es obtenida para todos los m MR simultáneamente; ζ es obtenido (para pequeños valores de α) como

$$\zeta = 1 - \exp\left(\frac{\ln(1-\alpha)}{m}\right)$$

$$\approx \frac{\alpha}{m}$$

b) Graficar los límites S_d y I_d sobre la gráfica de control.

7.2.2 Modelo con desviación estándar proporcional de los residuos

a) Calcular los límites superior S_c e inferior I_c mediante

$$S_c = \frac{\hat{\tau}}{\hat{\gamma}_1} t_{(1-\zeta/2)}(NK-2)$$

$$I_c = -\frac{\hat{\tau}}{\hat{\gamma}_1} t_{(1-\zeta/2)}(NK-2)$$

donde

$\hat{\tau}$ es la raíz cuadrada del estimado $\hat{\tau}^2$ obtenido a partir del experimento de calibración (véase 6.4.2);

$NK-2$ es el número de grados de libertad asociado a la estimación de τ^2 (véase 6.5);

$\hat{\gamma}_1$ es el estimado de γ_1 obtenido a partir del experimento de calibración (véase 6.4.2).

NOTA 7 α , $t_{(1-\zeta/2)}(NK-2)$ y ζ son como los obtenidos en 7.2.1 a).

b) Graficar los límites S_c e I_c sobre el gráfico de control.

7.3 Colección y graficación de los datos

7.3.1 Seleccionar m MR tal que sus valores aceptados cubran el rango de los valores encontrados bajo condiciones normales de operación del sistema de medición. Un mínimo de dos MR son necesarios y tres MR son recomendados. Es preferible, pero no mandatorio, usar MR que son diferentes de aquel usado durante el experimento de calibración.

7.3.2 Sobre una base regular (por ejemplo una medida por día o una cada turno) realizar una medición sobre cada uno de estos m MR.

7.3.3 Obtener los valores transformados de cada uno de los m MR (veas 6.6). Estos valores transformados son denotados como x_i^* para $i=1,2,\dots,m$.

7.3.4 Calcular las diferencias d_i entre los valores transformados x_i^* y los valores aceptados de estos MR, x_i , mediante

$$d_i = x_i^* - x_i$$

7.3.5 Si se supone homoscedasticidad en el modelo de calibración, entonces las diferencias d_i se refieren a los valores de control.

Si se supone desviación estándar proporcional de los residuales, entonces, normalizar las diferencias d_i dividiéndolas por x_i ; entonces el resultado c_i se refieren a los valores de control, donde

$$c_i = \frac{x_i^* - x_i}{x_i}$$

7.3.6 Graficar sobre el gráfico de control los valores de control apropiados (d_i o c_i) versus el tiempo para los cuales fueron medidos los m MR. La figura 4 ilustra un gráfico de control para un modelo bajo homoscedasticidad. Un gráfico de control similar puede ser realizado para un modelo bajo desviación estándar proporcional de los residuales (véase figura 12).

7.4 Decisión acerca del estado del sistema

Si uno o más valores d_i caen fuera de los límites de control S_d e I_d , para el modelo bajo con homoscedasticidad, entonces el sistema es declarado *fuera de control* en ese momento. Los m MR deberían ser medidos de nuevo. Si al menos uno de las nuevas mediciones cae de nuevo fuera de los límites, entonces

tiene que realizarse una investigación para determinar las causas del problema. Dependiendo de la naturaleza del problema, puede ser necesaria la re-estimación de la función de calibración a partir de un nuevo experimento de calibración.

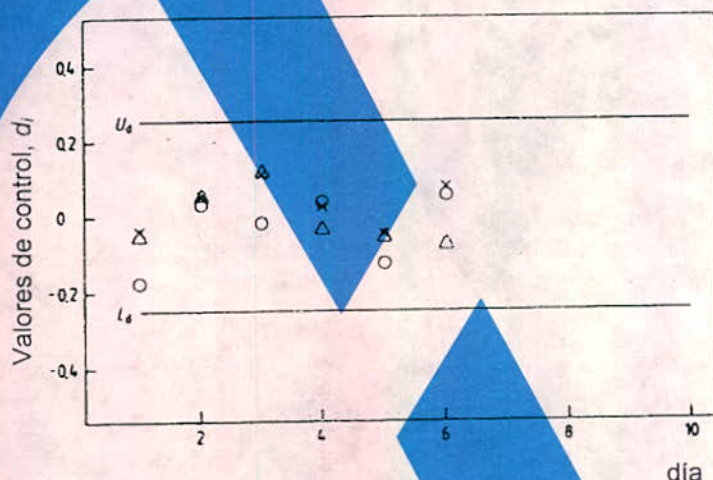
Las mismas conclusiones son obtenidas para el modelo con desviación estándar proporcional de los residuales al comparar los valores c_j con los límites de control S_c e I_c .

7.5 Estimación de la incertidumbre de los valores transformados

7.5.1 Estimación durante el período de validez de una función de calibración dada

Para la función de calibración objeto referida del método de control, la incertidumbre de los valores transformados es aproximada mediante la varianza conjunta de los valores de control de los dos MR (de los m MR seleccionados para el método de control): los MR con mayor y menor valor. Esto es explicado por el hecho que los valores transformados a los extremos del rango de los valores, se espera tengan varianza mayor que aquellos en el medio del rango. Así, el intervalo de confianza para un valor transformado derivado a partir de la variabilidad de los dos RM extremos es aproximadamente correcto para los valores a los extremos del rango de las aplicaciones y conservador para los valores en medio del rango.

Para calcular los intervalos de confianza, aplicar el procedimiento indicado en 7.5.1.1 para el modelo apropiado (desviación estándar de los residuales constante o proporcional).



Clave: x = MR con valor bajo, Δ = MR valor medio, o = MR con valor alto

Figura 4 – Diagrama esquemático de un gráfico de control para validar la curva de calibración bajo la suposición de homoscedasticidad

7.5.1.1 Modelo con desviación estándar de los residuales constante (homoscedasticidad)

Sean d_{ij} y d_{mj} los valores de control del mayor y menor MR, donde j representa el tiempo o momento al cual las mediciones fueron realizadas. Entonces, sobre un período de J unidades de tiempo, cuando el sistema de medición está en estado de control estadístico, la desviación estándar de los valores transformados es aproximada mediante

$$\hat{\sigma}_{cal} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^J (d_{ij}^2 + d_{mj}^2)}{2J}}$$

con $2J$ grados de libertad.

Un intervalo de confianza aproximado para el valor verdadero desconocido de una magnitud estimada mediante el valor transformado x_0^* (derivado a partir de las p mediciones realizadas sobre un período corto de tiempo), con un nivel de confianza $(1-\alpha)$, es obtenido mediante

$$x_0^* \pm \hat{\sigma}_{cal} t_{(1-\alpha/2)}(2J)$$

donde $t_{(1-\alpha/2)}(2J)$ es el cuantil $(1 - \alpha/2)$ de la distribución t de student con $2J$ grados de libertad.

7.5.1.2 Modelo con desviación estándar proporcional de los residuales

Sean c_{ij} y c_{mj} los valores de control del mayor y menor MR, donde j representa el tiempo o momento al cual las mediciones fueron realizadas. Entonces, sobre un período de J unidades de tiempo, cuando el sistema de medición ha estado en control estadístico, el coeficiente de variación de los valores transformados es aproximado mediante

$$\hat{\tau}_{cal} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^J (c_{ij}^2 + c_{mj}^2)}{2J}}$$

con $2J$ grados de libertad.

Un intervalo de confianza aproximado para el valor verdadero desconocido de la magnitud estimada mediante el valor transformado x_0^* (derivado a partir de las p mediciones realizadas sobre un período corto de tiempo), con un nivel de confianza $(1-\alpha)$, es obtenido mediante

$$x_0^* \pm \hat{\tau}_{cal} t_{(1-\alpha/2)}(2J) x_0^*$$

donde $t_{(1-\alpha/2)}(2J)$ es el cuantil $(1 - \alpha/2)$ de la distribución t de Student con $2J$ grados de libertad.

7.5.2 Estimación sobre un período que incluye recalibración

Para asegurar que la variabilidad debida al procedimiento de calibración está incluida en la declaración de la incertidumbre, escoger un conjunto de valores de control (d_{ij} , d_{mj}) o (c_{ij} , c_{mj}) de cada intervalo de calibración y usar la misma fórmula para $\hat{\sigma}_{cal}$ o $\hat{c}_{cal}$ donde j es ahora el número de recalibraciones.

8 DOS ALTERNATIVAS AL MODELO BÁSICO

8.1 Generalidades

Bajo condiciones especiales, dos métodos alternativos pueden ser utilizados para calibrar un proceso de medición. Estos dos métodos son, de hecho, casos especiales del modelo básico, donde se usan uno o dos MR. El método de calibración de un punto es una técnica rápida que permite "recalibrar" al sistema de medición cuando no se tiene duda acerca de la linealidad de la función de calibración. El método de encerramiento es una técnica laboriosa que permite la determinación del valor de una magnitud no conocida con gran precisión y con un conjunto mínimo de suposiciones.

8.2 Método de calibración de un punto

8.2.1 Generalidades

Este método es útil para una rápida recalibración cuando no se tiene duda acerca de la linealidad de la función sobre un rango especificado $[0, \dots, M]$. El "punto cero" es obtenido mediante el ajuste de ciertos controles (parámetros) que aseguren que una magnitud no conocida cuyo valor verdadero es cero, sea medida como cero. Sólo un "blanco" (magnitud con valor verdadero cero) y un MR son usados en este método.

Nótese que, históricamente, este método es llamado "calibración de un solo punto", pero en realidad es una calibración de dos puntos realizada con un "blanco" y un MR. Esta así llamada "calibración de un solo punto" es un método débil e impreciso debido a lo dudoso del punto cero. No debería ser recomendado para propósitos de calibración, sino para comprobar una función de calibración lineal ya ajustada previamente.

8.2.2 Suposiciones

Se supone que:

- a) no hay errores en el valor aceptado del único MR y del "blanco" usado con este método (suposición no probada);

- b) la función de calibración es lineal sobre el rango $[0, \dots, M]$ (suposición no probada);
- c) la desviación estándar de los residuales es constante (suposición no probada).

8.2.3 Experimento de calibración de un punto

- a) Condiciones experimentales: deberían ser las mismas como normales de operación del sistema de medición.
- b) Selección del MR: el único MR usado en este experimento debería tener un valor aceptado que es más grande (tanto como sea posible) que los valores encontrado durante las condiciones normales del sistema de medición.
- c) Número de réplicas: el MR debería ser medido al menos dos veces.

8.2.4 Estimación de la función de calibración

8.2.4.1 Modelo

Este modelo es similar a aquel del modelo básico con desviación estándar constante definida en 6.2.1 pero sin un intercepto. Este modelo es

$$y_k = \beta x + \varepsilon_k$$

donde

- x es el valor aceptado del único MR usado;
- y_k es la k -ésima medida del MR ($k=1, \dots, K$);
- ε_k es la desviación entre y_k y el valor esperado de la medición del MR (estas desviaciones se suponen que son independientes y normalmente distribuidas con media cero y varianza σ^2);
- β y σ^2 son los dos parámetros a ser estimados a partir de los datos recolectados durante el experimento.

8.2.4.2 Estimados de β y σ^2

Los estimados de estos parámetros son obtenidos a partir de las siguientes fórmulas:

$$\hat{\beta} = \frac{\bar{y}}{x}$$

$$\hat{\sigma}^2 = \frac{1}{K-1} \sum_{k=1}^K (y_k - \bar{y})^2$$

donde

$$\bar{y} = \frac{1}{K} \sum_{k=1}^K y_k$$

8.2.4.3 Graficación de los datos

Graficar los datos recolectados durante el experimento como es mostrado en la figura 5

El gráfico mostrado en la figura 5 permite identificación visual de valores atípicos potenciales para ser investigados. También muestra la función lineal de calibración restringida a pasar por el origen.

8.2.5 Transformación de mediciones futuras con la función de calibración

Una magnitud desconocida es medida p veces, resultando en p mediciones $y_{01}, y_{02}, \dots, y_{0p}$. El promedio $\bar{y}_0$ de estas p mediciones es obtenida mediante

$$\bar{y}_0 = \frac{1}{p} \sum_{k=1}^p y_{0k}$$

Si $p = 1$, entonces $\bar{y}_0 = y_{01}$. Transformando estas mediciones resultará en un solo valor, siendo reportado como $x_0^* = \bar{y}_0 / \hat{\beta}$.

NOTA 8 En principio, el "blanco" no siempre tiene valor verdadero cero sino que en ocasiones tiene un valor aceptado x_b , conociéndose que tiene una medida de y_b . Si x_b no es despreciable, el método de calibración de un punto (descrito en 8.2.3) puede ser usado con las siguientes adaptaciones.

- a) Medir el "blanco" y ajustar los puntos de control de los instrumentos de medición para leer y_b .
- b) Medir el único MR usado, como el caso del "blanco" con valor 0.
- c) El modelo será

$$y_k - y_b = \beta(x - x_b) + \varepsilon_k$$

- d) El estimado de β será

$$\hat{\beta} = (\bar{y} - y_b) / (\bar{x} - x_b)$$

- e) El estimado de σ^2 permanece sin modificación.
- f) El estimado del valor verdadero de una magnitud desconocida medida p veces ($y_{01}, y_{02}, \dots, y_{0p}$) es

$$x_0^* = x_b + (\bar{y}_0 - y_b) / \hat{\beta}$$

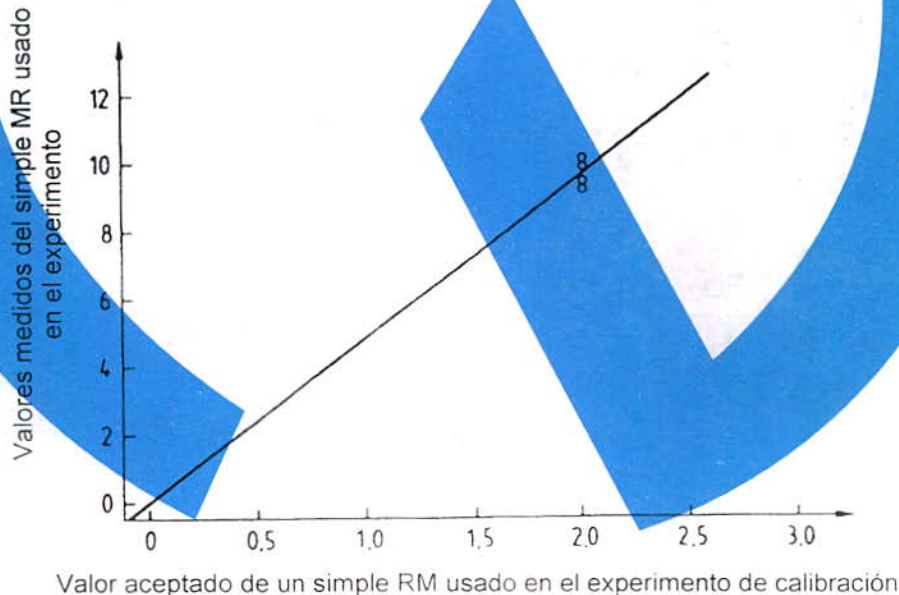


Figura 5 – Diagrama esquemático de los datos en un experimento de calibración puntual

8.3 Técnica de "encerramiento"

8.3.1 Generalidades

Este método es útil cuando se tiene duda acerca de la linealidad de la función de calibración en todo el rango de los valores encontrados durante las operaciones normales del sistema de medición. Este método también es útil cuando se tiene alguna inquietud acerca de la estabilidad del proceso de medición. El principio del método consiste en reducir tanto como sea posible el intervalo sobre el cual es asumida la linealidad de la

función de calibración. Esto conlleva encerrar tan cercano como sea posible ("encerramiento") al valor de la magnitud desconocida entre dos valores de los materiales de referencia.

La técnica de "encerramiento" frecuentemente brinda gran precisión en la determinación del valor transformado de una magnitud desconocida debido al encerramiento estrecho de cada magnitud desconocida de los dos MR y debido a lo pequeño del período de tiempo requerido para éste procedimiento (tiempo para medir la magnitud desconocida y los dos MR).

La magnitud desconocida y los dos MR son medidos conjuntamente. El valor de la magnitud desconocida es estimada directamente, mediante la interpolación lineal entre los valores de los dos MR.

8.3.2 Suposiciones

Debido al uso de solo dos MR se tiene que la técnica de "encerramiento" no permite comprobar ninguna de las siguientes suposiciones:

- a) que no hay error en los valores aceptados de los MR;
- b) que la función de calibración entre dos MR es lineal;
- c) que la desviación estándar de los residuales es constante.

8.3.3 Experimento de "encerramiento"

- a) Condiciones experimentales: las condiciones experimentales deberían ser tales que la variabilidad entre mediciones del mismo MR es tan pequeña como sea posible.
- b) Selección de los MR: el rango de los valores definidos por los dos MR debería ser tan pequeño como posible y debe incluir el valor de la magnitud desconocida a ser medida.
- c) Número de MR: dos MR son usado para cada magnitud desconocida.
- d) Número de réplicas: ambos MR y la magnitud desconocida deberían ser medidas al menos dos veces.

8.3.4 Estimación de la magnitud desconocida

8.3.4.1 Modelo

El modelo es el mismo como el planteado para el modelo básico con desviación estándar constante (vease 6.2), es decir

$$y_{ij} = \beta_0 + \beta_1 x_i + \epsilon_{ik}$$

donde

i es un índice que se refiere a los dos MR ($i = 1, 2$) así como a la magnitud desconocida ($i = 0$);

x_1 y x_2 son los valores aceptados de los MR;

x_0 es el valor verdadero de la magnitud desconocida;

y_{1k} , y_{2k} y y_{0k} son las mediciones de los dos MR y de la magnitud desconocida respectivamente ($k = 1, \dots, K$);

ϵ_{ik} es la desviación entre y_{ik} y el valor esperado de la medición del MR o de la magnitud desconocida (dependiendo del valor de i) (se supone que estas desviaciones están distribuidas aleatoriamente con media 0 y varianza σ^2);

β_0 , β_1 , x_0 y σ^2 son los cuatro parámetros a ser estimados a partir de los datos recolectados durante el experimento de "encerramiento" (no se tiene interés en β_0 y β_1 , excepto que de hecho ellos impactan en el parámetro x_0).

8.3.4.2 Estimados de x_0 y de la varianza residual σ^2

Estos parámetros son obtenidos a partir de las siguientes fórmulas:

$$x_0 = \frac{x_2(\bar{y}_0 - \bar{y}_1) - x_1(\bar{y}_0 - \bar{y}_2)}{\bar{y}_2 - \bar{y}_1}$$

$$\hat{\sigma}^2 = \frac{\sum_{k=1}^K (y_{1k} - \bar{y}_1)^2 + \sum_{k=1}^K (y_{2k} - \bar{y}_2)^2 + \sum_{k=1}^K (y_{0k} - \bar{y}_0)^2}{3(K-1)}$$

donde

$$\bar{y}_i = \frac{1}{K} \sum_{k=1}^K y_{ik}$$

cuando $i = 0, 1, 2$

9 EJEMPLO

9.1 Generalidades

Este ejemplo ilustra el método básico para estimar la función de calibración lineal de un sistema de medición y el método de control para el seguimiento del mismo sistema. El ejemplo está basado en la ref. [8].

9.2 Método básico

9.2.1 Antecedentes y datos

Las mediciones de las distancias entre líneas conductoras (líneas-espaciamentos) en circuitos integrados en el rango desde $0,5 \mu\text{m}$ a $12 \mu\text{m}$ pueden ser efectuadas con un sistema de imagen-óptico (un microscopio óptico equipado con un dispositivo de medición). Tal sistema puede ser calibrado usando el material de referencia SRM-474 caracterizado por el Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST). El SRM-474 contiene (además de otros componentes) una fila de diez espacios ordenados aleatoriamente en el rango de $0,5 \mu\text{m}$ a $12 \mu\text{m}$.

Este ejemplo describe un experimento de calibración conducido por un sistema de imagen óptico. Cada una de las diez líneas-espaciamentos del estándar fue medido cuatro veces. Estas repeticiones fueron espaciadas en el intervalo de dos semanas para asegurar independencia entre las mediciones. Los datos presentados en la tabla 3 consisten de cuatro ($k=4$) réplicas de mediciones sobre diez ($N=10$) líneas-espaciamentos para los cuales NIST provee valores aceptados.

9.2.2 Graficación de los datos

El gráfico de los datos recolectados durante el experimento, como se muestra en la figura 6, no identifica valores atípicos obvios o comportamiento inusual del sistema durante el experimento de calibración. Este gráfico sustenta la suposición de linealidad de la función de calibración y plantea interrogantes acerca de la validez de la suposición de homocedasticidad, dado que la amplitud (rango) de los datos para un nivel dado de los valores de NIST parece incrementarse levemente con ese valor de NIST.

Tabla 3 – Experimento de calibración para líneas-espaciamientos

Valores en micrómetros

Valores NIST	Valores medidos			
	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 3	Réplica 4
x_n	y_{n1}	y_{n2}	y_{n3}	y_{n4}
6,19	6,31	6,27	6,31	6,28
9,17	9,27	9,21	9,34	9,23
1,99	2,21	2,19	2,22	2,20
7,77	8,00	7,81	7,95	7,84
4,00	4,27	4,15	4,15	4,15
10,77	10,93	10,73	10,92	10,89
4,78	4,95	4,87	5,00	5,00
2,99	3,24	3,17	3,21	3,21
6,98	7,14	7,07	7,28	7,20
9,98	10,23	10,02	10,07	10,17

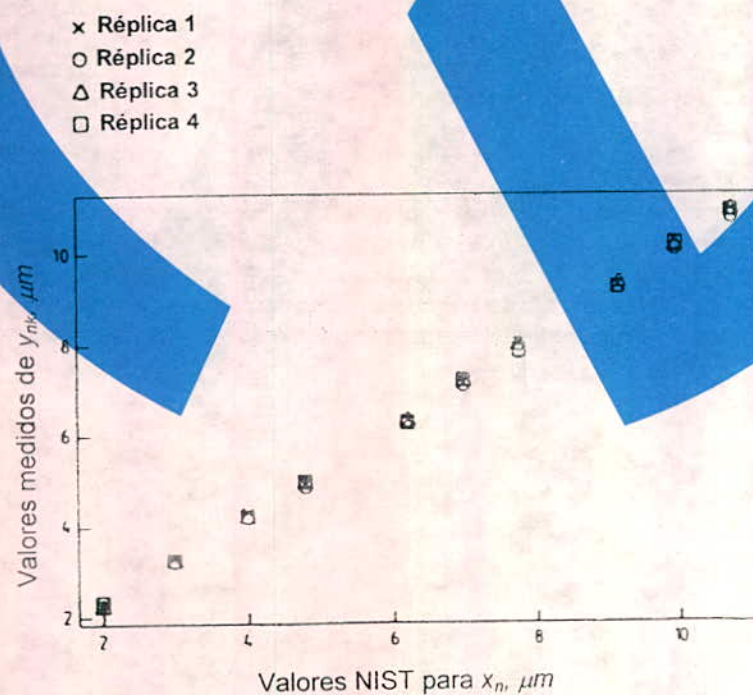


Figura 6 – Datos recolectados durante el experimento de calibración para líneas-espaciamientos

9.2.3 Estimación de la función de calibración lineal bajo la suposición de homoscedasticidad

Mediante las fórmulas expresadas en 6.2.2 se obtiene:

- a) $N = 10, K = 4$
- b) $\bar{x} = 6,462$
- c) y_i , es dada en la tabla 4
- d) $\bar{y} = 6,614$
- e) $SCE = 0,146\ 2$
- f) $\hat{\beta}_1 = 0,987\ 0$
- g) $\hat{\beta}_0 = 0,235\ 8$
- h) $\hat{\sigma}^2 = 0,003\ 8$

La función de calibración es:

$$\hat{y} = 0,235\ 8 + 0,987\ x$$

Los valores ajustados $\bar{y}_n$ son obtenidos al reemplazar x en ésta fórmula con los valores NIST x_n presentados en la tabla 3.

Los residuales son obtenidos vía

$$e_{nk} = y_{nk} - \hat{y}_n$$

Estos residuales se presentan en la tabla 5.

Tabla 4 – Valores de y_i

i	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
y_i	6,292	9,263	2,205	7,900	4,180	10,868	4,955	3,208	7,148	10,12

Tabla 5 – Calibración lineal bajo la suposición de homoscedasticidad

Valores en micrómetros

Valores NIST	Valores Ajustados	Valores residuales			
x_n	$\hat{y}_n$	e_{n1}	e_{n2}	e_{n3}	e_{n4}
6,19	6,345 5	-0,035 5	-0,075 5	-0,035 5	-0,065 5
9,17	9,286 9	-0,016 9	-0,076 9	0,053 1	-0,056 9
1,99	2,200 0	0,010 0	-0,010 0	0,020 0	0,000 0
7,77	7,905 0	0,095 0	-0,095 0	0,045 0	-0,065 0
4,00	4,183 9	0,086 1	-0,033 9	-0,033 9	-0,033 9
10,77	10,866 2	0,063 8	-0,136 2	0,053 8	-0,023 8
4,78	4,953 8	-0,003 8	-0,083 8	0,046 2	0,046 2
2,99	3,187 0	0,053 0	-0,017 0	0,023 0	0,023 0
6,98	7,125 3	0,014 7	-0,055 3	0,054 7	0,074 7
9,98	10,086 4	0,143 6	-0,066 4	-0,016 4	0,083 6

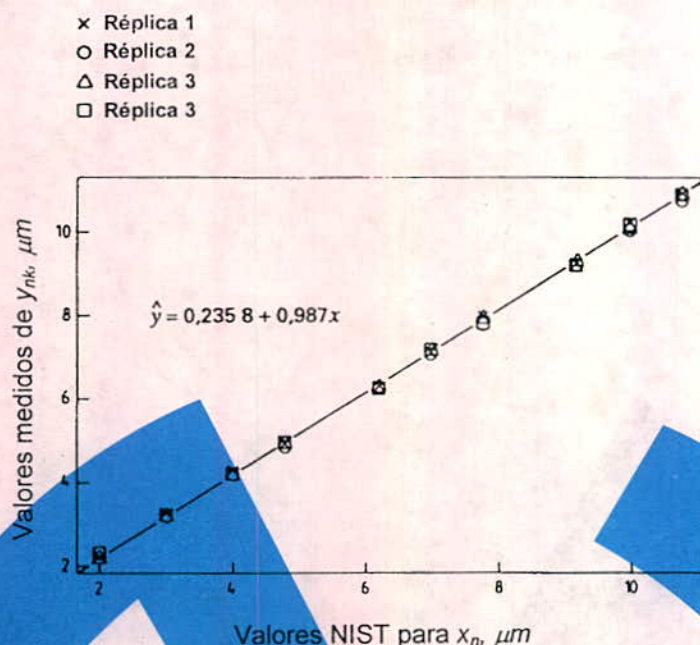


Figura 7 – La curva de calibración de líneas-espaciamientos con desviación estándar residual constante

9.2.4 Graficación de la función de calibración y de los residuales

El gráfico de la función de calibración (figura 7) confirma que la función de calibración lineal parece ser apropiada.

El gráfico de los residuales (figura 8) muestra que la réplica 2 tiene consistentemente valores residuales bajos al compararlos con las otras réplicas. Estos valores residuales bajos pueden ser trazados a los datos originales en la tabla 3, los cuales son consistentemente bajos para la réplica 2 con respecto a las otras réplicas. No se encontró una definitiva explicación para este fenómeno y los datos de la réplica 2 fueron tomados como representativos de la conducta del sistema de medición bajo condiciones normales de operaciones.

Un modelo mas sofisticados con respecto a los dos propuestos en 6.2.1 y 6.4.1 podría ser utilizado para analizar estos datos para tomar en consideración las diferencias sistemáticas entre las réplicas. Por simplicidad y como ilustración de los métodos básico y de control, este efecto será ignorado y la estrategia presente y modelos asociados serán presentados.

La figura 8 también indica que la suposición de homoscedasticidad parece ser incorrecta, lo cual se confirma con la figura 9, la cual muestra un gráfico de las desviaciones estándar de las mediciones replicadas de un MR contra el valor aceptado de ese MR.

9.2.5 Estimación de la función de calibración bajo la suposición de desviación estándar residual proporcional

Estimar la función de calibración bajo la suposición de desviación estándar residual proporcional y graficar la función de calibración y sus residuales.

Mediante las fórmulas expresadas en 6.4.2 se obtiene:

- $N = 10, K = 4$
- $\bar{w} = 0.203$
- z_i es dado en la tabla 6
- $\bar{z} = 1.035$
- $SCEP = 0.0034$
- $\hat{\gamma}_1 = 0.9851$

g) $\hat{\gamma}_0 = 0,2469$

h) $\hat{\tau}^2 = 0,889 \times 10^{-4}$

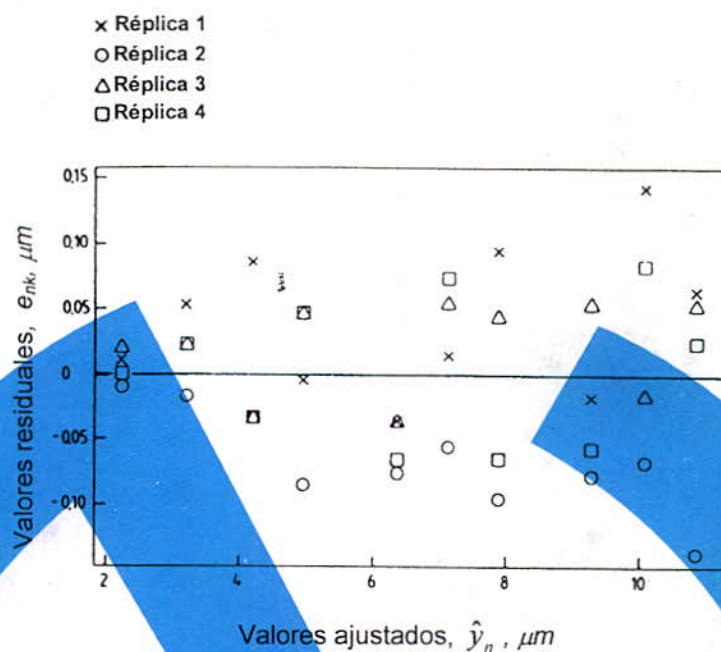


Figura 8 – Residuales contra los valores ajustados de línea-espaciamento bajo homoscedaticidad

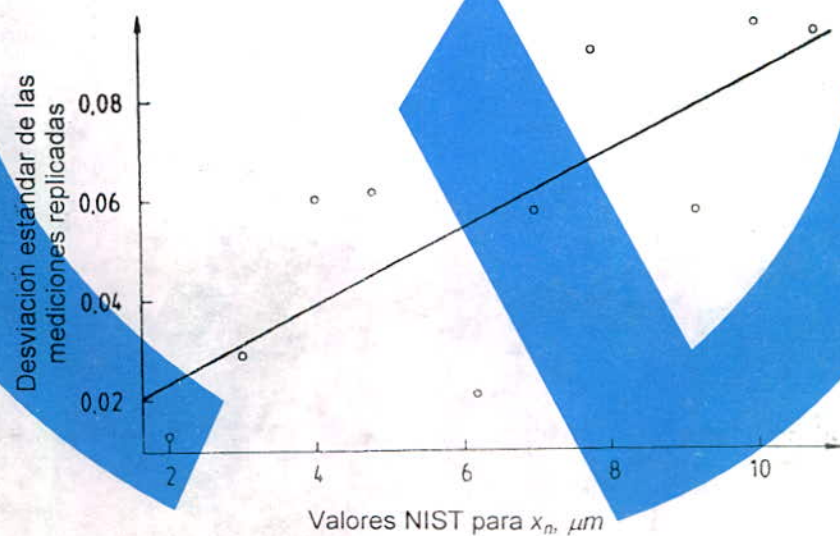


Figura 9 – Desviación estándar de las mediciones replicadas de línea-espaciamento contra los valores NIST

Tabla 6 – Valores de z_i .

i	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
z_i	1,017	1,010	1,108	1,017	1,045	1,009	1,037	1,073	1,024	1,014

La función de calibración es:

$$\hat{y} = 0,246\ 9 + 0,985\ 1x$$

Los valores ajustados $\hat{y}_n$ son obtenidos al reemplazar x en ésta fórmula con los valores NIST x_n presentados en la tabla 7.

Los valores ajustados pesados son obtenidos reemplazando x en la fórmula

$$\hat{z} = 0,985\ 1 + 0,246\ 9/x$$

por los valores NIST x_n .

Los residuales pesados son obtenidos mediante

$$u_{nk} = z_{nk} - \hat{z}_n$$

Estos residuales pesados se presentan en la tabla 7.

La figura 10 muestra los datos originales y la función de calibración bajo la suposición de desviación estándar residual proporcional.

Tabla 7 – Calibración lineal bajo la suposición de desviación estándar residual proporcional

Valores NIST x_n μm	Valores Ajustados $\hat{y}_n$ μm	Valores Ajustados pesados $\hat{z}_n$	Valores residuales			
			u_{n1}	u_{n2}	u_{n3}	u_{n4}
6,19	6,344 9	1,025 0	-0,005 6	-0,012 1	-0,005 6	-0,010 5
9,17	9,280 7	1,012 1	-0,001 2	-0,001 2	0,006 5	-0,005 5
1,99	2,207 4	1,109 2	0,001 3	-0,008 7	0,006 4	-0,003 7
7,77	7,901 5	1,016 9	0,012 7	-0,011 8	0,006 2	-0,007 9
4,00	4,187 5	1,046 9	0,020 6	-0,009 4	-0,009 4	-0,009 4
10,77	10,856 9	1,008 1	0,006 8	-0,011 8	0,005 9	0,003 1
4,78	4,955 9	1,036 8	-0,001 2	-0,018 0	0,009 2	0,009 2
2,99	3,192 5	1,067 7	0,015 9	-0,007 5	0,005 9	0,005 9
6,98	7,123 2	1,020 5	0,002 4	-0,007 6	0,008 1	0,011 0
9,98	10,078 6	1,009 9	0,015 2	-0,005 9	-0,000 9	0,009 2

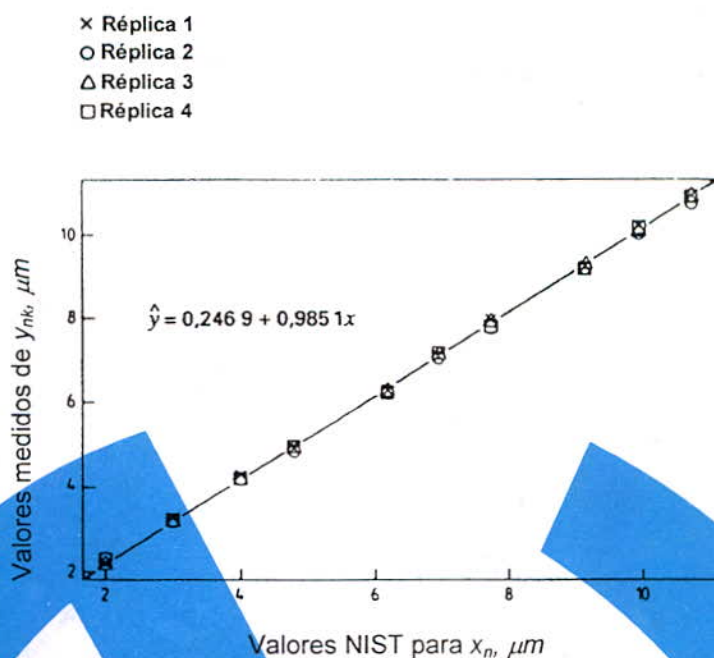


Figura 10 – Curva de calibración de línea-espaciamento bajo la suposición de desviación estándar residual proporcional

La figura 10, similarmente a la figura 7, sustenta la suposición de linealidad. Los coeficientes de función de calibración lineal han cambiado levemente comparados a aquellos de la figura 7. Este cambio es el resultado de asignarle menos peso a los valores medidos para altos línea-espaciamento con respecto a los valores medidos para pequeños línea-espaciamento (suposición de desviación estándar residual proporcional).

La figura 11 muestra un gráfico de los residuales pesados, se desprende de éste gráfico que los residuales pesados parecen estar distribuidos aleatoriamente. La amplitud creciente de los residuales de la figura 8 ha desaparecido, brindando mayor credibilidad a la suposición de desviación estándar residual proporcional. Como en la figura 8, la figura 11 muestra valores residuales pesados pequeños para la réplica 2.

9.2.6 Evaluación de la falta de ajuste de la función de calibración

La tabla 8 muestra la tabla ANOVA para el modelo con desviación estándar residual proporcional dado en 6.5.3.

La tabla ANOVA revela que la variabilidad en los residuales debido a la falta de ajuste ($\hat{\tau}^2_f$) es menor que la variabilidad en los datos debido al error puro ($\hat{\tau}^2_p$). La razón $(\hat{\tau}^2_f)/(\hat{\tau}^2_p)$ es menor que el $F_{0.95}(8,30)$, que es igual a 2,27. Esto confirma que la suposición de linealidad es apropiada para el experimento de calibración descrito en este ejemplo.

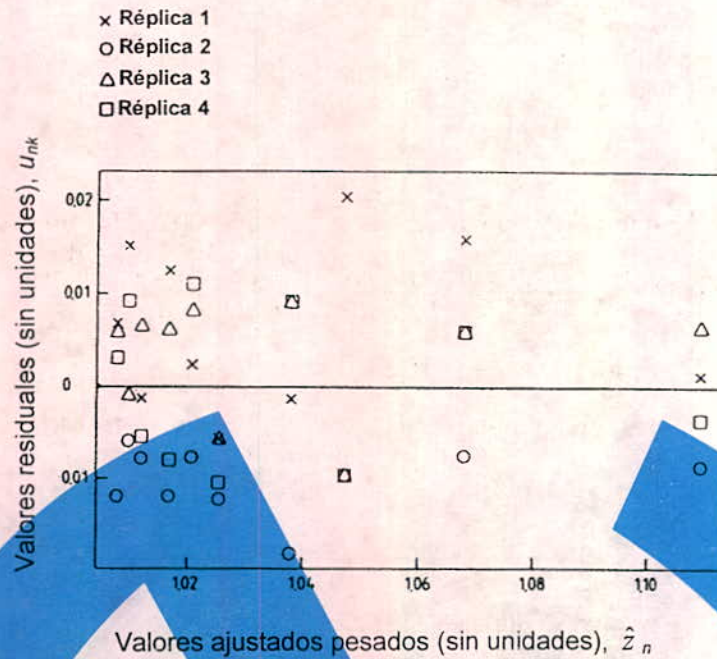


Figura 11 – Residuales pesados contra los valores ajustados pesados de línea-espaciamento bajo la suposición de desviación estándar residual proporcional

Tabla 8 – Tabla ANOVA para comparar la falta de ajuste con error puro de línea-espaciamento bajo la suposición de desviación estándar residual proporcional

fuelle	Grados de Libertad (GL)	Suma de Cuadrados (SC)	SC/GL (MS)	Razón F
Función de Calibración	1	SCRCP = 0,036 9	MSR= 0,036 9	$\hat{\tau}_f^2 / \hat{\tau}_p^2 = 0,73$
Residual	38	SCEP = 0,003 4	$\hat{\tau}^2 = 0,89 \times 10^{-4}$	
Falta de ajuste	8	SCEP-SCPP = 0,000 55	$\hat{\tau}_f^2 = 0,89 \times 10^{-4}$	
Error puro	30	SCPP = 0,002 8	$\hat{\tau}_p^2 = 0,89 \times 10^{-4}$	
Total	39	SCTP = 0,040 3		

9.2.7 Transformación de mediciones futuras

Basada en la función de calibración obtenida en 6.4, medición o mediciones de nuevas línea-espaciamentos no conocidas serán transformadas como sigue:

- a) una medición sencilla y_0 de una línea-espaciamento desconocida determinará a un valor de línea-espaciamento reportado de

$$x_0^* = \frac{y_0 - 0,2469}{0,9851}$$

- b) varias mediciones de un mismo línea-espaciamento $y_{01}, y_{02}, \dots, y_{0p}$ determinará a un valor de línea-espaciamento reportado de

$$x_0^* = \frac{\bar{y}_0 - 0,2469}{0,9851}$$

9.3 Método de control

9.3.1 Antecedentes y datos

Dos línea-espaciamientos fueron seleccionados para el método de control ($m=2$). Los cuales fueron seleccionados de tal manera que ellos cubren una gran rango de posibles valores encontrados durante condiciones normales de operación. Cada línea-espaciamento fue medido cada día. La tabla 9 muestra las mediciones obtenidas durante los primeros siete (7) días, conjuntamente con los valores NIST x_i .

9.3.2 Cálculo de los límites superior e inferior de control

El valor de α seleccionado fue 0.05. A partir de 6.4.2 se tiene

$$\hat{\tau}^2 = 0,889 \times 10^{-4}$$

$$\hat{\gamma}_1 = 0,9851$$

$$NK - 2 = 38 \text{ y}$$

$$\zeta = 0,025$$

Con estos valores se obtiene

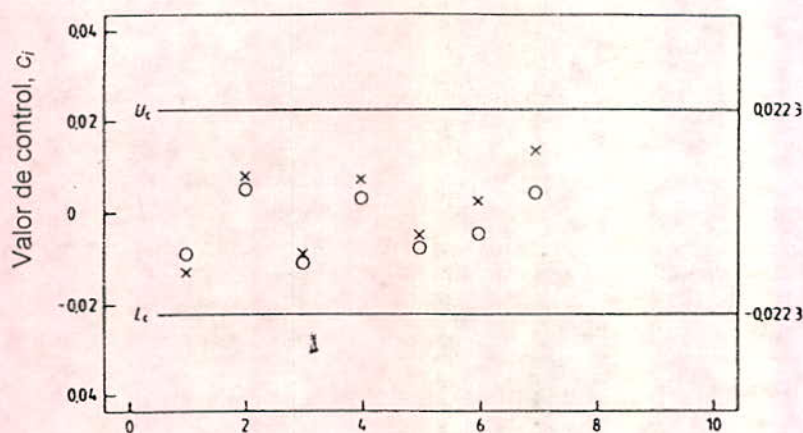
$$S_c = 0,0094 \times 2,3342 / 0,9851 = 0,0223$$

$$I_c = -0,0223$$

Estos límites están graficados en la figura 12.

Tabla 9 – Datos recolectados para el método de control

Día	Valor NIST x_i μm	Valor medido y_i μm	Valor Transformado x_i^* μm	Valor control c_i
1	2,99	3,154	2,951	-0,013
	10,77	10,760	10,673	-0,009
2	2,99	3,215	3,013	0,008
	10,77	10,909	10,823	0,005
3	2,99	3,165	2,962	-0,009
	10,77	10,740	10,652	-0,011
4	2,99	3,213	3,011	0,007
	10,77	10,892	10,806	0,003
5	2,99	3,179	2,976	-0,005
	10,77	10,772	10,685	-0,008
6	2,99	3,198	2,996	0,002
	10,77	10,807	10,720	-0,005
7	2,99	3,230	3,028	0,013
	10,77	10,897	10,811	0,004



Clave: x = MR con valor bajo, o = MR con valor alto

Figura 12 – Gráfico de control para validar la curva de calibración de línea-espaciamiento bajo la suposición de desviación estándar residual proporcional

9.3.3 Transformación y gráfico de los datos

- a) Los valores y_i son transformados a x_i^* usando la función de calibración y los valores de control son obtenidos

$$c_i = \frac{x_i^* - x_i}{x_i}$$

Un modelo con desviación estándar proporcional fue adoptado para derivar la función de calibración, el método de control usa las diferencias normalizadas como valores de control en vez de las diferencias regulares ($d_i = x_i^* - x_i$). Los valores de control se presentan en la tabla 9.

- b) Los valores de control son graficados en la gráfico de control (figura 12)

9.3.4 Discusión acerca del estado del sistema

El sistema parece estar bajo control y la función de calibración no necesita ser actualizada para el día 7.

9.3.5 Estimación de la incertidumbre de los valores transformados durante el período de validación de la función de calibración

Dado que solo dos MR son usados en el gráfico de control, todos los valores de control c_i están incluidos en el cálculo de un estimado del coeficiente de variación de un valor transformado. Este estimado es igual a

$$\hat{\tau}_{cal} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^J (c_{lj}^2 + c_{mj}^2)}{2J}} = 0,0079$$

con $2J = 14$ grados de libertad

Un intervalo de confianza aproximado para el valor verdadero desconocido de una magnitud estimado mediante el valor transformado x_0^* con un nivel de confianza de 0.95 es obtenido con

$$x_0^* \pm \hat{\tau}_{cal} t_{(1-\alpha/2)}(2J) x_0^* = x_0^* \pm 0,0079 \times 2,145 x_0^*$$

Anexo A
(normativa)

Lista de símbolos y abreviaciones

N	Número de materiales de referencias
K o K_n	Número de mediciones replicadas por material de referencia
NK	Número total de mediciones sobre todos los materiales de referencia
x	Valor aceptado de una material de referencia
x_b	Valor aceptado de un blanco
$\bar{x}$	Promedio de todos los valores aceptados
w	Inversa de un valor aceptado de un material de referencia ($1/x$)
$\bar{w}$	Promedio de todos los valores inversos aceptados
y	Medición de un material de referencia
y_b	Medición de un blanco
$\bar{y}$	Promedio de todas las mediciones
y_i	Promedio de las mediciones de un material de referencia específico
z	Razón de una medición de un MR específico sobre el valor aceptado del mismo MR (y/x)
β_0	Intercepto de una función de calibración bajo la suposición de desviación estándar residual constante
β_1	Pendiente de la función de calibración bajo la suposición de desviación estándar residual constante
γ_0	Intercepto de una función de calibración bajo la suposición de desviación estándar residual proporcional
γ_1	Pendiente de la función de calibración bajo la suposición de desviación estándar residual proporcional
ε	Desviación entre una medición y su valor esperado bajo las suposiciones de linealidad y desviación estándar residual constante
η	Desviación entre una medición y su valor esperado bajo las suposiciones de linealidad y desviación estándar residual proporcional
e	Residual bajo las suposiciones de linealidad y desviación estándar residual constante
u	Residual pesado bajo las suposiciones de linealidad y desviación estándar residual proporcional
σ^2	Varianza residual constante (varianza de e)
σ_p^2	Varianza asociada con el error puro bajo las suposiciones de linealidad y desviación estándar residual constante
σ_i^2	Varianza asociada con la falta de ajuste bajo las suposiciones de linealidad y desviación estándar residual constante
τ^2	Varianza residual proporcional (varianza de η/x)

τ_p^2	Varianza asociada con el error puro bajo las suposiciones de linealidad y desviación estándar residual proporcional
τ_l^2	Varianza asociada con la falta de ajuste bajo las suposiciones de linealidad y desviación estándar residual proporcional
SCE	Suma de Cuadrados de los Errores e
SCEP	Suma de Cuadrados de los Errores pesados u
SCT, SCTP	Suma de Cuadrados de las desviaciones Totales bajo las suposiciones de desviaciones estándar residuales contante y proporcional respectivamente
SCP, SCPP	Suma de Cuadrados de las desviaciones debido al error Puro bajo las suposiciones de desviaciones estándar residuales contante y proporcional respectivamente
SCR, SCRP	Suma de Cuadrados de las desviaciones explicada por la función de calibración bajo las suposiciones de desviaciones estándar residuales contante y proporcional respectivamente
α	Nivel de significancia
$1 - \alpha$	Nivel de confianza
$F_{(1-\alpha)}(n_1, n_2)$	Cuantil $(1-\alpha)$ de la distribución F (Fisher) con n_1 y n_2 grados de libertad
$t_{(1-\alpha)}(n_1)$	Cuantil $(1-\alpha)$ de la distribución t (Student) con n_1 grados de libertad
S_d	Límite de control superior bajo la suposición de desviación estándar residuales contante
I_d	Límite de control inferior bajo la suposición de desviación estándar residuales contante
S_c	Límite de control superior bajo la suposición de desviación estándar residuales proporcional
I_c	Límite de control superior bajo la suposición de desviación estándar residuales proporcional
d	Valor de control superior bajo la suposición de desviación estándar residuales contante
c	Valor de control superior bajo la suposición de desviación estándar residuales proporcional

Anexo B
(normativa)

Método básico cuando el número de réplicas es no constante

Cuando el número de réplicas para cada MR, K_n , no es constante, la función de calibración puede ser estimada similarmente mediante el uso de las fórmulas presentadas en 6.2.2, 6.4.2 y 6.5.

B1 Los estimados de β_0 , β_1 y σ^2 son calculados como sigue:

$$\hat{\beta}_1 = \frac{\sum_{n=1}^N (x_n - \bar{x}) \sum_{k=1}^{K_n} (y_{nk} - \bar{y})}{\sum_{n=1}^N K_n (x_n - \bar{x})^2}$$

$$\hat{\beta}_0 = \bar{y} - \hat{\beta}_1 \bar{x}$$

$$\hat{\sigma}^2 = \frac{\text{SCE}}{(NK - 2)}$$

donde

$$NK = \sum_{n=1}^N K_n$$

$$\bar{x} = \frac{1}{NK} \sum_{n=1}^N K_n x_n$$

$$\bar{y} = \frac{1}{NK} \sum_{n=1}^N \sum_{k=1}^{K_n} y_{nk}$$

$$\hat{y}_n = \hat{\beta}_0 + \hat{\beta}_1 x_n$$

$$e_{nk} = y_{nk} - \hat{y}_n$$

$$\text{SCE} = \sum_{n=1}^N \sum_{k=1}^{K_n} (e_{nk})^2$$

B2 Los estimados de γ_0 , γ_1 y τ^2 son calculados como sigue:

$$\hat{\gamma}_0 = \frac{\sum_{n=1}^N (w_n - \bar{w}) \sum_{k=1}^{K_n} (z_{nk} - \bar{z})}{\sum_{n=1}^N K_n (w_n - \bar{w})^2}$$

$$\hat{\gamma}_1 = \bar{z} - \hat{\gamma}_0 \bar{w}$$

$$\hat{\tau}^2 = \frac{\text{SCEP}}{(NK - 2)}$$

donde

$$NK = \sum_{n=1}^N k_n$$

$$z_{nk} = \frac{y_{nk}}{x_n}$$

$$w_n = \frac{1}{x_n}$$

$$\bar{w} = \frac{1}{NK} \sum_{n=1}^N K_n w_n$$

$$\bar{z} = \frac{1}{NK} \sum_{n=1}^N \sum_{k=1}^{K_n} z_{nk}$$

$$\hat{z}_n = \hat{\gamma}_1 + \hat{\gamma}_0 w_n$$

$$u_{nk} = z_{nk} - \hat{z}_n$$

$$SCEP = \sum_{n=1}^N \sum_{k=1}^{K_n} (u_{nk})^2$$

B.3 La falta de ajuste es evaluada como sigue. Tablas 1 y 2 continúan siendo aplicables donde

$$y_n = \frac{1}{K_n} \sum_{k=1}^{K_n} y_{nk}$$

$$SCT = \sum_{n=1}^N \sum_{k=1}^{K_n} (y_{nk} - \bar{y})^2$$

$$SCP = \sum_{n=1}^N \sum_{k=1}^{K_n} (y_{nk} - y_n)^2$$

SCE esta definido en B.1

y

$$z_{n\cdot} = \frac{1}{K_n} \sum_{k=1}^{K_n} z_{nk}$$

$$SCTP = \sum_{n=1}^N \sum_{k=1}^{K_n} (z_{nk} - \bar{z})^2$$

$$SCPP = \sum_{n=1}^N \sum_{k=1}^{K_n} (z_{nk} - z_{n\cdot})^2$$

SCEP esta definido en B.2

ANEXO C
(informativo)

BIBLIOGRAFÍA

- [1] MANDEL, J. Fitting straight lines when both variables are in error. *Journal of Quality Technology*, **16** (No. 1), 1984, pp. 1-14.
- [2] GRAYBEILL, F. *Theory and Applications of the Linear Model*. Duxbury Press, North Scituate, MA, 1976.
- [3] DRAPER, N. and SMITH, H. *Applied Regression Analysis*. 2nd edn., Wiley. New York, 1981.
- [4] CARROLL, R., SPIEGELMAN, C. and SACKS, J. A quick and easy multiple-use calibration curve procedure. *Technometrics*, **30**, 1988, pp. 137-141.
- [5] MEE, R., EBERHARDT, K. and REEVE, C. Calibration and simultaneous tolerance intervals for regression. *Technometrics*, **23**, 1991, pp. 211-219.
- [6] ISO 7870:1993 (COVENIN 3208:1996), *Control chart – General guide and introduction*.
- [7] ISO 8258:1991 (COVENIN 3140:1995), *Shewhart control charts*.
- [8] CROARKIN, C. and VARNER, R. Measurement assurance for dimensional measurements on intergrated-circuits photomasks. *NBS Technical Note 1164*, 1982.

En la elaboración de esta norma, participaron: Young, Ray; Fontanet, Ricardo; Saab, Leonardo; Sánchez, Leopoldo; Pernía, Julio; Mendoza, Cristóbal.

**COVENIN
3583:2000**

**CATEGORÍA
E**

FONDONORMA
Av. Andrés Bello Edif. Torre Fondo Común Pisos 11 y 12
Telf. 575.41.11 Fax: 574.13.12
CARACAS

publicación de:



FONDONORMA

I.C.S: 03.120.30

ISBN: 980-06-2567-4

RESERVADOS TODOS LOS DERECHOS
Prohibida la reproducción total o parcial, por cualquier medio.

Descriptores: Material, referencia, calibrar, calibración lineal.