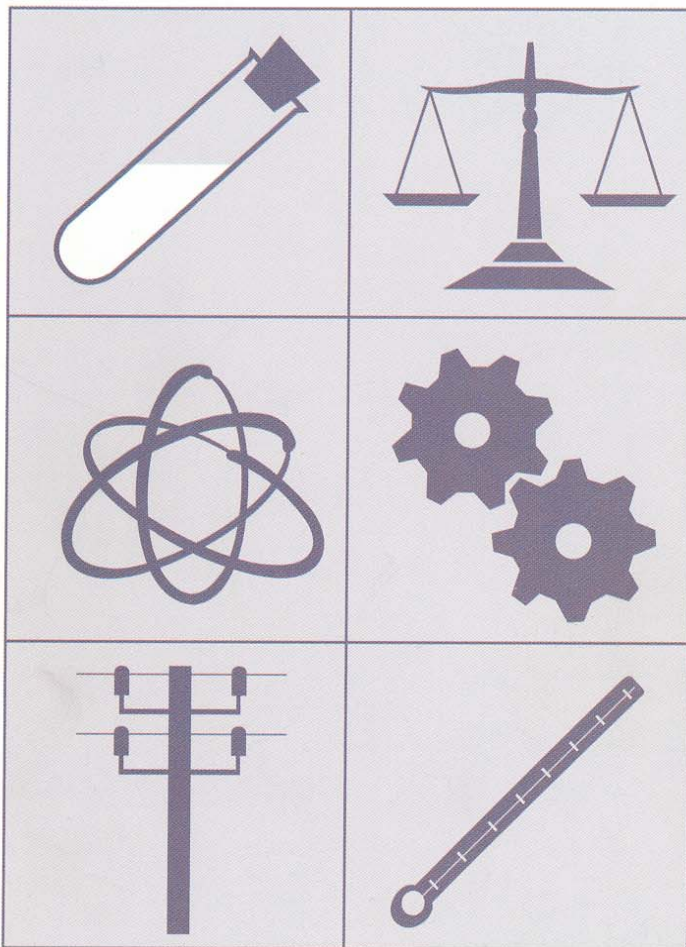


# Metrología

## PROCEDIMIENTO DE CALIBRACIÓN



m 09

### PROCEDIMIENTO OP- 003 PARA LA CALIBRACIÓN DE ESPECTRORRADIÓMETROS



Este procedimiento ha sido revisado, corregido y actualizado, si ha sido necesario.

La presente edición se emite en formato digital. Hay disponible una edición en papel que se puede adquirir en nuestro departamento de publicaciones.

Este procedimiento de calibración es susceptible de modificación permanente a instancia de cualquier persona o entidad. Las propuestas de modificación se dirigirán por escrito, justificando su necesidad, a cualquiera de las siguientes direcciones:

Correo postal  
Centro Español de Metrología  
C/ del Alfar, 2,  
28760 Tres Cantos, Madrid

Correo electrónico  
[cem@cem.es](mailto:cem@cem.es)



## ÍNDICE

	Página
1. OBJETO .....	4
2. ALCANCE .....	4
3. DEFINICIONES .....	4
4. GENERALIDADES .....	11
5. DESCRIPCIÓN .....	14
5.1. Equipos y materiales .....	14
5.2. Operaciones previas .....	16
5.3. Proceso de calibración .....	17
5.4. Toma y tratamiento de datos .....	21
6. RESULTADOS .....	24
6.1. Cálculo de incertidumbres .....	24
6.2. Interpretación de resultados .....	37
7. REFERENCIAS .....	38
7.1. Documentos necesarios para realizar la calibración .....	38
7.2. Otras referencias para consulta .....	38
8. ANEXOS .....	39
8.1. Ejemplo numérico de aplicación del procedimiento descrito .....	39



## 1. OBJETO

El presente procedimiento tiene por objeto dar a conocer los métodos y la sistemática necesaria para realizar la calibración de espectrorradiómetros, instrumentos identificados como O-06.04, según la Clasificación de Instrumentos de Metrología Óptica [1].

## 2. ALCANCE

El presente procedimiento es de aplicación a espectrorradiómetros en los que el sistema de detección esté formado tanto por un solo detector como por una matriz o línea de detectores.

El ámbito de aplicación del presente procedimiento se limita a la calibración de espectrorradiómetros que cubran el intervalo espectral comprendido entre 250 y 1000 nm (ultravioleta próximo, visible y parte del infrarrojo cercano); es decir, aquéllos cuyos sistemas de detección estén formados por fotomultiplicadores o fotodiodos de silicio. Para otro tipo de espectrorradiómetros, que contengan sistemas de detección con detectores sensibles en otros intervalos espectrales, como por ejemplo detectores de sulfuro de plomo, aunque sea de aplicación la mayor parte del contenido de este procedimiento, se necesitan una serie de medidas accesorias (linealidad, respuesta en frecuencia, estabilidad a largo plazo, etc.) que no se han incluido en este procedimiento.

## 3. DEFINICIONES

Son de aplicación las definiciones generales de la referencia [3] que se indican a continuación, además de otras específicas para el presente procedimiento.

Ancho de banda (de un monocromador) [2].

Longitud del intervalo definido por las longitudes de onda para las que la respuesta del instrumento es la mitad del valor máximo. Cuando se registra la



medida de una fuente cuyo espectro de emisión es ancho, para una longitud de onda determinada, el valor que se asigna en realidad corresponde a un grupo de longitudes de onda, más o menos ancho, centrado en la longitud de onda de medida. Este parámetro está en relación con el poder de dispersión del sistema y con la anchura de las rendijas de entrada y salida del monocromador.

### Calibración [3] (6.11).

Conjunto de operaciones que establecen, en condiciones especificadas, la relación entre los valores de una magnitud indicados por un instrumento de medida o un sistema de medida, o los valores representados por una medida materializada o por un material de referencia, y los valores correspondientes de esa magnitud realizados por patrones.

NOTAS:

1. El resultado de una calibración permite atribuir los valores correspondientes del mensurando a las indicaciones del instrumento, o bien determinar las correcciones a aplicar en las indicaciones.
2. Una calibración puede también servir para determinar otras propiedades metrológicas tales como los efectos de las magnitudes de influencia.
3. Los resultados de una calibración pueden consignarse en un documento, denominado, a veces, **certificado de calibración** o **informe de calibración**.

### Campo visual [4]

Extensión angular del espacio en el cual un objeto puede ser percibido.

### Desviación estándar experimental [3] (3.8).

Para una serie de  $n$  mediciones de un mismo mensurando, la magnitud  $s$  que caracteriza la dispersión de los resultados, dada por la fórmula:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$



siendo  $x_i$  el resultado de la  $i$ -ésima medición y  $\bar{x}$  la media aritmética de los  $n$  resultados considerados.

NOTAS:

1. Considerando la serie de  $n$  valores como muestra de una distribución,  $\bar{x}$  es un estimador insesgado de la media  $\mu$ , y  $s^2$  es un estimador insesgado de la varianza  $\sigma^2$  de dicha distribución.
2. La expresión  $\frac{s}{\sqrt{n}}$  es una estimación de la desviación estándar de la distribución  $\bar{x}$  y se denomina **desviación estándar experimental de la media**.
3. La desviación estándar experimental de la media en ocasiones se denomina incorrectamente, **error de la media**.

#### Detector (de radiación óptica) [4].

Dispositivo capaz de dar una respuesta cuando la radiación óptica incide sobre él.

NOTA:

Esta definición es muy amplia y en ella caben una gran variedad de elementos. En este procedimiento nos vamos a restringir a aquellos detectores cuya respuesta sea medible físicamente, y más concretamente que la respuesta sea una señal eléctrica (detector fotoeléctrico). Además, y como ya se mencionó en el apartado del alcance, en nuestro caso sólo nos vamos a referir a dos tipos de detectores: fotomultiplicadores y fotodiodos de silicio.

#### Detector fotoeléctrico [5] (845-05-33).

Detector de radiación óptica que utiliza la interacción entre la radiación y la materia resultante de la absorción de fotones y la consecuente liberación de electrones a partir de sus estados de equilibrio, produciendo así una tensión o corriente eléctrica, o una variación de resistencia eléctrica, excluyendo los fenómenos eléctricos producidos por cambios de temperatura



### Factor de corrección [3] (3.16).

Factor numérico por el que se multiplica el resultado sin corregir de una medición para compensar un error sistemático.

NOTA:

Puesto que el error sistemático no puede conocerse perfectamente, la compensación no puede ser completa.

### Fotodiodo [5] (845-05-39).

Detector fotoeléctrico en el que se produce una corriente fotoeléctrica por la absorción de una radiación óptica en las proximidades de una unión p-n entre dos semiconductores, o una unión entre un semiconductor y un metal.

### Fotomultiplicador [5] (845-05-35).

Detector fotoeléctrico formado por un fotocátodo, un ánodo y un dispositivo multiplicador de electrones que utiliza la emisión secundaria de díodos o canales entre el fotocátodo y el ánodo.

### Función rendija [2].

Distribución espectral de la radiación transmitida por un monocromador para la longitud de onda sintonizada. En la mayor parte de los monocromadores suele tener forma triangular.

### Incertidumbre de medida [3] (3.9).

Parámetro asociado al resultado de una medición, que caracteriza la dispersión de los valores que podrían razonablemente ser atribuidos al mensurando.

NOTAS:

- 1 El parámetro puede ser, por ejemplo, una desviación estándar (o un múltiplo de ésta) o la semiamplitud de un intervalo con un nivel de confianza determinado.
- 2 La incertidumbre de medida comprende, en general, varios componentes. Algunos pueden ser evaluados a partir de la distribución estadística de los resultados de



series de mediciones y pueden caracterizarse por sus desviaciones estándares experimentales. Los otros componentes, que también pueden ser caracterizados por desviaciones estándares, se evalúan asumiendo distribuciones de probabilidad, basadas en la experiencia adquirida o en otras informaciones.

- 3 Se entiende que el resultado de la medición es la mejor estimación del valor del mensurando, y que todos los componentes de la incertidumbre, comprendidos los que provienen de efectos sistemáticos, tales como los componentes asociados a las correcciones y a los patrones de referencia, contribuyen a la dispersión.

### Lámpara patrón de irradiancia espectral [1].

Lámpara patrón de transferencia cuya irradiancia espectral es conocida a una distancia e intensidad de corriente determinadas. Para la realización de estos patrones se utilizan generalmente lámparas de incandescencia con filamento de wolframio en atmósfera gaseosa y lámparas de incandescencia con halógenos para el intervalo visible e IR del espectro, y lámparas de deuterio para el intervalo UV del espectro.

#### NOTA:

Con objeto de obtener suficiente potencia a las longitudes de onda más cortas, el rango de distribución de temperaturas que se usa generalmente es de 2700 K a 3100 K.

### Lámpara patrón de radiancia espectral [1].

Lámpara patrón de transferencia cuya radiancia espectral, para un área de filamento y dirección especificada, es conocida a una intensidad de corriente determinada. Para la realización de este tipo de patrones, se utilizan generalmente lámparas de incandescencia de filamento de cinta en atmósfera gaseosa, con una ventana plana de vidrio o cuarzo.

#### NOTA:

Aunque la fuente patrón de radiancia espectral más usada es la que acabamos de describir, en algunos casos es más conveniente usar una superficie con características de reflectancia espectral perfectamente conocidas, irradiada por una lámpara patrón de irradiancia espectral.

### Lámparas patrones de longitud de onda [1].





Lámparas de descarga en gases o en vapores metálicos que presentan unas líneas espectrales bien definidas. El paso de una corriente eléctrica a través de un gas o de un vapor metálico produce radiaciones electromagnéticas, cuyas longitudes de onda dependen del elemento químico en estado gaseoso.

NOTA:

La elección de la lámpara depende de la zona del espectro que interesa calibrar y del adecuado espaciamiento de líneas espectrales en dicha zona.

Luz esparcida (en un monocromador) [2].

Radiación presente a la salida del monocromador en una región de longitudes de onda fuera del paso de banda del monocromador.

Monocromador [2].

Instrumento que se utiliza para obtener radiaciones de longitudes de onda comprendidas dentro de un intervalo muy pequeño, que se designa por la longitud de onda central, y se considera como radiación monocromática.

Matriz o línea de detectores [4].

Conjunto de detectores dispuestos en una determinada configuración física.

Repetibilidad (de los resultados de las mediciones) [3] (3.6).

Grado de concordancia entre resultados de sucesivas mediciones del mismo mensurando, mediciones efectuadas con aplicación de la totalidad de las mismas condiciones de medida.

NOTAS:

1. Estas condiciones se denominan **condiciones de repetibilidad**
2. Las condiciones de repetibilidad comprenden:
  - El mismo procedimiento de medida.



- El mismo observador.
  - El mismo instrumento de medida utilizado en las mismas condiciones.
  - El mismo lugar.
  - Repetición durante un corto período de tiempo.
3. La repetibilidad puede expresarse cuantitativamente por medio de las características de dispersión de los resultados.

### Reproducibilidad (de los resultados de las mediciones) [3] (3.7).

Grado de concordancia entre los resultados de las mediciones del mismo mensurando, mediciones efectuadas bajo diferentes condiciones de medida.

#### NOTAS:

1. Para que una expresión de la reproducibilidad sea válida, es necesario especificar las condiciones que han variado.
2. Las condiciones variables pueden comprender:
  - Principio de medida.
  - Método de medida.
  - Observador.
  - Instrumento de medida.
  - Patrón de referencia.
  - Lugar.
  - Condiciones de utilización.
  - Tiempo.
3. La reproducibilidad puede expresarse cuantitativamente por medio de las características de dispersión de los resultados.
4. Los resultados aquí considerados son habitualmente resultados corregidos.



### Resolución espectral (de un monocromador) [2].

Medida de la capacidad de un instrumento (monocromador), para separar dos líneas espectrales que están muy juntas.

### Señal de oscuridad (de un detector de radiación óptica) [4].

Señal producida por el detector en ausencia de radiación. Habitualmente se le denomina señal de cero.

### Señal luminosa (de un detector de radiación óptica) [4].

Parte de la señal de salida debida exclusivamente a la señal de entrada.

### Trazabilidad [3] (6.10).

Propiedad del resultado de una medición o de un patrón tal que pueda relacionarse con referencias determinadas, generalmente a patrones nacionales o internacionales, por medio de una cadena ininterrumpida de comparaciones teniendo todas las incertidumbres determinadas.

NOTAS:

- 1 A menudo, este concepto se expresa por el adjetivo **trazable**.
- 2 La cadena ininterrumpida de comparación se denomina **cadena de trazabilidad**

## 4. GENERALIDADES

El espectrorradiómetro es un instrumento que sirve para medir la concentración espectral de potencia radiante. En general, se puede usar bien para medir la radiación incidente sobre una superficie, bien para caracterizar la radiación emitida por una fuente. En este caso, las medidas se pueden realizar directamente o comparando la respuesta del instrumento a esa fuente con la dada a una lámpara patrón. Este segundo método se conoce como método de sustitución directa y es equivalente a realizar el proceso de calibración del instrumento en cada ocasión de medida. Está recomendado



en aquéllos casos en los que se quiere obtener medidas con la menor incertidumbre. Cuando se use este método, es conveniente que la fuente patrón y otra fuente tengan distribuciones espectrales parecidas para evitar posibles problemas de linealidad del instrumento.

El sistema de medida debe permitir establecer las condiciones exactas de calibrado del patrón radiométrico: posicionamiento y alimentación eléctrica.

Un espectrorradiómetro consta fundamentalmente de: a) un sistema óptico de entrada, b) un monocromador (sistema dispersivo) para separar las diferentes partes espectrales de la energía que se quiere medir, c) un sistema de detección que recoge la energía radiante y d) procesado de la señal.

Distintas configuraciones en el sistema óptico y/o sistema de detección son las que marcan las diferencias entre los distintos modelos. Si nos fijamos en el sistema de detección las diferencias que encontremos pueden ser de dos tipos: intervalo espectral de medida según el tipo de detector (fotomultiplicador o fotodiodo de silicio) y configuración del detector (un único detector o una matriz o línea de detectores).

Si el sistema de detección consta de un único elemento, el monocromador incorpora un sistema de barrido mecánico, de forma que sobre el detector sólo incide en cada momento un único intervalo de longitudes de onda. En el caso de disponer de una matriz de detectores, las diferentes partes espectrales separadas por el sistema dispersivo inciden cada una sobre un elemento de la matriz, no existiendo por tanto el sistema de barrido mecánico.

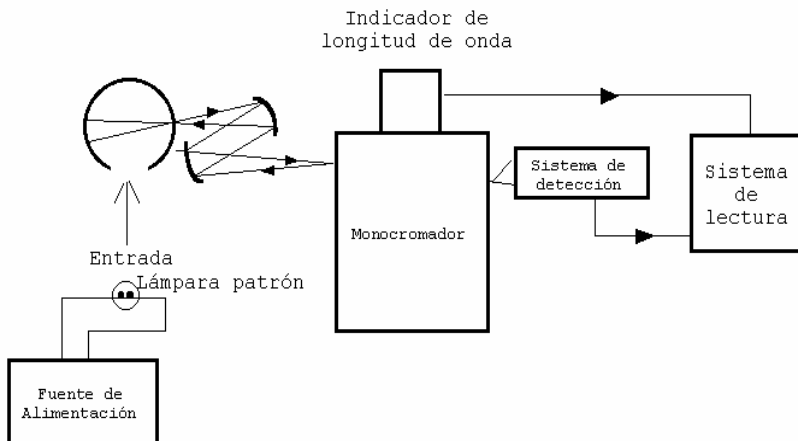
En lo relativo al sistema óptico, las diferentes configuraciones del mismo delimitan que el espectrorradiómetro se utilice para la medida de: irradiancia espectral (1) o radiancia espectral (2).

- 1) En el caso de irradiancia, la cantidad a medir es la potencia por unidad de área recibida en una superficie. Cuando se trata de caracterizar una fuente, que es lo habitual, esta magnitud depende de la distancia entre la fuente y el plano de medida y de la orientación de la misma respecto de dicho plano. Por lo tanto, es esencial definir la distancia desde la fuente al plano de medida con la menor incertidumbre posible, así como la orientación relativa entre los mismos. Hay que medir la radiación que proviene de todos los puntos de la fuente, por ello la configuración habitual del sistema óptico incluye una esfera integradora, que permite asimismo obviar diferencias en cuanto a geometría de las fuentes a comparar.

- 2) Para una medida de radiancia, la cantidad a medir es la potencia por unidad de área y unidad de ángulo sólido emitida por un área definida de la fuente en una dirección dada. En este caso el sistema óptico debe permitir enfocar sobre el área definida o debe incorporar una apertura que cubra el ángulo sólido definido.

La figura 1 muestra una configuración típica de un espectrorradiómetro.

**Figura 1: Configuración típica de un espectrorradiómetro para medida de irradiancia espectral**



Muchos espectrorradiómetros actuales se pueden controlar por software con un ordenador a través de un bus IEEE 488 o RS232. Esta capacidad presenta una serie de ventajas importantes como la facilidad de manejo, y la posibilidad de aplicar técnicas estadísticas o de tratamiento posterior de las mediciones realizadas. Presenta asimismo la ventaja de que se puede almacenar en memoria no volátil nuevas curvas de calibración introducidas con el teclado o mediante bus de comunicación.

Unidades empleadas en este procedimiento (las del sistema internacional de unidades, SI):

- Para la longitud de onda: nanometro, (símbolo: nm).



- Para la irradiancia espectral: Vatio por metro cuadrado, por nanometro, (símbolo:  $Wm^{-2}nm^{-1}$ ).
- Para la radiancia espectral: Vatio por metro cuadrado, por estereorradián y por nanometro, (símbolo:  $W m^{-2} sr^{-1}nm^{-1}$ ).
- Para la tensión eléctrica: voltio, (símbolo: V).
- Para la intensidad eléctrica: amperio, (símbolo: A).

Abreviaturas empleadas en este procedimiento:

- $\lambda$ : longitud de onda.
- $E(\lambda)$ : irradiancia espectral.
- $L(\lambda)$ : radiancia espectral.
- F: factor de calibración de radiancia o irradiancia.
- UV: intervalo ultravioleta del espectro.
- IR: intervalo infrarrojo del espectro.
- VIS: intervalo visible del espectro.

## 5. DESCRIPCIÓN

El procedimiento de calibración de un espectrorradiómetro lleva consigo la calibración de la escala de longitudes de onda y la calibración de la escala de irradiancia o radiancia, según sea la magnitud radiométrica que se desea medir o para la que está específicamente diseñado el instrumento.

### 5.1. Equipos y materiales

- Patrón de longitud de onda, preferiblemente una o varias lámparas espectrales con líneas de emisión repartidas a lo largo de todo el intervalo espectral de interés (250 nm -1000 nm).



- Lámpara patrón de irradiancia espectral, si se desea calibrar la escala de irradiancia. La incertidumbre asociada a este patrón debe ser un orden de magnitud inferior a la incertidumbre que se desea obtener en el calibrado del espectrorradiómetro, siempre que el estado del arte lo permita. Si esto no es posible, sería suficiente con una incertidumbre del mismo orden que la deseada.
- Patrón de radiancia espectral, si se desea calibrar la escala de radiancia. La incertidumbre asociada a este patrón debe ser un orden de magnitud inferior a la incertidumbre que se desea obtener en el calibrado del espectrorradiómetro, siempre que el estado del arte lo permita. Si esto no es posible, sería suficiente con una incertidumbre del mismo orden que la deseada.
- Fuentes de alimentación eléctrica con resolución adecuada para los patrones de radiancia o irradiancia. La alimentación eléctrica de estos patrones se realiza habitualmente a corriente continua con control de intensidad.
- Voltímetro para controlar la caída de tensión en los bornes del patrón de irradiancia o radiancia. La incertidumbre de medida debe ser  $\leq 0,01\%$ .
- Barra calibrada para la medida de la distancia entre patrón radiométrico y espectrorradiómetro, si se desea calibrar en irradiancia. La incertidumbre debe ser  $\leq 0,1$  mm.
- Sistemas mecánicos de posicionamiento, con cinco grados de libertad, para establecer la orientación del patrón radiométrico con respecto al espectrorradiómetro de acuerdo a lo especificado en el certificado de calibración del patrón.
- Dispositivo para reproducir la posición del plano de referencia de la lámpara patrón de irradiancia.
- Puntero láser para materializar el eje óptico y facilitar así la alineación del espectrorradiómetro respecto al patrón radiométrico.
- Cuaderno para apuntar las horas de encendido de los patrones radiométricos.



- Productos de limpieza para las lámparas, que no sean absorbentes de radiación.
- Guantes para el manejo de las lámparas patrón.

## 5.2. Operaciones previas

- a) Se comprobará que el espectrorradiómetro esté identificado antes de iniciar la calibración. El manual de uso del patrón radiométrico indica el tiempo necesario para alcanzar esta estabilización, pero si no es así, se debe esperar al menos 10 minutos desde el encendido. El manual de uso del espectrorradiómetro también debe indicar el tiempo de estabilización, pero si tampoco es así, se recomienda esperar 30 minutos desde el encendido. No es necesario que con antelación al inicio de la calibración, la instrumentación esté un tiempo en el laboratorio.
- b) Las lámparas patrones no deben tocarse nunca, ni en frío ni en caliente, con los dedos desnudos. Asimismo se verificará que el bulbo de las lámparas patrones se encuentre limpio. Si no es así debe limpiarse con productos que no sean absorbentes de radiación (alcohol metílico o acetona de pureza espectroscópica). Después de varias horas de funcionamiento, pueden aparecer pequeñas cristalizaciones blancas, de menos de 1mm de diámetro, en el bulbo de las lámparas,. La experiencia ha demostrado que no afectan desde un punto de vista metrológico. Únicamente hay que cuidar que su número, en la dirección de emisión, no sea superior a 2 ó 3.
- c) La calibración se ha de realizar en un entorno tal que sólo llegue al espectrorradiómetro luz emitida directamente por el patrón, evitándose las reflexiones en las paredes y otras fuentes de luz. En este sentido es recomendable que el laboratorio tenga paredes pintadas de negro o que las paredes estén muy alejadas tanto del espectrorradiómetro como del patrón radiométrico.
- d) El elemento detector de un espectrorradiómetro puede ser sensible a la temperatura. La mayor parte de los instrumentos están estabilizados térmicamente a temperatura distinta a la del ambiente,





pero en cualquier caso se debe especificar la temperatura ambiente a la que se ha realizado la calibración.

- e) La calibración se ha de realizar en condiciones de laboratorio, con control de temperatura ambiente entre 21 y 25 °C.
- f) En los espectrorradiómetros para la medida de radiancia, se comprobará la especificación del fabricante en relación con las fuentes de luz que están fuera del campo visual del instrumento. Para ello se desplazará el patrón radiométrico, perpendicularmente al eje óptico, hasta que se vea fuera del campo del instrumento. La lectura debe ser menor o igual que la especificada en el manual del instrumento.
- g) Se anotará la hora de encendido y apagado de la lámpara patrón y se registrará el tiempo total acumulado de encendido en el cuaderno o registro correspondiente.

### 5.3. Proceso de calibración

El proceso de calibración de un espectrorradiómetro consta de dos partes: calibración de la escala de longitud de onda y calibración de la escala de irradiancia o radiancia o ambas.

#### 5.3.1. Calibración en longitud de onda

Se ilumina la apertura de entrada del espectrorradiómetro con una lámpara espectral, procurando que toda la apertura de entrada del instrumento quede iluminada, en el caso de medida de irradiancia, o que todo el campo de visión quede cubierto, en el caso de medida de radiancia.

Si el espectrorradiómetro es de barrido (un único elemento detector), se realizarán tres barridos espectrales. No es necesario barrer todo el intervalo de longitudes de onda del espectrorradiómetro, sino que basta con barrer en intervalos centrados en las longitudes de onda de calibración del patrón y con una longitud de dos veces el ancho de banda espectral. Si no se encontrara un máximo en este intervalo, se repetiría el barrido doblando la longitud del intervalo y tomando nuevamente



la longitud de onda de calibración como punto central del intervalo. Este proceso se ha de repetir tantas veces como sea necesario hasta que el máximo de señal del instrumento se encuentre dentro del intervalo barrido. Como mínimo el instrumento se debe calibrar en tres longitudes de onda, de valores próximos al mínimo, máximo y centro del intervalo espectral de medida del instrumento.

Si el espectrorradiómetro no es de barrido (matriz o línea de detectores) se realizarán tres procesos de medida.

Si el instrumento tiene la posibilidad de cambiar el ancho de banda de análisis espectral, los procesos de medida se llevarán a cabo en dos etapas: una con el ancho de banda más pequeño que se pueda seleccionar en el instrumento, y otra con el ancho de banda habitual de medida. Si el instrumento se va a usar con distintos anchos de banda hay que calibrarlo en longitud de onda en todos ellos, al menos la primera vez que se lleva a cabo este proceso. Si no se tiene constancia de que el aparato haya sufrido daño o deterioro mecánico, no es necesario repetir el proceso completo en cada calibración, basta con realizarlo al ancho de banda más estrecho.

Si el espectrorradiómetro es para medida de radiancia espectral, se realizarán los tres procesos de medida para cada uno de los campos de observación, al menos la primera vez que se lleva a cabo este proceso, y si es que el instrumento tiene la posibilidad de cambiar este parámetro. De nuevo, si no se tiene constancia de que el aparato haya sufrido daño o deterioro mecánico, no es necesario repetir el proceso completo en cada calibración, basta con realizarlo para el campo más usado.

### 5.3.2. Calibración de irradiancia

Se sitúa el patrón de irradiancia espectral frente a la apertura de entrada del espectrorradiómetro, con la orientación relativa y a la distancia de la apertura de entrada que se indica en el certificado de calibración del patrón. En cualquier caso, el eje óptico debe pasar por el centro de la lámpara patrón de irradiancia y por el centro de la apertura de entrada del espectrorradiómetro. La materialización del eje óptico mediante un puntero láser, es una



buena práctica experimental que ayuda a minimizar los errores de alineamiento.

Es útil tener un dispositivo que reproduzca la posición del plano de referencia de la lámpara patrón de irradiancia, que suele ser el del filamento, de manera que se pueda fijar la distancia a la apertura de entrada del espectrorradiómetro utilizando este dispositivo.

La distancia de calibración entre el patrón de irradiancia espectral y el espectrorradiómetro viene indicada en el certificado de calibración del patrón y suele ser 50 cm para el intervalo visible e infrarrojo (lámparas de incandescencia) y 30 cm para el intervalo UV (lámparas de deuterio).

La alimentación eléctrica del patrón se debe mantener en los valores indicados en el certificado de calibración, medidos en los bornes del patrón.

Se llevarán a cabo tres procesos de medida. Si la desviación estándar experimental de las mismas no es, al menos, un orden de magnitud inferior a la incertidumbre del patrón, se irá aumentando el número de medidas hasta conseguir esta condición, o hasta alcanzar el número de 10 procesos, en el caso en que esto no sea posible.

En los espectrorradiómetros de barrido con un único elemento detector se realizará una lectura de cero, proceso de medida cuando no entra luz en el instrumento, que se restará a todas las señales. Algunos instrumentos realizan esta operación automáticamente, en cuyo caso no hay que realizarla en este punto.

En los espectrorradiómetros de matriz de detectores no hay que hacer esta medida de cero. El instrumento evalúa esta señal y la resta automáticamente.

### 5.3.3. Calibración de radiancia espectral

Se sitúa el patrón de radiancia espectral frente a la apertura de entrada del espectrorradiómetro, con la orientación relativa



respecto de la apertura de entrada que se indica en el certificado de calibración del patrón. En cualquier caso, el eje óptico debe pasar por el centro de la lámpara patrón de irradiancia y por el centro de la apertura de entrada del espectrorradiómetro. La materialización del eje óptico mediante un puntero láser, es una buena práctica experimental que ayuda a minimizar los errores de alineamiento.

El espectrorradiómetro se debe enfocar de forma que se forme la imagen de la superficie de referencia del patrón sobre el elemento o elementos detectores. Si el espectrorradiómetro no tiene capacidad de enfoque, se debe consultar el manual del mismo para saber si existe alguna restricción sobre distancia entre fuente de radiación e instrumento. En ese caso, el patrón se deberá situar en el intervalo de distancia recomendado.

El campo visual del espectrorradiómetro deberá estar lleno de luz y se debe comprobar que la iluminación de la apertura de entrada sea uniforme.

La alimentación eléctrica del patrón se debe mantener en los valores indicados en el certificado de calibración medidos en los bornes del patrón.

Se llevarán a cabo tres procesos de medida. Si la desviación estándar experimental de las mismas no es, al menos, un orden de magnitud inferior a la incertidumbre del patrón, se irá aumentando el número de medidas hasta conseguir esta condición, o hasta alcanzar el número de 10 procesos, en el caso en que esto no sea posible.

En los espectrorradiómetros de barrido con un único elemento detector se realizará una lectura de cero, proceso de medida cuando no entra luz en el instrumento, que se restará a todas las señales. Algunos instrumentos realizan esta operación automáticamente, en cuyo caso no hay que realizarla en este punto.

En los espectrorradiómetros de matriz de detectores no hay que hacer esta medida de cero. El instrumento evalúa esta señal y la resta automáticamente.



## 5.4. Toma y tratamiento de datos

### 5.4.1. Calibración de longitud de onda

En los espectrorradiómetros de barrido se registrará la señal de oscuridad y la respuesta del instrumento a cada longitud de onda, separadas entre sí una distancia igual a la resolución espectral del espectrorradiómetro. Estos valores, junto con su correspondiente longitud de onda, se guardarán en una tabla, en el caso de adquisición manual, o en un archivo en el caso de adquisición automática mediante ordenador. Es suficiente conservar los valores de señal relativos al máximo de cada intervalo.

En el caso de espectrorradiómetros de matriz de detectores, se registrará la señal de cada elemento y los valores se conservarán en un archivo junto a su correspondiente longitud de onda.

Las longitudes de onda para las que se obtienen máximos de señal se compararán con las longitudes de onda del patrón de calibración, calculando la diferencia entre ellas. Esta diferencia es la corrección a aplicar a la escala de longitudes de onda. En general se acepta el criterio de que si la diferencia media es menor que la incertidumbre en longitud de onda del instrumento (para un nivel de cobertura  $k=2$ ), no es necesario aplicar la corrección.

En el caso de espectrorradiómetros de barrido, se puede determinar también el ancho de banda espectral como la longitud del intervalo definido por las longitudes de onda para las que la respuesta del instrumento es la mitad del valor máximo. La inmensa mayoría de estos instrumentos tienen funciones de rendija de forma triangular, por lo que se puede ajustar una recta a los valores de respuesta espectrales a cada lado del máximo y conocer con mayor exactitud las longitudes de onda a las que la respuesta es la mitad del valor máximo.

### 5.4.2. Calibración de irradiancia



En los espectrorradiómetros de barrido se registrará la respuesta del instrumento a cada una de las longitudes de onda para las que el patrón radiométrico está calibrado y la señal de oscuridad. Las medidas se realizarán con un ancho de banda de 1 nm, a no ser que exista una razón para usar otro. Este proceso se realizará tres veces y los valores medios, sus desviaciones estándares, sus correspondientes longitudes de onda y el número de medidas realizadas, se guardarán en una tabla, en el caso de adquisición manual, o en un archivo en el caso de adquisición automática mediante ordenador. Si la desviación estándar no es un orden de magnitud inferior a la incertidumbre del patrón, se aumentará el número de medidas hasta satisfacer esta condición, o hasta alcanzar el número de 10 procesos, en el caso en que esto no sea posible.

En el caso de espectrorradiómetros de matriz de detectores, se registrará la señal de cada elemento. El proceso se repetirá al menos tres veces y el valor medio, junto a la desviación estándar, su correspondiente longitud de onda y el número de procesos de medida realizados se conservarán en un archivo. De nuevo, si la desviación estándar de las lecturas no es un orden de magnitud inferior a la incertidumbre del patrón, se aumentará el número de medidas hasta satisfacer esta condición, o hasta alcanzar el número de 10 procesos, en el caso en que esto no sea posible.

Para cada longitud de onda de calibración del patrón, se calculará el cociente entre el valor certificado de irradiancia espectral del patrón y el valor medio medido por el espectrorradiómetro, una vez sustraído el valor de la señal de oscuridad. Este factor será el factor de calibración del instrumento. Si el factor depende de la longitud de onda, se interpolará su valor para todas aquellas longitudes de onda no medidas. Habitualmente es suficiente con utilizar una función de interpolación polinómica de grado dos o tres.

#### 5.4.3. Calibración de radiancia

En los espectrorradiómetros de barrido se registrará la respuesta del instrumento a cada una de las longitudes de onda para las que el patrón radiométrico está calibrado, y la señal de



oscuridad. Las medidas se realizarán con un ancho de banda de 1 nm, a no ser que exista una razón para usar otro. Este proceso se realizará tres veces y los valores medios, sus desviaciones estándares, sus correspondientes longitudes de onda y el número de medidas realizadas se guardarán en una tabla, en el caso de adquisición manual, o en un archivo en el caso de adquisición automática mediante ordenador. Si la desviación estándar no es un orden de magnitud inferior a la incertidumbre del patrón, se aumentará el número de medidas hasta satisfacer esta condición, o hasta alcanzar el número de 10 procesos, en el caso en que esto no sea posible.

En el caso de espectrorradiómetros de matriz de detectores, se registrará la señal de cada elemento. El proceso se repetirá al menos tres veces y el valor medio, junto a la desviación estándar, su correspondiente longitud de onda y el número de procesos de medida realizados se conservarán en un archivo. De nuevo, si la desviación estándar de las lecturas no es un orden de magnitud inferior a la incertidumbre del patrón, se aumentará el número de medidas hasta satisfacer esta condición, o hasta alcanzar el número de 10 procesos, en el caso en que esto no sea posible.

Para cada longitud de onda de calibración del patrón se calculará el cociente entre el valor certificado de radiancia espectral del patrón y el valor medio medido por el espectrorradiómetro. Este factor será el factor de calibración del instrumento. Si el factor depende de la longitud de onda, se interpolará su valor para todas aquellas longitudes de onda no medidas. Habitualmente es suficiente con utilizar una función de interpolación polinómica de grado dos o tres.

## 6. RESULTADOS

### 6.1. Cálculo de Incertidumbres

Para la estimación y cálculo de las incertidumbres se seguirá lo establecido en la Guía ISO, en la Guía CEM o en la Guía EA-4/02 (referencias 8, 9 y 10).



### 6.1.1. Calibración en longitud de onda

En primer lugar se determinará la expresión de la magnitud de salida en función de las distintas magnitudes de entrada.

Como se ha especificado en este procedimiento, en este caso la corrección, para cada longitud de onda, viene dada por la diferencia entre la longitud de onda para la que se obtiene una señal máxima en el espectrorradiómetro a calibrar, y la longitud de onda del patrón de calibración, es decir:

$$Cr = \lambda_m + \delta\lambda_{mres} - \lambda_p$$

Donde:

$\lambda_m$  es el valor medio de la longitud de onda en que el espectrorradiómetro da el valor máximo.

$\delta\lambda_{mres}$  es la corrección debida a la resolución en longitud de onda del instrumento.

$\lambda_p$  es el valor de la longitud de onda del patrón.

Aplicando la ley de propagación de incertidumbres, considerando que todas las magnitudes de entrada son independientes, la incertidumbre típica asociada será:

$$u^2(Cr) = c_{\lambda_m}^2 u^2(\lambda_m) + c_{\lambda_{mres}}^2 u^2(\delta\lambda_{mres}) + c_{\lambda_p}^2 u^2(\lambda_p)$$

donde los coeficientes  $c_i$  son los coeficientes de sensibilidad asociados a la estimación de entrada  $x_i$ , es decir, la derivada parcial:

$$c_{\lambda_m} = \frac{\partial Cr}{\partial \lambda_m} = 1 \quad ; \quad c_{\lambda_p} = \frac{\partial Cr}{\partial \lambda_p} = -1; \quad c_{\lambda_{mres}} = \frac{\partial Cr}{\partial \delta\lambda_{mres}} = 1$$

y en consecuencia:





$$u^2(Cr) = u^2(\lambda_m) + u^2(\delta\lambda_{mres}) + u^2(\lambda_p)$$

Dada la máxima variación de temperatura permitida en este procedimiento (2 °C, en el margen de 21 a 25 °C), y la estabilidad mecánica de los sistemas de barrido; contribuciones debidas a otras magnitudes de influencia, como el cambio de temperatura, se consideran despreciables.

### a. Asignación de las componentes de la incertidumbre

#### a1. Incertidumbre debida a la falta de repetibilidad en la longitud de onda ( $\lambda_m$ ).

Se tomarán tres medidas en las mismas condiciones de medida. Se calcularán los estimadores estadísticos que caracterizan la dispersión de los resultados obtenidos (ver capítulo 3 de definiciones). En particular se calculará la media aritmética de los valores de  $\lambda_m$ , la desviación estándar experimental  $s(\lambda_m)$  y la desviación estándar experimental de la media, que coincide con la incertidumbre típica.

Desviación estándar experimental de la media =  $u(\lambda_m) = \frac{s(\lambda_m)}{\sqrt{n}}$

#### a2. Resolución del espectrorradiómetro a calibrar ( $\delta\lambda_{mres}$ )

Se considera el máximo error posible que se puede cometer debido a la resolución del espectrorradiómetro como  $\pm 0,5$  veces el último dígito (Res = 0,5 dígitos). La incertidumbre típica se halla suponiendo una distribución rectangular y dividiendo por tanto por  $\sqrt{3}$ .

#### a3. Incertidumbre debida a la calibración del patrón ( $\lambda_p$ )

En general esta incertidumbre es siempre la especificada en el certificado de calibración, dividiendo por el valor del



factor de cobertura indicado en el mismo. Sin embargo en el caso que nos ocupa, las lámparas patrón de longitud de onda no necesitan ser certificadas, ya que la longitud de onda de emisión viene asociada a un fenómeno físico de excitaciones electrónicas entre estados atómicos. La incertidumbre con que se conoce las diferencias de energía entre esos estados es despreciable en comparación con los otros términos de incertidumbre considerados en este proceso de calibración.

## b. Cálculo de la incertidumbre expandida

La incertidumbre expandida de medida,  $U$ , se calcula multiplicando la incertidumbre típica  $u(Cr)$  de la estimación de salida por un factor de cobertura  $k$ :

$$U = k u(Cr)$$

Si se asume una distribución normal para el mensurado y la incertidumbre típica asociada a la estimación de salida tiene la suficiente fiabilidad, se utiliza un factor de cobertura  $k=2$ ; teniéndose así una probabilidad de cobertura de, aproximadamente, un 95%.

El criterio de fiabilidad no se cumple si alguna de las contribuciones a la incertidumbre se obtiene de una evaluación tipo A basada en menos de 10 observaciones repetidas, como es este caso en que  $n=3$ .

En este caso se debe calcular el  $n^0$  efectivo de grados de libertad utilizando la fórmula de Welch-Satterthwaite (Anexo E de [9]):

$$v_{ef} = \frac{u^4(y)}{\sum_{i=1}^N \frac{u_i^4(y)}{v_i}}$$



con  $\nu = n - 1$  para las incertidumbres obtenidas mediante una evaluación tipo A. Es más problemático determinar los grados de libertad de una incertidumbre obtenida de una evaluación tipo B. En la práctica se puede considerar que  $\nu_i \rightarrow \infty$ .

El factor de cobertura se obtiene entonces de la tabla de valores siguiente:

$\nu_{ef}$	1	2	3	4	5	6	7	8	10	20	50	$\infty$
$k$	13,97	4,53	3,31	2,87	2,65	2,52	2,43	2,37	2,28	2,13	2,05	2,00

Esta tabla de valores se basa en una distribución de t de Student evaluada para una probabilidad de cobertura del 95,45%. Si  $\nu_{ef}$  no es  $n^0$  entero, deberá truncarse al siguiente  $n^0$  entero más pequeño.

A partir de las contribuciones consideradas, puede construirse la siguiente tabla resumen.

Magnitud de entrada $X_i$	Mejor estimación de la magnitud de entrada, $x_i$	Incertidumbre típica	Distribución de probabilidad	Coefficiente de sensibilidad	Contribución a la incertidumbre típica
$\lambda_m$	Media de los valores de $\lambda_{ms}$	$s(\lambda_m)/\sqrt{n}$	normal	1	$s(\lambda_m)/\sqrt{n}$
$\delta\lambda_{mres}$	0	$res/\sqrt{3}$	Rectangular	1	$res/\sqrt{3}$
$\lambda_p$	En general, valor certificado	-	-	-1	-
Cr		-	-	-	$\frac{u(Cr)=}{\sqrt{\sum u_i^2(y)}}$

<b>Incertidumbre expandida (U)</b>		<b><math>U = k u</math></b>
------------------------------------	--	-----------------------------



**Tabla I: Contribuciones a la incertidumbre combinada en la calibración en longitud de onda de un espectrorradiómetro**

### 6.1.2. Calibración en Irradiancia o radiancia

Dada la similitud de los procesos de calibración en las dos magnitudes, nos vamos a limitar a exponer el caso del cálculo de incertidumbres en la calibración de irradiancia. En aquellos casos en que haya particularidades para la radiancia, se incluyen estos. En primer lugar como siempre, se determina la expresión de la magnitud de salida en función de las distintas magnitudes de entrada.

$$F = \frac{E_p + \delta E_p + \delta E_{pi} + \delta E_{pd} + \delta E_{po}}{E_m + \delta E_{m\lambda} + \delta E_{mres}}$$

Donde

$E_p$  es el valor de irradiancia espectral del patrón,  $\delta E_p$ : es el valor de la deriva del patrón desde su última calibración;  $\delta E_{pi}$  es la corrección debida a la incertidumbre en el establecimiento de la intensidad de corriente eléctrica aplicada a la lámpara patrón;  $\delta E_{pd}$  es la corrección debida a la incertidumbre en la medida de la distancia;  $\delta E_{po}$  es la corrección debida al posicionamiento de la lámpara (orientación);  $E_m$  es el valor medio medido por el espectrorradiómetro, una vez restada la señal de cero;  $\delta E_{m\lambda}$  es la corrección en la irradiancia medida, debida a la incertidumbre en longitud de onda del espectrorradiómetro y  $\delta E_{mres}$  es la corrección debida a la resolución del espectrorradiómetro en la medida de irradiancia correspondiente.

Aplicando la ley de propagación de incertidumbres, considerando que todas las magnitudes de entrada son independientes, la incertidumbre típica asociada al factor de calibrado será entonces:



$$u^2(F) = c_p^2 u^2(E_p) + c_{\delta E_p}^2 u^2(E_p) + c_{\delta E_{pi}}^2 u^2(\delta E_{pi}) + c_{\delta E_{pd}}^2 u^2(\delta E_{pd}) + c_{\delta E_{po}}^2 u^2(\delta E_{po}) + c_{E_m}^2 u^2(E_m) + c_{\delta E_{m\lambda}}^2 u^2(E_{m\lambda}) + c_{\delta E_{mres}}^2 u^2(\delta E_{mres})$$

donde de nuevo los coeficientes  $c_i$  son los coeficientes de sensibilidad asociados a la estimación de entrada  $x_i$ , es decir, la derivada parcial:

$$c_p = \frac{\partial F}{\partial E_p} = \frac{1}{E_m + \delta E_{m\lambda} + \delta E_{mres}}$$

$$c_{\delta E_{pi}} = \frac{\partial F}{\partial \delta E_{pi}} = \frac{1}{E_m + \delta E_{m\lambda} + \delta E_{mres}}$$

$$c_{\delta E_{po}} = \frac{\partial F}{\partial \delta E_{po}} = \frac{1}{E_m + \delta E_{m\lambda} + \delta E_{mres}}$$

$$c_{\delta E_{pd}} = \frac{\partial F}{\partial \delta E_{pd}} = \frac{1}{E_m + \delta E_{m\lambda} + \delta E_{mres}}$$

$$c_{\delta E_p} = \frac{\partial F}{\partial \delta E_p} = \frac{1}{E_m + \delta E_{m\lambda} + \delta E_{mres}}$$

$$c_{E_m} = \frac{\partial F}{\partial E_m} = \frac{-(E_p + \delta E_p + \delta E_{pi} + \delta E_{pd} + \delta E_{po})}{(E_m + \delta E_{m\lambda} + \delta E_{mres})^2}$$

$$c_{\delta E_{m\lambda}} = \frac{\partial F}{\partial \delta E_{m\lambda}} = \frac{-(E_p + \delta E_p + \delta E_{pi} + \delta E_{pd} + \delta E_{po})}{(E_m + \delta E_{m\lambda} + \delta E_{mres})^2}$$

$$c_{\delta E_{mres}} = \frac{\partial F}{\partial \delta E_{mres}} = \frac{-(E_p + \delta E_p + \delta E_{pi} + \delta E_{pd} + \delta E_{po})}{(E_m + \delta E_{m\lambda} + \delta E_{mres})^2}$$

## a. Asignación de las componentes de incertidumbre

### a1. Incertidumbre debida a la calibración del patrón ( $E_p$ )

La incertidumbre de calibración de la fuente patrón será la reflejada en el correspondiente certificado de calibración para la longitud de onda considerada. En los



certificados se indican incertidumbres expandidas para un determinado factor de cobertura (en general  $k=2$ ). Por lo tanto la incertidumbre típica será:

$$u(E_p) = U_{certif} / k_{certif}$$

En el caso en que alguna de las longitudes de onda en las que se realiza la calibración no coincida con un valor certificado del patrón, se incluirá como componente de incertidumbre la mayor incertidumbre de calibración reportada de entre las longitudes de onda más próximas a la establecida.

a2. Incertidumbre asociada a la deriva del patrón ( $\delta E_p$ )

En general es difícil conocer la componente de incertidumbre asociada a este factor. Como mucho en algunos casos, en el certificado de calibración se indica un valor de deriva máxima (en unidades relativas) por tiempo de encendido. En este caso la incertidumbre típica será  $u(\delta E_p) = u_{cert} / k_{cert}$ .

a3. Incertidumbre debida a la incertidumbre en el establecimiento de la intensidad de corriente ( $\delta E_{pi}$ )

La componente de incertidumbre asociada a este factor se puede obtener registrando el cambio que se produce en la irradiancia espectral de una lámpara debida a un cambio en la corriente suministrada a la lámpara. Este hecho ha sido ampliamente estudiado en multitud de laboratorios habiendo establecido que para una longitud de onda de 650 nm un cambio en 1mA en la intensidad de corriente, se corresponde con una variación de  $\pm 0,02\%$  en la irradiancia espectral.

Para calcular la incertidumbre a otras longitudes de onda, se puede usar la siguiente expresión:



$$\frac{\Delta E_{\lambda}}{\Delta i} = \left( \frac{650}{\lambda} \times 0.02 \right) \% \text{ por mA, e introduciendo } \lambda \text{ en nanometros.}$$

NOTA:

Para minimizar esta contribución a la incertidumbre final, se recomienda usar fuentes de alimentación con control en intensidad de corriente y, si es posible, usar una resistencia patrón para comprobar mejor su valor.

a4. Incertidumbre debida a la incertidumbre en el posicionamiento de la lámpara (orientación) ( $\delta E_{po}$ )

Como se ha mencionado en el apartado correspondiente a equipos y materiales, es necesario disponer tanto de sistemas mecánicos de posicionamiento como de un puntero láser. Ambos sistemas permiten orientar la lámpara patrón con respecto al espectrorradiómetro, de acuerdo con lo especificado en el certificado de calibración, y así minimizar los posibles errores por alineamiento hasta hacerlos despreciables. No obstante es posible realizar un estudio detallado de su contribución, registrando el cambio de señal que se obtiene por variaciones en traslación (en las dos direcciones perpendiculares al eje óptico,  $\pm 1\text{mm}$ ) y orientación ( $\pm 1^\circ$ ) de la lámpara. Estos cambios suelen ser más significativos cuando se usan lámparas patrones de radiancia que cuando se usan lámparas patrones de irradiancia, puesto que éstas suelen presentar simetría de revolución.

a5. Incertidumbre debida a la incertidumbre en la medida de la distancia ( $\delta E_{pd}$ )

La componente de incertidumbre asociada a este factor ha sido asimismo ampliamente estudiada en los laboratorios de calibración, habiendo establecido (a partir de la conocida ley del inverso del cuadrado de la



distancia) que esta componente viene dada por la ecuación:

$$u(\delta E_{po}) = 2 E_p / r u(r)$$

siendo  $u(r)$  la incertidumbre asociada a los sistemas de posicionamiento y a la barra calibrada y  $r$  la distancia de medida: 50 cm en el caso de las lámparas de irradiancia espectral vis-IR y 30 cm en el caso de las de UV.

En el caso de lámparas patrones de radiancia, la medida de la distancia no es crítica, siempre y cuando la apertura del instrumento quede llena. Sin embargo, es importante que el campo visual del instrumento sea lo más parecido posible al que aparece en el certificado de calibración del patrón. Si esto no es así, se deberá estimar la incertidumbre debida al cambio de ángulo sólido.

a6. Incertidumbre debida a la falta de repetibilidad de las medidas ( $E_m$ )

Se calculará la media aritmética de los valores, la desviación estándar experimental y la desviación estándar experimental de la media:

$$u(E_m) = \left( s(E_m) / \sqrt{n} \right)$$

NOTA:

La incertidumbre del sistema de lectura usado para la medida de la señal del detector del espectrorradiómetro, es mucho más pequeña que el ruido de la señal luminosa que produce la desviación estándar experimental de la media, por esa razón esa contribución se considera despreciable y no es evaluada.

a7. Incertidumbre debida a la resolución del espectrorradiómetro en la medida de irradiancia ( $\delta E_{mres}$ )





Se considera el máximo error posible que se puede cometer debido a la resolución del espectrorradiómetro como  $\pm 0,5$  veces el último dígito ( $Res = 0,5$  dígitos). La incertidumbre típica se halla suponiendo una distribución rectangular y dividiendo por tanto por  $\sqrt{3}$ .

a8. Incertidumbre debida a la incertidumbre en longitud de onda del espectrorradiómetro. ( $\delta E_{m\lambda}$ )

La incertidumbre en longitud de onda del espectrorradiómetro, da lugar a una incertidumbre en la señal medida de la lámpara, que se calcula como:

$$u(\delta E_{m\lambda}) = \frac{\partial E_m}{\partial \lambda} u(\lambda)$$

donde  $u(\lambda)$  es la incertidumbre en longitud de onda obtenida en el apartado correspondiente a dicho calibrado. Para calcular el valor de la derivada parcial a cada longitud de onda, se ajusta uno o varios polinomios a las medidas de irradiancia obtenidas con el espectrorradiómetro. El polinomio ajustado se deriva respecto a  $\lambda$  y se calcula el valor de la primera derivada en las  $\lambda$  en que se ha medido la irradiancia.

NOTA:

Para determinar estas componentes de incertidumbre, es necesario realizar lecturas espectrales en todo el rango, a intervalos suficientemente pequeños como para evitar errores notables en la interpolación. En el caso de lámparas de incandescencia, es suficiente leer cada 25 nm en UV y Vis hasta 450 nm y cada 50 nm para longitudes de onda más largas.

**b. Cálculo de la Incertidumbre expandida** (con factor de cobertura  $k=2$ )



La incertidumbre expandida de medida  $U$  se calcula multiplicando la incertidumbre típica  $u(F)$  de la estimación de salida, por un factor de cobertura  $k$ :

$$U = k u(F)$$

Si se asume una distribución normal para el mensurando y la incertidumbre típica asociada a la estimación de salida tiene la suficiente fiabilidad, se utiliza un factor de cobertura  $k=2$ ; teniéndose así una probabilidad de cobertura de, aproximadamente, un 95%.

El criterio de fiabilidad no se cumple si alguna de las contribuciones a la incertidumbre se obtiene de una evaluación tipo A basada en menos de 10 observaciones repetidas, como es este caso en que  $n=3$ .

En este caso se debe calcular el  $n^{\circ}$  efectivo de grados de libertad utilizando la fórmula de Welch-Satterthwaite (Anexo E de [9]):

$$v_{ef} = \frac{u^4(y)}{\sum_{i=1}^N \frac{u_i^4(y)}{v_i}}$$

con  $v = n - 1$  para las incertidumbres obtenidas mediante una evaluación tipo A. Es más problemático determinar los grados de libertad de una incertidumbre obtenida de una evaluación tipo B. En la práctica se puede considerar que  $v_i \rightarrow \infty$ .

El factor de cobertura se obtiene entonces de la tabla de valores siguiente:

$v_{ef}$	1	2	3	4	5	6	7	8	10	20	50	$\infty$
$k$	13,97	4,53	3,31	2,87	2,65	2,52	2,43	2,37	2,28	2,13	2,05	2,00

Esta tabla de valores se basa en una distribución de t de Student evaluada para una probabilidad de cobertura del



95,45%. Si  $v_{ef}$  no es  $n^{\circ}$  entero, deberá truncarse al siguiente  $n^{\circ}$  entero más pequeño.

A partir de las contribuciones consideradas puede construirse la siguiente tabla resumen:



Magnitud de entrada $X_i$	Mejor estimación de la magnitud de entrada, $x_i$	Incertidumbre típica	Distribución de probabilidad	Coefficiente de sensibilidad	Contribución a la incertidumbre típica
$E_p$	Valor certificado	$U_{cert}/k_{cert}$	normal	$c_p$	$c_p \times (U_{E_p} / k)$
$\delta E_p$	Valor certificado	$U_{cert}/k_{cert}$	normal	$c_{\delta E_p}$	$c_{\delta E_p} \times (U_{\delta E_p} / k)$
$E_m$	Media de los valores de $E_m$	$s(E_m)/\sqrt{n}$	normal	$c_{E_m}$	$c_{E_m} \times s(E_m)/\sqrt{n}$
$\delta E_{pl}$	0	$u(I) \left( \frac{650}{\lambda} \times 0.0002 \right)$ $u(I)$ en mA y $\lambda$ en nm	normal	$c_{\delta E_{pl}}$	$c_{\delta E_{pl}} \times u(I) \left( \frac{650}{\lambda} \times 0.0002 \right)$
$\delta E_{po}$	0	Depende de sistema de posicionamiento	-----	$c_{\delta E_{po}}$	
$\delta E_{pd}$	0	$2 E_p / r \times u(r)$	-----	$c_{\delta E_{pd}}$	$c_{\delta E_{pd}} \times 2 E_p / r \times u(r)$
$\delta E_{mres}$	0	$res / \sqrt{3}$	rectangular	$c_{\delta E_{mres}}$	$c_{\delta E_{mres}} \times res / \sqrt{3}$
$\delta E_{m\lambda}$	0	$\partial E_m / \partial \lambda \times u(\lambda)$	normal	$c_{\delta E_{m\lambda}}$	$c_{\delta E_{m\lambda}} \times \partial E_m / \partial \lambda \times u(\lambda)$
F	-	-	-	-	$u = \sqrt{\sum u_i^2(y)}$

Incertidumbre expandida (U)		$U = k u$
-----------------------------	--	-----------

**Tabla II: Contribuciones a la incertidumbre combinada en la calibración en irradiancia de un espectrorradiómetro**



## 6.2. Interpretación de resultados

Para cada longitud de onda, tanto en el caso de la calibración en longitud de onda, como en la calibración en irradiancia o radiancia, se obtiene una tabla de desviaciones a los valores convencionalmente verdaderos proporcionados por los patrones utilizados.

Cada desviación llevará asociada una incertidumbre de calibración, obtenida como se indica en los apartados 6.1.1 y 6.1.2.

Por no existir norma alguna para este tipo de instrumentos, no cabe incluirlos en clase de precisión alguna, a la vista de las desviaciones obtenidas. Sin embargo, puede ser habitual el haber definido previamente una tolerancia admisible para el espectrorradiómetro. En este caso, el cumplimiento o no con dicha tolerancia deberá comprobarse teniendo en cuenta las desviaciones obtenidas, con sus incertidumbres asociadas. Habitualmente este tipo de instrumentos no son susceptibles de ajustes por el usuario, por lo que si en función de los resultados se dedujera que es necesario realizar ajustes, se debería enviar el equipo al fabricante.

Un periodo de tiempo razonable para la recalibración de estos instrumentos puede oscilar entre 12 y 24 meses, aunque el intervalo de tiempo a asignar dependerá fundamentalmente de las características técnicas comprobadas del espectrorradiómetro (por ejemplo su estabilidad), del uso que se realice del mismo, y de su tolerancia asignada. El usuario del equipo será siempre el responsable de asignar el periodo de recalibración, los resultados obtenidos con respecto a las calibraciones anteriores y a las tolerancias consideradas. No obstante, principalmente en el caso de espectrorradiómetros que lleven incorporado un sistema de barrido mecánico, es conveniente incluir en la rutina de encendido del equipo, la posibilidad de comprobar la escala de longitudes de onda, a una longitud de onda determinada, cada vez que se inicia su funcionamiento. Una forma sencilla de hacerlo es utilizar las fuentes de luz que se usan en la iluminación del laboratorio, en general tubos fluorescentes, con líneas de emisión bien conocidas.

En el Certificado de Calibración, además de dar la incertidumbre expandida, se especificará el valor del factor de cobertura  $k$  utilizado.



## 7. REFERENCIAS

### 7.1. Documentos necesarios para realizar la calibración

- Manual del equipo a calibrar.
- Manuales de los patrones, así como sus certificados de calibración.
- Resto de manuales de los equipos utilizados durante la calibración.

### 7.2. Otras referencias para consulta

- [1] Clasificación de Instrumentos de Metrología Óptica. Edición Noviembre 1994. SCI-MINER.
- [2] Radiometry. Optical Radiation Measurements series. Volume 1. Franc Grum and Richard J. Becherer. Academic Press, New York. 1979.
- [3] Vocabulario Internacional de Metrología. Conceptos fundamentales y generales y términos asociados (VIM). CEM. 3ª edición 2008. Edición en español.
- [4] Physical detectors of optical radiation. Optical Radiation Measurements series. Volume 4. W. Budde. Academic press, New York. 1983.
- [5] Vocabulario Electrotécnico. Iluminación. UNE 21-302-95 parte 845. 1995.
- [6] The spectroradiometric measurement of light sources. Publicación CIE No 63. 1984.
- [7] Spectroradiometry of pulsed optical radiation sources. Publicación CIE No 105. 1993.
- [8] Guía para la expresión de la Incertidumbre de Medida del CEM. 2ª Ed. Marzo 2000.
- [9] Guía EA-4/02. Expression of the uncertainty of measurement in calibrations. Edición 2. EA. December 1999.
- [10] ISO/IEC Guide 98-3:2008. Uncertainty of measurement –Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM1995).



## 8. ANEXOS

### 8.1. Ejemplo numérico de aplicación del procedimiento descrito

Calibración de un espectrorradiómetro diseñado para medidas de irradiancia espectral en el intervalo del espectro: 350 – 800 nm. En las especificaciones del equipo se establece que la incertidumbre de longitud de onda es  $\pm 0.25$  nm y que la resolución es 0.1 nm.

La calibración en longitud de onda se realiza con un juego de lámparas patrones de longitud de onda de: Hg, Ar y Kr, de las cuales se conoce que tienen líneas de emisión a las siguientes longitudes de onda: 365,02 nm, 435,84 nm, 546,07 nm, 696,54 nm y 760,15 nm. Nótese que aunque estos valores de longitud de onda suelen aparecer escritos así, la incertidumbre con que se conocen es al menos un orden de magnitud inferior a una unidad del último dígito escrito.

La calibración en irradiancia se realiza utilizando una lámpara patrón de irradiancia espectral. El certificado de calibración de dicho patrón establece que tiene una deriva de  $-0.0029\%$  por hora de encendido. Según el registro de este patrón, la lámpara ha estado encendida 5 h 0 min desde que se calibró. La incertidumbre asociada al tiempo de encendido es despreciable dado el valor pequeño de la deriva temporal, el de su incertidumbre y el hecho de que la vida máxima de una lámpara patrón no es superior a las 100 h en ningún caso. Las condiciones de calibración respecto a distancia, alimentación eléctrica y orientación están especificadas en una tabla que refleja los valores de irradiancia espectral junto con la incertidumbre asociada. El aspecto de esta tabla suele ser como el de la siguiente.



Alimentación eléctrica: 7.900 A  
Distancia de medida: 50.00 cm  
Orientación: Normal al eje óptico

Longitud de onda (nm)	Irradiancia (W/m <sup>2</sup> nm)	Incertidumbre (%) (k=2)
320	0,00364	1,6
350	0,00801	1,6
370	0,0122	1,6
400	0,0216	1,6
450	0,0433	1,3
500	0,0713	1,3
550	0,102	1,1
600	0,133	1,1
650	0,160	0,85
700	0,184	1,0
750	0,202	1,1
800	0,213	1,1
900	0,222	1,1

**Tabla III: Valores de calibración del patrón de irradiancia espectral**

Para la medida de la distancia se dispone de una barra calibrada de (500.0 ±0.1) mm. La alimentación eléctrica de la lámpara se realiza con una fuente de alimentación de corriente continua, con control de intensidad de corriente y resolución de 1 mA, que se mide con una incertidumbre de ±1 mA (k=1). La temperatura ambiente es de (23 ± 2) °C.

#### 8.1.1. Calibración de longitud de onda

Como se ha indicado previamente en el apartado 5.3.1, hay que realizar tres barridos entorno a las longitudes de onda del patrón, en un intervalo de 2 nm en este caso (doble del ancho de banda). Recuérdese que las medidas espectrales de irradiancia se recomiendan con un ancho de banda de 1 nm y que se





asume este valor de ancho de banda si no se especifica lo contrario.

De acuerdo con lo especificado en el punto 5.4.1, se obtendría una tabla de resultados de las medidas, o archivo de datos, para cada barrido y cada longitud de onda, lo que en este caso supone  $5 \times 3 = 15$  tablas. El aspecto de cada una de ellas sería como el que presenta la tabla siguiente.

Longitud de onda: 546,07 nm

Longitud del intervalo de barrido: 2 nm

Señal de oscuridad: 0,00001

Resolución: 0,1 nm

Longitud de onda (nm)	Señal relativa
544,00	0,00007
544,10	0,05010
544,20	0,10013
544,30	0,15015
544,40	0,20016
544,50	0,25016
544,60	0,30024
544,70	0,35030
544,80	0,40031
544,90	0,45037
545,00	0,50045
545,10	0,55052
545,20	0,60062
545,30	0,65068
545,40	0,70071
545,50	0,75073
545,60	0,80076
545,70	0,85085
545,80	0,90091
545,90	0,95094
546,00	1,00000



546,10	0,95000
546,20	0,90000
546,30	0,85001
546,40	0,80008
546,50	0,75010
546,60	0,70015
546,70	0,65024
546,80	0,60031
546,90	0,55037
547,00	0,50039
547,10	0,45042
547,20	0,40047
547,30	0,35049
547,40	0,30058
547,50	0,25058
547,60	0,20065
547,70	0,15074
547,80	0,10084
547,90	0,05093
548,00	0,00099

**Tabla IV: Ejemplo de resultado de barrido en un intervalo para calibración de longitud de onda**

De cada una de estas tablas se obtendría la longitud de onda para la que la señal del espectrorradiómetro es máxima y con ellas se construye una tabla análoga a la siguiente. En caso de interés se podría determinar el ancho de banda como se ha explicado en el apartado 5.4.1.



Longitud de onda Real	Longitud de onda medida			media	Devst. media	media-real
	barrido 1	barrido 2	barrido3			
365,02	364,90	364,90	364,90	364,90	0,0E+00	-0,12
435,84	435,80	435,80	435,80	435,80	0,0E+00	-0,04
546,07	546,00	546,00	546,00	546,00	0,0E+00	-0,07
696,54	696,60	696,60	696,60	696,60	0,0E+00	0,06
760,15	760,10	760,10	760,10	760,10	0,0E+00	-0,05

**Tabla V: Resumen de resultados del calibrado de longitud de onda. Todas las cantidades en nm.**

Dada la robustez de los sistemas mecánicos y de control de los monocromadores usados en espectrorradiómetros, es habitual que la desviación típica de los tres barridos sea nula.

El cálculo de incertidumbres se lleva a cabo como se ha indicado en el punto 6.1.1. Habría que construir una tabla como la tabla I para cada longitud de onda de calibración. A modo de ejemplo, se muestra esta tabla para la longitud de onda de 365.02 nm.

Magnitud de entrada $X_i$	Mejor estimación de la magnitud de entrada, $x_i$	Incertidumbre típica	Distribución de probabilidad	Coefficiente de sensibilidad	Contribución a la incertidumbre típica
$\lambda_m$	364.90	0.00	normal	1	0.00
$\delta\lambda_{mres}$	0	0.058	rectangular	1	0.058
$\lambda_p$	365,02	-	-	-1	-
$C_r$		-	-	-	0.058

**Tabla VI: Contribuciones a la incertidumbre combinada en la calibración en longitud de onda de un espectrorradiómetro**

El número efectivo de grados de libertad en este caso, de acuerdo con la fórmula de Welch-Satterthwaite, es  $\infty$ , por lo tanto el factor de cobertura resultante es  $k=2$ . Los valores que se obtendrían en este caso para cada longitud de onda se resumen en la tabla siguiente.

Longitud de onda	Desviación	Devst. media	resolución	incertidumbre combinada (u)	incertidumbre expandida (k=2)
------------------	------------	--------------	------------	-----------------------------	-------------------------------



Longitud de onda	Desviación	Desvst. media	resolución	incertidumbre combinada ( $u$ )	incertidumbre expandida ( $k=2$ )
364,90	-0,12	0,000	0,058	0,058	0,12
435,80	-0,04	0,000	0,058	0,058	0,12
546,10	-0,01	0,000	0,058	0,058	0,12
696,60	0,03	0,000	0,058	0,058	0,12
760,10	-0,05	0,000	0,058	0,058	0,12

**Tabla VII: Valores de incertidumbre de cada componente del calibrado de longitud de onda. Todas las cantidades en nm.**

A la vista de los resultados anteriores, la conclusión del calibrado en longitud de onda sería que no hay que aplicar ninguna corrección, puesto que los valores de  $C_r$  son menores que la incertidumbre en longitud de onda del espectrorradiómetro, 0,25 nm como se indicó al principio.

#### 8.1.2. Calibrado de irradiancia

Como se ha indicado previamente en el apartado 5.3.2, se llevarán a cabo tres procesos de medida tomando lecturas como se indica en el apartado 5.4.2. a las longitudes de onda de calibración del patrón, que están indicadas en la tabla III anterior. Los resultados de estos barridos, que se conservan en las correspondientes tablas o archivos, darían lugar a una tabla de datos o archivo como el que se indica a continuación.

Calibrado irradiancia espectral

Espectrorradiómetro:	Ejemplo
Patrón:	F-151
Distancia:	50,00 cm
Corriente:	7,900 A
Número de medidas	3
Señal de oscuridad:	0.000000



Longitud de onda (nm)	Irradiancia medida ( $\text{Wm}^{-2}\text{nm}^{-1}$ )	Devst. Media	Factor corrección
320,00	0,003640	0,000012	0,999989
350,00	0,008025	0,000007	0,998116
370,00	0,012264	0,000015	0,994748
400,00	0,021642	0,000011	0,998069
450,00	0,043307	0,000009	0,999834
500,00	0,071404	0,000028	0,998548
550,00	0,102424	0,000029	0,995864
600,00	0,133799	0,000030	0,994029
650,00	0,160557	0,000032	0,996530
700,00	0,185308	0,000037	0,992942
750,00	0,203717	0,000066	0,991570
800,00	0,213565	0,000075	0,997355
900,00	0,222318	0,000077	0,998571

**Tabla VIII: Resultado del calibrado de irradiancia espectral de un espectrorradiómetro**

El cálculo de incertidumbres se lleva a cabo como se ha indicado en el punto 6.1.2. Habría que rellenar una tabla como la tabla II para cada una de las longitudes de onda en las que se ha realizado la calibración. A modo de ejemplo, se muestra en la tabla siguiente lo que se obtendría para la longitud de onda de 900 nm. Todas las unidades en  $\text{W}/\text{cm}^2\text{nm}$



Magnitud de entrada $X_i$	Mejor estimación de la magnitud de entrada, $x_i$	Incertidumbre típica	Distribución de probabilidad	Coefficiente de sensibilidad	Contribución a la incertidumbre típica
$E_{pcert}$	0,222	0,0012	normal	4,493231	0.00539
$\delta E_p$	-0,0000322	0,0000002	normal	4,493231	0,0000009
$E_{ms}$	0,222557	0,000077	normal	-4,481986	0,000345
$\delta E_{pl}$	0	0,000144	normal	4,493231	0,000647
$\delta E_{po}$	0	0,0000149	-----	4,493231	0,0000668
$\delta E_{pd}$	0	0,0000888	-----	4,493231	0,000399
$\delta E_{mres}$	0	0,00000058	rectangular	-4,481986	0,00000259
$\delta E_{m\lambda}$	0	0,00000321	normal	-4,481986	0,0000144
F	0,997499	-	-	-	0,00545
<b>Incertidumbre expandida (U)</b>				<b>U = 0,011</b>	

**Tabla IX: Contribuciones a la incertidumbre combinada en la calibración en irradiancia de un espectrorradiómetro**

De nuevo calculando el número efectivo de grados de libertad, el resultado es  $\infty$ , por lo tanto  $k=2$ . Los valores que se obtendrían en este caso para cada longitud de onda se resumen en la tabla siguiente.



X a b c d e f g h i j k l m n o p q r s t u v w x y z Valores de incertidumbre de cada componente del calibrado de irradiancia para cada longitud de onda

Longitud de onda	$u(E_{p_{\text{cent}}})$	$u(\delta E_p)$	$u(E_{\text{ms}})$	$u(\delta E_{pl})$	$u(\delta E_{po})$	$u(\delta E_{\text{pot}})$	$u(\delta E_{\text{mres}})$	$u(\delta E_{\text{ms}})$	Incertidumbre combinada (u)	Incertidumbre expandida (k=2)
320,00	7,98E-03	1,16E-06	3,37E-03	4,06E-04	3,00E-04	4,00E-04	1,58E-04	6,37E-03	0,0108	0,0216
350,00	7,95E-03	1,15E-06	8,55E-04	3,71E-04	3,00E-04	4,00E-04	7,11E-05	3,50E-03	0,0088	0,0176
370,00	7,97E-03	1,16E-06	1,18E-03	3,51E-04	3,00E-04	4,00E-04	4,70E-05	3,40E-03	0,0088	0,0175
400,00	7,95E-03	1,15E-06	5,18E-04	3,25E-04	3,00E-04	4,00E-04	2,64E-05	2,73E-03	0,0085	0,0170
450,00	6,45E-03	9,35E-07	2,09E-04	2,89E-04	3,00E-04	4,00E-04	1,31E-05	1,81E-03	0,0068	0,0136
500,00	6,49E-03	9,40E-07	3,92E-04	2,60E-04	3,00E-04	4,00E-04	8,06E-06	1,31E-03	0,0067	0,0133
550,00	5,50E-03	7,97E-07	2,82E-04	2,36E-04	3,00E-04	4,00E-04	5,66E-06	9,67E-04	0,0056	0,0112
600,00	5,49E-03	7,95E-07	2,23E-04	2,17E-04	3,00E-04	4,00E-04	4,32E-06	6,94E-04	0,0055	0,0111
650,00	4,23E-03	6,13E-07	1,96E-04	2,00E-04	3,00E-04	4,00E-04	3,57E-06	5,04E-04	0,0043	0,0086
700,00	4,99E-03	7,24E-07	1,98E-04	1,86E-04	3,00E-04	4,00E-04	3,13E-06	3,64E-04	0,0050	0,0100
750,00	5,46E-03	7,91E-07	3,22E-04	1,73E-04	3,00E-04	4,00E-04	2,81E-06	2,26E-04	0,0055	0,0110
800,00	5,46E-03	7,91E-07	3,47E-04	1,63E-04	3,00E-04	4,00E-04	2,67E-06	1,15E-04	0,0055	0,0110
900,00	5,49E-03	7,96E-07	3,48E-04	1,44E-04	3,00E-04	4,00E-04	2,59E-06	6,47E-05	0,0055	0,0111



Utilizar una tabla de datos como la anterior, permite observar cuáles son las fuentes que contribuyen con más peso a la incertidumbre final y poder tomar las medidas necesarias para minimizarlas, si es de interés.

El resultado de la calibración sería una tabla indicando el valor del factor de corrección y su incertidumbre para cada longitud de onda. Algo parecido a la tabla siguiente.

<b>Longitud de onda (nm)</b>	<b>Factor de corrección</b>	<b>Incertidumbre expandida (<math>k=2</math>)</b>
320,00	1,000	0,022
350,00	0,998	0,018
370,00	0,995	0,017
400,00	0,998	0,017
450,00	1,000	0,014
500,00	0,999	0,013
550,00	0,996	0,011
600,00	0,994	0,011
650,00	0,997	0,0086
700,00	0,993	0,010
750,00	0,992	0,011
800,00	0,997	0,011
900,00	0,999	0,011

**Tabla XI: Factor de calibración de irradiancia espectral del  
espectrorradiómetro “Ejemplo”**



