

S I M P O S I O

# metrología

M E M O R I A S

SIMPOSIO DE 2014  
METROLOGÍA

20 ANIVERSARIO  
CENAM

EN BENEFICIO DE LA NACIÓN

kg K mol A m cd s

6 al 10 de octubre 2014

Santiago de Querétaro, Qro. México

## Compiladores

Galván Hernández, Carlos Alberto

Becerra Santiago, Luis Omar

Cárdenas García, Daniel

Castillo Matadamas, Héctor Alfonso

Herrera Basurto, Raúl

Peña Pérez, Luis Manuel

ISBN 978-607-96162-9-8

DERECHOS RESERVADOS 2014, Centro Nacional de Metrología.  
Carretera a Los Cués, km 4.5, Municipio El Marqués, Querétaro, México

Todos los derechos están reservados. Ninguna parte de este documento puede ser reproducida, guardada en algún sistema de recuperación, o transcrita, en ninguna forma o por ningún medio electrónico, mecánico, de fotocopiado, grabado, o algún otro, con fines de lucro sin el previo permiso por escrito del Centro Nacional de Metrología.

“Simposio de Metrología Memorias 2014”. 1ª edición, Octubre de 2014.

Compiladores:

Galván Hernández, Carlos Alberto  
Becerra Santiago, Luis Omar  
Cárdenas García, Daniel  
Castillo Matadamas, Héctor Alfonso  
Herrera Basurto, Raúl  
Peña Pérez, Luis Manuel

ISBN 978-607-96162-9-8

Publicación digital, editada por el Centro de Nacional de Metrología, (CENAM), México, 2014.

Carretera a Los Cués, km 4.5, Municipio El Marqués, Querétaro, México.  
<http://www.cenam.mx>

# Simposio Metrología 2014

Primera edición  
Noviembre de 2014

© Centro Nacional de Metrología  
Km. 4.5 carretera a los Cués  
Mpio. El Marqués, Querétaro  
CP 76246  
[www.cenam.mx](http://www.cenam.mx)  
Email: [servtec@cenam.mx](mailto:servtec@cenam.mx)  
Teléfono: 442 211 0500 al 04  
Edición: Comité Técnico del Simposio de Metrología 2014

Esta obra fue creada con los trabajos presentados en el Simposio de Metrología 2014 del CENAM con el propósito de difundir la cultura y avances de investigación y desarrollo en Metrología.

Se autoriza la reproducción del contenido de esta obra, siempre y cuando se cite la fuente.

Impreso en México / Printed in Mexico

## CUERPO DIRECTIVO

*Director General*

*Director de Administración y Finanzas*

*Director de Metrología de Materiales*

*Director de Metrología Eléctrica*

*Director de Metrología Física*

*Director de Metrología Mecánica*

*Director de Servicios Tecnológicos*

Héctor Octavio Nava Jaimes

Guillermo Salomón Villalobos Castrejón

Yoshito Mitani Nakanishi

René David Carranza López Padilla

José Salvador Echeverría Villagómez

Ignacio Hernández Gutiérrez

Ismael Arturo Castelazo Sinencio

#\ Uh@ ) \ k-o

Carlos Alberto Galván Hernández

Luis Omar Becerra Santiago

Daniel Cárdenas García

Héctor Alfonso Castillo Matadamas

Raúl Herrera Basurto

Luis Manuel Peña Pérez

## CLAUSTRO ARBITRAL

Aarón Rodríguez López, UPSJR, México

Adrián Reyes Del Valle, Independiente\*, México

Alejandra Álvarez López, Universidad  
Tecnológica de Corregidora, México

Alejandro Manzano Ramírez, CINVESTAV,  
México

Alejandro Pérez Castorena, CENAM, México

Alfredo Arturo Elías Juárez, CENAM, México

Ana Isabel Valenzuela Quintanar, Centro de  
Investigación en Alimentación y Desarrollo,  
México

Andrés Francisco Estrada Alexanders, UAM-  
Iztapalapa, México

Armando de la Torre Alcocer, CENAM,  
México

Benjamín Arroyo Ramírez, ITC, México

Carlos Alberto Galván Hernández, CENAM,  
México

Carlos Colín Castellanos, CENAM, México

Carlos E. Carbajal Alarcón, CENAM, México

Carlos Guzmán Martínez, UAZ, México

Carlos Herman Wiechers Medina, U de G,  
México

Carlos Humberto Matamoros García, CENAM,  
México

Carolina Flores Avila, UNAM, México

Christian Bouchot, IPN, México

Clara Leticia Santos Cuevas, ININ, México

Daniel Cárdenas García, CENAM, México

Daniel Ramos, CENAM, México

David Morillón Gálvez, UNAM, México

Dionisio Hernández Villaseñor, CENAM,  
México

Edgar Arizmendi Reyes, CENAM, México

Edgar José López Naranjo, CINVESTAV,  
México

Edgar Méndez Lango, CENAM, México

Edith Valle, CENAM, México

Edith Zapata Campos, CENAM, México

Eduardo de Carlos López, CENAM, México

Eduardo Elizalde, UAQ, México

Enrique Martines López, CENAM, México

Enrique Villa Diharce, CIMAT, México

Esther Castro Galván, CENAM, México

Federico Manriquez Guerrero, CIDETEQ,  
México

Felipe Orduña Bustamante, CCADET, México

Fernando Juárez López, IPN, México

Fernando Motolinía Velázquez, CIDESI,  
México

Flora Emperatriz Mercader Trejo, UPSRJ,  
México

Florencio Sánchez Silva, IPN, México

Froylan Martínez, CINVESTAV, México

Gregorio Álvarez Clara, CENAM, México

Guadalupe Judith Sainz Uribe, CENAM,  
México

Guillermo Silva Pineda, CENAM, México

Guillermo Valencia, CENAM, México

Gustavo Pedraza Aboytes, UAQ, México

Héctor Alfonso Castillo Matadamas, CENAM,  
México

Hildeberto Jardón Aguilar, CINVESTAV,  
México

Ismael Arturo Castelazo Sinencio, CENAM,  
México

Ismael Torres Gómez, CIO, México

Israel García Ruiz, CENAM, México  
Jaime Mimila, CINVESTAV, México  
Javier Gonzalez Villarruel, Videotron, México  
Jesús Carlos Sánchez Ochoa, ESIQIE, México  
Jorge C. Torres Guzmán, CENAM, México  
Jorge Koelliker Delgado, CENAM, México  
Jorge Uribe Godínez, UNAM, México  
José Ángel Moreno Hernández , CENAM, México  
José Efraín Hernández López, CENAM, México  
José Jassón Flores, CENIDET, México  
José Luis Jurado Baizaval, CIDETEQ, México  
José Manuel Juárez García, CENAM, México  
José Manuel Maldonado Razo, CENAM, México  
José Mauricio López Romero, CENAM, México  
José Noé Razo Razo, CENAM, México  
José Ramón Zeleny Vázquez , Mitutoyo Mexicana, México  
Juan Antonio Guardado Pérez, CENAM, México  
Juan B. Hurtado Ramos, CICATA, México  
Juan Carlos Gervacio Sánchez, CENAM, México  
Juan Garay, Servicios Profesionales en Instrumentación, México  
Juan José Mercado, CENAM, México  
Judith Velina Lara Manzano, CENAM, México  
Julio César Cruz Argüello, ITCH, México  
Leonel Lira Cortés, CENAM, México  
Lorenzo Leija Salas, CINVESTAV, México  
Luis Efraín Regalado, Centro de Investigación en Física, México  
Luis Manuel Peña Pérez, CENAM, México

Luis Omar Becerra Santiago, CENAM, México  
Luz María Centeno González, CENAM, México  
Manrique Humberto Montemayor De La Luz Mendoza, INYMET, México  
Marco Antonio Escobar Valderrama, CENAM, México  
Marcos Loredó, UASLP, México  
María del Rocío Arvizu Torres, CENAM, México  
María Teresa de Jesús Rodríguez Salazar, UNAM, México  
Mariano Botello Pérez, CENAM, México  
Martín Calvo, CENAM, México  
Máximo Cargnelutti, ITESM, México  
Melina Pérez Urquiza, CENAM, México  
Miguel Angel Rico Rodriguez, UAQ, México  
Miguel R. Viliesid Alonso, CENAM, México  
Miguel Tufiño Velázquez, IPN, México  
Minerva Monroy Barreto, UNAM, México  
Minerva Robles Agudo, UTEQ, México  
Mónica Anzaldo Montoya, El Colegio de San Luis, México  
Mónica Leticia Campos Bedolla, UCO-Mondragon, México  
Norberto Arzate Plata, CIO, México  
Norma González Rojano, CENAM, México  
Octavio Icasio Hernández, CENAM, México  
Olivia Zamora Martínez, UNAM, México  
Pablo Canalejo Cabrera, IBSEI, México  
Rafael Garcia Gutierrez , Universidad de Sonora, México  
Ramón Esquivel González, ITESM, México  
Raúl Herrera Basurto, CENAM, México

Raymundo Lopez Callejas, UAM-  
Azcapotzalco, México  
Roberto S. Murphy Arteaga, INAOE, México  
Rogelio Amezola Luna, METRyCAL, México  
Rubén J. Lazos Martínez , CENAM, México  
Saúl López Silva, Universidad Autónoma de  
Guerrero, México  
Sergio López López, CENAM, México  
Silke Cram, Instituto de Geografía, México  
Susana Padilla Corral, CENAM, México  
Vanesa Vallejo, UAQ, México  
Vicente González Juárez, CENAM, México  
Víctor Hugo Vázquez Morales, CENAM,  
México  
Víctor Manuel Aranda Contreras, METAS,  
México  
Victor Manuel Serrano, CENAM, México  
Yadira G. Maldonado, CENAM, México  
Yoshito Mitani Nakanishi, CENAM, México  
Alejandra Tonina, INTI, Argentina  
Alicia Pons Aglio, Consejo Superior de  
Investigaciones Científicas, Argentina  
Alvaro Bermúdez Coronel, INMETRO,  
Colombia  
Carl O. Weiss, PTB, Alemania  
Claude Jacques, NRC, Canada  
Claudia Santo, LATU, Uruguay  
Dalni Malta, INMETRO, Brasil  
Edson Afonso, INMETRO, Brasil  
Felicitas Arias, BIPM, Francia  
Fernando Kornblit, INTI, Argentina  
Gregory Kyriazis , INMETRO, Brasil  
Gustavo P. Ripper, INMETRO, Brasil  
Héctor Laiz , INTI, Argentina  
Javier García Skabar, INTI, Argentina

Joaquín Valdés , Universidad Nacional de San  
Martín, Argentina  
John E. Bernard, NRC, Canada  
José Ángel Robles Carbonell, CEM, España  
José Ricardo Bardellini da Silva, INMETRO,  
Brasil  
Juan Forastieri, INTI, Argentina  
Juan Manuel Alvarado Orozco, University of  
Pittsburgh, EUA  
Kazuto Kawakita, IPT, Brasil  
Luiz Henrique Paraguassú de Oliveira,  
INMETRO, Brasil  
Marina Gertsvolf, NRC, Canada  
Mauricio Araya, CESMEC, Chile  
Nieves Medina Martin, CEM, España  
Olman Ramos Alfaro, LACOMET, Costa Rica  
Patricia Giorgio, INTI, Argentina  
Raúl Solís, CENAMEP AIP, Panamá  
Renato Reis Machado, INMETRO, Brasil  
Ricardo José de Carvalho, Observatorio  
Nacional, España  
Salvatore Lorefice, INRIM, @  
Vicente Cutanda Henríquez, University of  
Southern Denmark, Dinamarca  
Walter Bich, INRIM, @  
Wellington Santos Barros, INMETRO, Brasil  
Wolfgang Schmid, EURAMET, Alemania

## CONTENIDO

### *Prólogo*

### *Educación en Metrología*

SIMULACIÓN DE LA SUPERPOSICIÓN DE DISTRIBUCIONES DE PROBABILIDAD RECTANGULARES SIMÉTRICAS COMO APLICACIÓN DEL TEOREMA DEL LÍMITE CENTRAL <i>Bahamón N., Martínez A.</i>	1
DISEÑO DE UN SEGUIDOR SOLAR PARA SISTEMAS SOLARES <i>Lizama L., Arce J., Lira L., Reyes J., Astorga C.</i>	7
REVISIÓN DE LOS CONTROLES METROLÓGICOS EN LA TOMA DE DECISIONES AL CUANTIFICAR ÁCIDO ACETIL SALICÍLICO EN UNA PRÁCTICA DE LA ASIGNATURA DE ANÁLISIS DE MEDICAMENTOS <i>Olvera A., Maya G., Sosa E., Hernandez G., Álvarez C.</i>	14
RED DE INNOVACIÓN E INVESTIGACIÓN EN METROLOGÍA DEL SECTOR AUTOMOTRIZ <i>Martínez V., Mercader F., Castillo M., Rodríguez G., Corro O.</i>	20
REVISITANDO LA ESTIMACIÓN DE INCERTIDUMBRE EN AJUSTE DE MODELOS, SU FUNCIÓN INVERSA Y CON PARÁMETROS CORRELACIONADOS <i>Sánchez J., Bouchot C., Méndez E., Castro J.L.</i>	25

### *Flujo y Volúmen*

CONTROL METROLÓGICO DE LOS PATRONES DE VOLUMEN <i>Canalejo P., Montero A., Galán M.</i>	30
NOMOGRAMAS PARA LA CORRECCIÓN POR AJUSTE DEL MENISCO EN RECIPIENTES VOLUMÉTRICOS NO NORMALIZADOS <i>Purata O., González H., Funes E., Echavarri J.</i>	37
ESTIMACIÓN DE INCERTIDUMBRE PARA AFORO DE TANQUES Y CARROTANQUES BASADO EN AJUSTE POR MÉTODO DE MÍNIMOS CUADRADOS LINEALES <i>Macana C., Giraldo L., Cordoba S.</i>	44
DESARROLLO TECNOLÓGICO E INNOVACIÓN EN METROLOGÍA DE FLUJO – 15 AÑOS DE DIFUSIÓN Y APORTE CDT DE GAS – COLOMBIA <i>Henry A., Fuentes J., García C., Manrique V., García L.</i>	50
CONSIDERACIONES EN EL CÁLCULO DEL CAUDAL, PARA UN FLUIDO EN ESTADO GASEOSO, UTILIZANDO UN SISTEMA DE MEDICIÓN TIPO PRESIÓN DIFERENCIAL <i>Mercado J.</i>	58

ANÁLISIS DE LOS PARÁMETROS TERMODINÁMICOS QUE INFLUYEN EN LA CALIBRACIÓN DE PIPETAS DE PISTÓN CON CÁMARA DE AIRE. <i>Trujillo S.</i>	65
EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE CAUDALÍMETROS TECNOLOGÍA CORIOLIS PARA LÍQUIDOS, CON ALTO CONTENIDO DE GAS Y DESARROLLO DE TÉCNICAS DE CORRECCIÓN <i>Cirvini J., Sottano M.</i>	71
CORRECCIÓN POR RESOLUCIÓN EN EL AJUSTE DEL MENISCO EN RECIPIENTES VOLUMÉTRICOS CON FORMA CÓNICA <i>Purata O., Funes E., Echavarri J., González H.</i>	76
DESCRIPCIÓN DE LAS CAPACIDADES DE MEDICIÓN Y CALIBRACIÓN EN EL PATRÓN NACIONAL DE FLUJO DE LÍQUIDOS DE MEXICO <i>Arias R., Maldonado R.</i>	83
DISEÑO DEL SISTEMA DE MEDICIÓN DE FLUJO DE GAS A BAJA PRESIÓN EN EL INTERVALO DE (0.8 A 6 500) M3/H COMO PATRÓN DE REFERENCIA. <i>Gervacio J., Arias R., Ruelas D.</i>	91

### *Fuerza y Presión*

DETERMINACIÓN DEL INTERVALO DE CALIBRACIÓN DE LOS PATRONES PRIMARIOS DE FUERZA DEL CENAM <i>Morales C.</i>	100
APLICACIÓN DEL MÉTODO DE MONTE CARLO EN LA CALIBRACIÓN DE MEDIDORES DE PRESIÓN ELECTRÓNICOS. <i>Constantino P., Camacho J., Acquarone A.</i>	104
PROYECTO DE INVESTIGACIÓN EUROPEO PARA LA MEDICIÓN DINÁMICA DE MAGNITUDES MECÁNICAS <i>Kobusch M., Bartoli C., Beug M., Bruns T., Eichstädt S.</i>	111
COMPARACIÓN COMPLEMENTARIA EN EL SIM(SIM.M.F-S5) CALIBRACIÓN DE MAQUINAS DE ENSAYOS A COMPRESION HASTA 200 Kn <i>Cárdenas A., Torres J., Espeleta D., De la Cruz L., Mora T.</i>	119

### *Herramientas Estadísticas aplicadas a la Metrología*

ERROR IMAGINARIO <i>Rivera C., Rodríguez M.</i>	123
RAZONES METROLÓGICAS <i>Rivera C., Rodríguez M.</i>	129

ESTADÍSTICAS DE DESEMPEÑO APLICADAS EN LA EVALUACIÓN DE TRAZABILIDAD Y LA ADECUACIÓN PARA EL PROPÓSITO <i>Aranda V.</i>	135
MONITOREO ESTADÍSTICO DE TIEMPOS DE CAMBIO DE CALIBRACIONES <i>Russell M., Villa E.</i>	147
PROPAGATION OF UNCERTAINTY IN THE LAPLACE-YOUNG EQUATION FOR SURFACE TENSION MEASUREMENTS, WITH R. <i>Bouchot C., Sánchez J., Luis J.</i>	153
TREATMENT OF CONDITIONAL MEASUREMENT BIAS IN MEASURING INSTRUMENTS <i>Gasca H., Becerra L., Serrano V., Peña S.</i>	159
INTERFACE DE USUARIO PARA ESTIMAR INCERTIDUMBRES EMPLEANDO EL MÉTODO DE SIMULACIÓN MONTE CARLO <i>Juárez A., Razo J., López A., Loera G.</i>	166

### *Masa y Densidad*

CONFIRMACIÓN METROLÓGICA DE LOS COMPARADORES DE MASA EN UN LABORATORIO DE CALIBRACIÓN DE PESAS <i>Canalejo P., Galán M., Cedillo F.</i>	174
CRITERIOS PARA LA IMPLEMENTACIÓN DEL MÉTODO DEL SUSCEPTÓMETRO PARA CALIBRACIÓN PRIMARIA DE PATRONES DE SUSCEPTIBILIDAD <i>Viaggio A., Kornblit F.</i>	181
DISEÑO Y ANÁLISIS DEL FULCRO DE UNA BALANZA DE BRAZOS DESIGUALES APLICANDO UN PIVOTE FLEXIBLE <i>Zapatero A., Orozco H., Caramillo K., Becerra L., Hernández I.</i>	187
GWP , COMO OPTIMIZAR LA ADMINISTRACION DE LA CALIDAD DE SUS IPFNA Y AHORRAR EN COSTOS DE PRUEBA <i>Vázquez J.</i>	194
MEJORA DE LA INCERTIDUMBRE EN LA CALIBRACIÓN DE DENSÍMETROS DE INMERSIÓN <i>Cardona S., Segura J., Mendoza B.</i>	204
IMPORTANCIA DE LAS PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE LAS PESAS EN SU CALIBRACIÓN: CASO PRÁCTICO <i>Alvarez G., Becerra L., Peña L.</i>	209

MEDICIÓN DE VOLUMEN DE PESAS: ANÁLISIS DEL IMPACTO EN LA INCERTIDUMBRE DE LAS VARIABLES MÁS REPRESENTATIVAS <i>Díaz J., Becerra L., Peña L.</i>	216
RESEÑA DEL DESARROLLO DE LA METROLOGÍA DE DENSIDAD EN CENAM <i>Centeno M., Becerra L.</i>	223
RESEÑA DEL DESARROLLO DE LA METROLOGÍA DE MASA EN CENAM <i>Centeno M., Becerra L., Peña L.</i>	231

### *Mediciones Analíticas y Materiales de Referencia*

COMPARACIÓN DE TAMAÑO Y DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE NANOPARTÍCULAS POR MICROSCOPIA DE TRANSMISIÓN DE ELECTRONES (MTE) <i>Esparza H., Lazos R., Ornelas C., González N.</i>	239
PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CERÁMICOS LIBRES DE PLOMO <i>Martínez F., Rivera M., Fernández D., Muñoz J.</i>	247
PERSPECTIVA DE USO DE LAS TÉCNICAS DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X Y FLUORESCENCIA DE RAYOS-X DE REFLEXIÓN TOTAL PARA LA DETERMINACIÓN DE ELEMENTOS EN HÍGADO DE BOVINO EN LOS PROCESOS DE CERTIFICACIÓN <i>Castro E., Zapata E., Nuñez N.</i>	252
ANÁLISIS DE UNA ESCORIA DE ALTO HORNO UTILIZANDO CALIBRADORES SINTÉTICOS POR EL MÉTODO DE RECONSTITUCIÓN <i>Zapata E., Castro E., Hernández G.</i>	259
DESARROLLO DE UN MATERIAL DE REFERENCIA PARA EVALUAR EL CONTENIDO DE FASES ALFA Y BETA EN UNA ALEACIÓN COBRE ZINC <i>Maldonado Y., Herrera H., Juárez F., Rodríguez A., Juárez J.</i>	266
SEPARACIÓN Y PURIFICACIÓN DE ISÓTOPOS DE URANIO Y TORIO DE MUESTRAS GEOLÓGICAS, POR MEDIO DE CROMATOGRAFÍA DE INTERCAMBIO IÓNICO <i>Pérez O., Antonio J., Hermosillo S., Bernal J.</i>	271
DESARROLLO DE LOS MÉTODOS DE EXTRACCIÓN Y CUANTIFICACIÓN POR CG-FPD EN UN CANDIDATO A MATERIAL DE REFERENCIA DE ACEFATO Y METAMIDOFOS EN AGUACATE <i>Avila M., Ramirez D., Arce M.</i>	277
CUANTIFICACIÓN DE HOJA DE MAÍZ GENÉTICAMENTE MODIFICADA POR LA TÉCNICA DE PCR EN TIEMPO REAL Y DIGITAL <i>Gutiérrez L., Arguijo F., Gómez B., Acatzi A.</i>	283

CONSTRUCCIÓN DE UN RECUBRIMIENTO PROTECTOR CONTRA LA CORROSIÓN POR ROCIADO TÉRMICO DE PARTÍCULAS COMPÓSITAS FABRICADAS POR MECANOFUSIÓN <i>Molina A., Cuenca R., Delgado J., Juárez F., Juárez F.</i>	290
EVALUACIÓN DE UN SISTEMA DE CAPTURA DE ADN DE ORGANISMOS GENÉTICAMENTE MODIFICADOS (SeqGMOCap) PARA EL SISTEMA DE PIROSECUENCIACIÓN <i>Ortega V., Santana Z., Angel S., Acatzi A.</i>	296
MÉTODO DE SEPARACIÓN DE CADMIO POR INTERCAMBIO ANIÓNICO PARA SU MEDICIÓN POR DILUCIÓN ISOTÓPICA CON ESPECTROMETRÍA DE MASAS <i>Arvizu M., Valle E., Pedraza G.</i>	303
MÉDICIÓN DE ARSÉNICO EN TEJIDO MARINO EMPLEANDO EL MÉTODO DE CALIBRACIÓN CON MATERIAL DE REFERENCIA CERTIFICADO INTERNO Y ADICIÓN DE MATERIAL DE REFERENCIA CERTIFICADO. <i>Valle E., Velina J., Arvizu M.</i>	313
MEJORAS EN EL SISTEMA PRIMARIO DE CONDUCTIVIDAD ELECTROLÍTICA DEL CENAM <i>Torrecillas E., G. L., Juarez J., Reyes A.</i>	321
DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE Ca ++ EN EL CANDIDATO A MATERIAL DE REFERENCIA DE LECHE ENTERA EN POLVO (DMR-274f), POR ESPECTROMETRÍA DE MASAS CON FUENTE DE PLASMA ACOPLADO INDUCTIVAMENTE (ICP-MS) <i>Mercado E., Arce M., Villaseñor F., Regalado L.</i>	327
CERTIFICACIÓN DE UREA EN SUERO HUMANO CONGELADO <i>Serrano V., Arce M.</i>	333
RETOS DE LA METROLOGÍA EN MÉXICO PARA TECNOLOGÍAS EMERGENTES: LA NANOTECNOLOGÍA <i>González N., Nava H., Lazos R., Herrera R.</i>	340
MEDICIÓN DE VITAMINAS A (TRANS-RETINOL) Y E ( $\alpha$ -TOCOFEROL, $\delta$ - TOCOFEROL Y $\gamma$ -TOCOFEROL) EN EL CANDIDATO A MATERIAL DE REFERENCIA DE LECHE ENTERA EN POLVO <i>Hinojoza N., Regalado L., Villaseñor F., Arce M.</i>	348

### *Mediciones Electromagnéticas*

AVANCES EN EL ESTABLECIMIENTO DEL PATRÓN NACIONAL DE GANANCIA DE ANTENA <i>Carrión L., García I.</i>	354
--	-----

SISTEMA DE MEDICIÓN DE DESCARGAS ELECTROSTÁTICAS <i>Muñoz M., García I.</i>	361
UNA PROPUESTA PARA TRANSFORMAR MEDICIONES DE CAMPO CERCANO EN CAMPO LEJANO <i>Sosa J., Carrión L., Martínez F., Peña S.</i>	367
DETERMINACIÓN DE COEFICIENTES DE TEMPERATURA DE PATRONES DE AUTOINDUCTANCIA <i>Moreno J.</i>	373
METROLOGÍA BIOMÉDICA, VALIDACIÓN DEL METODO EN LA CALIBRACIÓN DE DESFIBRILADORES <i>Almeida D., Alemán E., Paredes R., Aleman D.</i>	378
PATRÓN PRIMARIO PARA MEDICIÓN DE POTENCIA ELÉCTRICA EN RADIOFRECUENCIAS DE 0.05 GHz A 18 GHz <i>Botello M., Crowley T., García R.</i>	383
CALIBRACIÓN DE VÓLTMETROS DE RF MEDIANTE TERMOCONVERTIDORES DE TENSIÓN <i>Botello M., Castañeda R., García R.</i>	390
ACTUALIZACIÓN DEL PATRÓN NACIONAL DE COEFICIENTES DE REFLEXIÓN Y TRANSMISIÓN <i>Padilla S., García I.</i>	397
COMPARACIONES INTERNACIONALES EN POTENCIA ELÉCTRICA EN LAS QUE HA PARTICIPADO EL CENAM <i>Carranza R., Castruita A.</i>	405

### *Metrología Dimensional*

INTRODUCCIÓN DE MEJORAS EN EL PROCESO DE CALIBRACIÓN DE BLOQUES PATRÓN PARA EL ANÁLISIS DE LA INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN LOS TÉRMINOS DE ORDEN MAYOR <i>Pérez A., Diaz M.</i>	412
METROLOGÍA DE REFLECTORES SEGMENTADOS CON LÁSER TRACKER <i>Cabrera L., Lucero M., León A., Hernández E., Hernández J.</i>	420
METROLOGÍA DEL REFLECTOR SECUNDARIO DEL GRAN TELESCOPIO MILIMÉTRICO CON LÁSER TRACKER Y FOTOGRAMETRÍA <i>Cabrera L., Castro D., Gale D., Hernández E., Lázaro J.</i>	426
ALINEACIÓN DE LA SUPERFICIE DEL REFLECTOR PRIMARIO DEL GRAN TELESCOPIO MILIMÉTRICO <i>Lucero M., Cabrera L., Castro D., Hernández E., Lázaro J.</i>	432

DISEÑO DE CALIBRADOR PARA JUNTAS HOMOCINÉTICAS <i>García D., Sánchez Á., Arroyo B.</i>	438
COORDINATE METROLOGY FOR THE LARGE MILLIMETER TELESCOPE <i>Gale M.</i>	443
AUTOCONSISTENCIA, TRAZABILIDAD E INCERTIDUMBRE DEL ERROR DE COLIMACIÓN DE LA RETÍCULA DE UN TEODOLITO <i>Díaz M., Rivera C., Rodríguez M.</i>	449
MODELO MATEMÁTICO DE CALIBRACIÓN DE UNA PLATAFORMA MULTI-REGISTRO PARA LA VERIFICACIÓN DE INSTRUMENTOS DE MEDIR POR COORDENADAS PORTÁTILES <i>Brau A., Santolaria J., Acero R., Rodríguez R., García R.</i>	454
DISEÑO DE UN SISTEMA DE POSICIONAMIENTO BIDIMENSIONAL CON RESOLUCIÓN NANOMÉTRICA Y CARACTERIZACIÓN DE SUS COMPONENTES DE POSICIONAMIENTO Y SOPORTE VERTICAL <i>Valenzuela M., Torralba M., Yagüe J., Albajez J., Aguilar J.</i>	461
LA IMPORTANCIA DE INDUCIR EL CONCEPTO DEL USO DE LA METROLOGÍA PARA EL ANÁLISIS TEÓRICO DE LA ARQUITECTURA Y EL URBANISMO <i>Arredondo E.</i>	467
MEDICIÓN DEL VECTOR DEL PALPADOR DE UNA CMM MEDIANTE ANÁLISIS DE IMÁGENES <i>Icasio O., Viliesid M.</i>	473
CALIBRACIÓN DE REGLAS DE VIDRIO UTILIZANDO EL MÉTODO DE PROCESAMIENTO DE IMÁGENES <i>Herrera E., Colín C.</i>	479

### *Metrología en Química*

20 AÑOS DE DESARROLLO DE METROLOGÍA QUÍMICA EN EL CENAM Y SUS DESAFÍOS <i>Mitani Y.</i>	488
A NOVEL PROCEDURE TO CALCULATE TTT CURVES BASED ON THE INTEGRATION OF A KISSINGER-TYPE RATE EQUATION <i>Maldonado Y., Acosta A., Castilleros H., Thomas Brian.</i>	495
ESTUDIO COMPARATIVO DEL DESEMPEÑO DE ELECTRODOS DE PLATA CLORURO DE PLATA, EN CELDAS HARNED <i>Sanabria C., Álvarez A., Reyes A., Juárez J., Ortíz J.</i>	503

EXPLORANDO NUEVOS MÉTODOS ÓPTICOS PARA LA MEDICIÓN DE TAMAÑO, LA DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO Y FORMA DE NANOPARTÍCULAS 507  
*Herrera R., Valencia G., Camacho C.*

ANÁLISIS Y PROPUESTA DE MÉTODO PARA OBTENER EL VALOR DE LA RESISTENCIA DE UNA DISOLUCIÓN MEDIANTE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA 514  
*Rodríguez A., Reyes A., Antaño R.*

### *Normalización*

APLICACIÓN DE UNA METODOLOGÍA PARA LA ESTANDARIZACIÓN DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE MATERIAL DE REFERENCIA CERTIFICADO 519  
*Camargo M., Echeverría S., Mitani Y., Hernandez M.*

MODELO VERSÁTIL PARA LA IMPLEMENTACIÓN DEL ASEGURAMIENTO METROLÓGICO INDUSTRIAL EN EL SECTOR METALMECÁNICO, ALIMENTOS, CONSTRUCCIÓN Y PLÁSTICO . 524  
*Alonso J., Bedoya N., Fernando L.*

### *Óptica*

CALIBRACIÓN DE PIRANOMETROS EN LABORATORIO CON TRAZABILIDAD AL SISTEMA INTERNACIONAL DE UNIDADES 528  
*Castillo H., Molina J., Quintero R.*

PROGRESS TOWARD RADIATION-PRESSURE-BASED MEASUREMENT OF HIGH-POWER LASER EMISSION 534  
*Williams P., Hadler J., King D., Lee R., Maring F.*

CALIBRACIÓN DE MEDIDORES DE LONGITUD DE ONDA PARA TELECOMUNICACIONES USANDO UN PEINE DE FRECUENCIAS ÓPTICO AUTO-REFERENCIADO 539  
*Galindo J., Velasco A., Corredera P.*

### *Radiación Ionizante*

DETERMINACIÓN DE FACTORES DE CORRECCIÓN POR RECOMBINACIÓN INICIAL, VOLUMÉTRICA, TÉRMICA, Y POLARIZACIÓN EN CÁMARAS PATRONES PRIMARIOS PARA LA REALIZACIÓN DE LA UNIDAD DE KERMA EN AIRE EN  $^{60}\text{Co}$  547  
*Álvarez J., De la Cruz D., Tovar V.*

DESARROLLO Y USO DE REFERENCIAS DE ESTADO SÓLIDO DE RADIACION UV A 365 nm EN EL PATRON NACIONAL DE DOSIS DE RADIACIÓN UV 553  
*Vidal N., Matamoros C.*

## *Sistemas de Calidad*

GESTIÓN DE CALIDAD EN EL LABORATORIO COSTARRICENSE DE METROLOGÍA COMO SOPORTE A LAS CAPACIDADES DE MEDICIÓN NACIONALES <i>Chavarría J.</i>	558
CONOCIMIENTOS Y HABILIDADES EN METROLOGÍA DEL AUDITOR INTERNO ISO/IEC 17025 <i>Rodríguez M., Rivera C.</i>	565
EL ROL DE LOS LABORATORIOS ACREDITADOS EN LA INDUSTRIA AERONÁUTICA <i>López A.</i>	571

## *Temperatura y Humedad*

DESARROLLO DE UN SISTEMA DE SECADO AL VACÍO PARA MEDICIÓN DE CONTENIDO DE HUMEDAD <i>Martines E., Lira L.</i>	577
EQUIPO PARA LA MEDICIÓN DE LA CONDUCTIVIDAD TÉRMICA DE MATERIALES HOMOGENEOS Y HETEROGÉNEOS <i>Pável R., Canto R., Lira L.</i>	585
TÉCNICAS DE RECOCIDO Y TEMPLADO DE TERMÓMETROS DE RESISTENCIA DE PLATINO ESTÁNDAR EMPLEANDO DISTINTOS TIPOS DE HORNOS EN EL LATU <i>Robatto O., Porticorbo V.</i>	591
MEDICIÓN DE EMISIVIDAD DE CALIBRADORES PLANOS EN EL CENAM <i>Cárdenas D.</i>	597
MODELO DE LA FUNCIÓN DEL EFECTO DE TAMAÑO DE FUENTE EN TERMÓMETROS DE RADIACIÓN <i>Cywiak D., Cárdenas D., Rodríguez H.</i>	601
PROYECTO: NUEVO PATRON NACIONAL DE TEMPERATURA DE CHILE <i>Araya M.</i>	606
DESARROLLO DE UN SISTEMA PARA CALIBRAR TERMÓMETROS ÓTICOS CON UN BAÑO LÍQUIDO <i>Montaño B., Martínez A.</i>	612
PATRÓN DE TEMPERATURAS DE RADIANCIA MAYORES QUE 1234.93 K <i>Rodríguez H., Cárdenas D.</i>	618

PATRÓN DE CONDUCTIVIDAD TÉRMICA PARA FLUIDOS SIMPLES <i>García S., Lira L.</i>	623
ESTABLECIMIENTO DEL PATRÓN DE MEDICIÓN PARA CONTENIDO DE HUMEDAD EN SÓLIDOS <i>Martines E., Cortés L.</i>	628
DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE UN HORNO HORIZONTAL PARA SECADO AL VACÍO <i>Martines E., Panduro L., Cortés L.</i>	636
CUERPO-NEGRO DE PUNTO FIJO DE LA PLATA PARA PRUEBAS EXPERIMENTALES <i>Hernández E.</i>	642
OPTIMIZACIÓN DE UNA CÁMARA DE COMBUSTIÓN PARA UN CALORIMETRO DE REFERENCIA MEDIANTE ANÁLISIS NUMÉRICO <i>González E., Lira L., Estrada A.</i>	647
PATRÓN DE MEDICIÓN DE LA CONDUCTIVIDAD TÉRMICA DE MATERIALES SÓLIDOS CONDUCTORES <i>González O., Lira L., García S., Méndez E.</i>	653
PATRÓN NACIONAL DE HUMEDAD EN GASES <i>Dávila J., Lira L.</i>	657
CAPACIDADES DE MEDICIÓN DE CONDUCTIVIDAD TÉRMICA EN EL CENTRO NACIONAL DE METROLOGÍA <i>Lira L., García S., González O., González E.</i>	663
CARACTERIZACIÓN DE UN BAÑO TERMOSTÁTICO <i>Lira L., Tinoco R., González O., García S.</i>	669

## *Tiempo y Frecuencia*

QUANTUM KEY DISTRIBUTION WITH APPLICATIONS <i>Lizama L., Mauricio J.</i>	675
TRAZABILIDAD EN TIEMPO Y FRECUENCIA USANDO EL MÉTODO DE CALIBRACIÓN POR DIFERENCIA DE FASE <i>Hernández L., Chaparro G.</i>	681
OPERATION OF THE CENAM's Cs FOUNTAIN CLOCK: PRELIMINARY RESULTS <i>Lopez R., López J., López S., Espinosa M., Ortiz A.</i>	687

IMPROVEMENTS IN SIM TIME NETWORK AND SIM TIME SCALE PERFORMANCE <i>López R., Diaz N., de Carlos E., Lombardi M., Gertsvolf M.</i>	693
AVANCES EN EL ESTABLECIMIENTO DEL PATRÓN NACIONAL DE FRECUENCIAS ÓPTICAS DEL CENAM <i>López S., Resendiz P., López M., Alvarado M., De Carlos E.</i>	699
ULTRA STABLE LASERS FOR CESIUM FOUNTAIN CLOCKS <i>Lopez C., Ortiz C., López M., López S., Reséndiz P.</i>	706
NIVEL DE SINCRONÍA A LA HORA OFICIAL MEDIANTE NTP <i>Jiménez F., López M.</i>	713

## PRÓLOGO

El Comité Organizador a través del Centro Nacional de Metrología pone a su disposición este compendio de los trabajos presentados en el Simposio de Metrología 2014. En esta ocasión el Simposio de Metrología se llevó a cabo del 8 al 10 de octubre del presente bajo el lema “**20 Aniversario del CENAM en beneficio de la nación**”.

Los trabajos de este compendio fueron presentados por los autores durante el Simposio en las sesiones orales y de cartel y, todos ellos fueron sometidos a revisión arbitral por un selecto grupo de especialistas (de origen nacional e internacional) coordinados por el Comité Técnico del Simposio, con lo cual se logró obtener una fuente de conocimiento confiable en metrología y temas afines.

Como ha sido desde sus inicios, las memorias del Simposio son una referencia en temas de metrología, motivo por el cual se ha obtenido el registro ISBN para este compendio.

A nombre del Comité Organizador agradecemos la participación de todos aquellos que hicieron posible la realización de este Simposio: Patrocinadores, Promotores, Autores, Árbitros, Conferencistas, miembros del Comité Técnico, Autoridades y Colegas del CENAM.

Atentamente,

**M. en C. Luis Omar Becerra Santiago**  
Coordinador General del  
Simposio de Metrología 2014

# SIMULACIÓN DE LA SUPERPOSICIÓN DE DISTRIBUCIONES DE PROBABILIDAD RECTANGULARES SIMÉTRICAS COMO APLICACIÓN DEL TEOREMA DEL LÍMITE CENTRAL

Nelson Bahamón C – Alexander Martínez L  
Instituto Nacional de Metrología (INM)  
Bogotá, Colombia

(57) (1) 2 542 222 [nbahamon@inm.gov.co](mailto:nbahamon@inm.gov.co) [amartinez@inm.gov.co](mailto:amartinez@inm.gov.co)

**Resumen:** La importancia del teorema del límite central en metrología es inmediata, por lo cual la comprensión del mismo es fundamental para quien se está formando en este campo. Un ejemplo sencillo y llamativo que permite aproximarse en forma natural a este concepto, es la superposición de las distribuciones de probabilidad generadas con dados. Se hizo una aplicación en la que se simula dicha superposición y se puede visualizar el resultado de forma clara y pudiendo cambiar fácilmente algunos parámetros. La simulación ha sido útil y exitosa al ser usada por estudiantes y metrólogos del INM.

## 1. INTRODUCCIÓN

En este trabajo se aborda el tema del aprendizaje y/o asimilación del concepto del teorema del límite central y su importancia en metrología. [1][2].

El propósito es facilitar el estudio de este concepto mediante un ejemplo que es muy visual e intuitivo; y que facilita la comprensión del mismo por parte de quienes no tienen necesariamente una sólida formación en matemáticas y estadística, como sucede con frecuencia con personas en la industria, que se han ido acercando al tema de la metrología, debido a la difusión que de esta se ha hecho. Por esta razón se han colocado en este artículo algunas explicaciones que pueden resultar muy evidentes para quienes tienen experiencia en el tema.

El ejemplo en cuestión es la superposición de las distribuciones de probabilidad asociadas al lanzamiento de varios dados. Para ello se hizo una simulación basada en el generador de números aleatorios de Excel®, en realidad pseudoaleatorios.

La GUM (Evaluation of measurement data – Guide to the expression of uncertainty in measurement) [1] es el documento que establece los lineamientos a nivel mundial en todo lo relacionado con metrología. Allí se trata la importancia del teorema del límite central, especialmente en el numeral G2. Es difícil y temerario, establecer un porcentaje pero se podría decir que al menos en el 96% de los casos en que se hace estimación de incertidumbres en una medición, se está aplicando implícita o explícitamente, el teorema del límite central, por considerar que la distribución de salida es aproximadamente normal.

## 2. SIMULACIÓN

Para explicar la simulación, se da primero un breve resumen respecto del problema en metrología de estimar la distribución de probabilidad de una variable de salida, dadas las distribuciones de probabilidad de las variables de entrada; luego se hace referencia al teorema del límite central así como su relación con dicho problema; finalmente se explica la realización de la simulación y como se utiliza.

### 2.1. Distribución de probabilidad de salida.

Sin importar el campo experimental, el problema común en metrología es el siguiente [1]:

Se tiene un mensurando  $Y$  que depende de las magnitudes de entrada  $X_1, X_2, \dots, X_N$ , de forma tal que la relación funcional es conocida, es decir:

$$Y = f(X_1, X_2, \dots, X_N) \quad (1)$$

Se obtiene una estimación  $y$  de  $Y$ . Mediante los métodos matemáticos pertinentes, que involucran entre otras cosas los coeficientes de sensibilidad  $c_i$  asociados a cada variable de entrada  $X_i$ , se obtiene la incertidumbre típica combinada  $u_c$  de  $y$ .

Entonces se quiere estimar un intervalo apropiado para  $Y$  que tiene una alta probabilidad o nivel de confianza de que los posibles valores estén contenidos en él.

Este nivel de confianza se caracteriza mediante un porcentaje  $p$  mientras que el intervalo, lo caracteriza una nueva incertidumbre  $U_p$ , llamada incertidumbre expandida. El intervalo se escribe entonces de la siguiente forma:

$$y - U_p \leq Y \leq y + U_p \tag{2}$$

La incertidumbre expandida se relaciona con la incertidumbre combinada mediante el factor  $k_p$  de cobertura, como:

$$U_p = k_p u_c \tag{3}$$

Entonces el problema consiste en hallar  $k_p$  para obtener una incertidumbre expandida  $U_p$  que genere un intervalo de confianza  $p$ . Para ello es muy importante conocer la distribución de probabilidad asociada a  $Y$ . [1]

**2.2. Teorema del límite central.**

La distribución de probabilidad de  $Y$  puede obtenerse mediante convolución de las variables de entrada  $X_i$  si se cumplen la siguientes dos condiciones [2]:

- Que se conozcan las distribuciones de probabilidad de las variables  $X_i$
- Que  $Y$  dependa linealmente de las variables de entrada.

Además de lo complejo que puede resultar realizar dicha convolución, no siempre se puede, porque generalmente no se cumplen plénamente, estas dos condiciones. Entonces se utilizan aproximaciones basadas en el teorema del límite central el cual se enuncia a continuación [3]:

La distribución de  $Y$  será aproximadamente normal, y tendrá la esperanza matemática:

$$E(Y) = \sum_{i=1}^N c_i E(X_i) \tag{4}$$

y su varianza estará dada por:

$$\sigma^2(Y) = \sum_{i=1}^N c_i^2 \sigma^2(X_i) \tag{5}$$

donde:  $E(X_i)$  = Esperanza matemática de  $X_i$

$$\sigma^2(X_i) = \text{Varianza de } X_i$$

siempre y cuando se satisfagan las siguientes dos condiciones:

- Que las variables de entrada sean independientes entre si.
- Que  $\sigma^2(Y)$  sea mucho mayor que cualquier  $c_i \sigma^2(X_i)$  de una  $X_i$  cuya distribución no sea normal. En otras palabras, que ninguna de las variables de entrada con distribución diferente a la normal, sea dominante.

Si se puede demostrar que se cumplen aproximadamente, las condiciones para la validéz del teorema del límite central, el problema de obtener  $k_p$  se simplifica notoriamente. Basta tomar un valor de la distribución normal; por ejemplo, en dicha distribución se tiene que para  $p = 95,45\%$   $k_p = 2$ .

Valdría la pena anotar que el uso del valor  $k_p = 2$ , es bastante “popular” y utilizado en la práctica de forma sistemática, de manera que se olvida incluso su procedencia. Un mejor método para obtener  $k_p$  se hace mediante la obtención del número de grados de libertad [1][2].

**2.3. Programa de cómputo.**

Se realizó la simulación en el software Excel. Mediante el uso de números aleatorios (pseudoaleatorios), la simulación genera el resultado de arrojar un determinado número de dados un cierto número de veces. Entónces el mensurando es simplemente el valor obtenido en la cara superior del dado después de ser arrojado cuando se trata de un solo dado y es la suma de dichos valores cuando se trata de varios dados.

Si se tiene un solo dado, la distribución de probabilidad es la asociada solo a ese resultado; es decir, se trata de una distribución rectangular, ya que para un solo dado todas las caras tienen la misma probabilidad, (1/6) de ser el valor medido. Cuando se trata de varios dados, la distribución de probabilidad resultante será la superposición de distribuciones de probabilidad rectangulares.

Los parámetros de la simulación son simples. Se puede variar el número de dados (D) entre 1 y 6; y se puede variar el número de lanzamientos (M, “medidas”) entre 2 y 10000. Cada vez que se quiere

generar un nuevo juego de resultados se oprime F9 en el teclado.

Como resultado, además de una tabla extensa de valores, se muestra una gráfica donde aparece el histograma respectivo y se muestran los ajustes a tres distribuciones; a saber, distribuciones rectangular, triangular y cuadrada. De esta manera, es posible analizar cual de las distribuciones se ajusta mejor a los datos. La figura 1, muestra el aspecto de la simulación.



Fig. 1. Aspecto parcial de la simulación. Los parámetros variables son "Medidas" y "# Datos".

### 3. RESULTADOS

En la figura 4 (al final), de este documento se muestran los resultados arrojados por la simulación para algunos de los parámetros. Naturalmente los resultados obtenidos son diferentes cada vez que se ejecuta la simulación (F9), puesto que se implementan números aleatorios.

Se sugiere ejecutar la simulación<sup>1</sup> con estos u otros parámetros para ver progresivamente los resultados y el funcionamiento de la misma.

Los parámetros utilizados en los resultados mostrados fueron M = 100 y 10000; y para D = 1, 2, 4 y 6.

### 4. DISCUSIÓN

El propósito de la simulación es descubrir de manera natural lo que se observa cuando aumenta el valor de cada uno de los parámetros (número de dados y número de medidas). Vale la pena aclarar que algunas de las presentes observaciones se hacen analizando los resultados de la simulación, con muchos mas parámetros que los presentados en la figura 3.

<sup>1</sup> Si el lector requiere el archivo para efectuar la simulación la puede solicitar a los autores por correo electrónico.

Es interesante observar el resultado para un solo dado. Se puede ver claramente como la distribución converge a una forma rectangular entre mayor sea el número de medidas, siendo prácticamente perfecta cuando M = 10000.

En el campo de la probabilidad, esto se conoce como la "ley de los números grandes"; en palabras sencillas lo que se tiene es que la distribución de probabilidad esperada teóricamente así cómo su media, se reproducen mejor en la práctica, entre mas grande sea el número de la muestra. En principio se reproducirían de forma exacta si se pudiera tener un número infinito de datos.

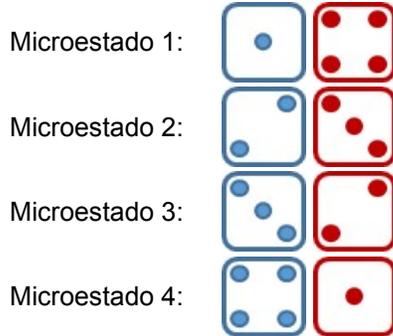
En este punto se le insiste al lector, en que "juegue" con la simulación para comprobar dichos comportamientos.

Por ejemplo, es claro que para un solo dado la distribución de probabilidad teórica es rectangular, porque la probabilidad de que se obtenga el resultado de cada cara es igual y corresponde a 1/6. Al probar con un solo dado y 5 medidas, puede observarse para muchos ensayos (oprimiendo F9), lo diferente del resultado en cada caso, siendo muy extraño que en algún momento se obtenga la esperada distribución rectangular. Un análisis similar se puede hacer respecto del valor esperado (promedio); claramente este es de 3.5, pero hay una gran variabilidad al ejecutar la simulación. Se puede observar como cambia esto, al aumentar gradualmente el número de medidas. Cuando se tiene un dado y 10000 medidas, el comportamiento rectangular de la distribución es muy estable y el promedio rara vez se aleja mas de dos centésimas, de 3.5.

Análisis similares se pueden hacer al cambiar el número de dados. Con dos dados, y 10 medidas, no es posible detectar un comportamiento definido; con 100 medidas tampoco, pero si se percibe que la distribución no es rectangular; hay un cierto decaimiento de las colas, y un aumento de la probabilidad hacia el centro; con 1000 medidas empieza a notarse que el comportamiento de la distribución es triangular y con 10000 se hace mas evidente.

Si bien el estudiante puede comprobar este comportamiento triangular de la distribución, mediante la ejecución de la simulación, valdría la pena que se pregunte: "¿Es esta la distribución que se esperaría teóricamente?" La respuesta es si. La comprobación es fácil y también muy didáctica;

basta que se estudie el número de microestados asociados a cada resultado. Por ejemplo, para la ocurrencia del valor 5, se tienen 4 posibles microestados, como se ilustra en la figura 2.



**Fig. 2.** Microestados asociados al valor 5

Al comprobar todos los microestados posibles asociados a cada resultado para dos dados (es decir de 2 a 12), se encuentra claramente que la distribución teórica esperada de probabilidad, es de tipo triangular. Esta demostración es perfectamente válida y se extrae del campo de la mecánica estadística. Al hacer el cálculo completo se obtiene la siguiente gráfica con su respectiva tabla de datos:

Macroestado	Microestados
2	1
3	2
4	3
5	4
6	5
7	6
8	5
9	4
10	3
11	2
12	1



**Fig. 3.** Caso de solo dos dados. La distribución de probabilidad teórica esperada es triangular.

Para el caso de tres dados puede notarse que la distribución se aproxima a una forma gaussiana cuando se aumenta el número de medidas; dicho comportamiento parece ser mas evidente, en la medida en que el número de dados aumenta.

Entonces se ve con mucha claridad que se está cumpliendo el teorema del límite central; entre mayor sea el número de medidas y mayor sea el número de dados, la convolución de las distribuciones rectangulares dadas por cada dado, da como resultado una distribución normal.

De todas formas hay mas aspectos que se pueden revisar, si se es detallista con la simulación. Por ejemplo, para 10000 medidas, puede verse que con tres y cuatro dados, la parte central del histograma siempre se encuentra por debajo de la curva normal. Esto sugiere que la curva puede ser realmente una t de Student, la cual tiende a la normal cuando el número de grados de libertad es muy grande. El mismo comportamiento se observa para cinco y seis dados, aunque es menos notorio. Lo anterior está en plena concordancia con la información teórica estadística al respecto. La distribución t de Student, describe fenómenos

aleatorios con una tendencia central similar a la gaussiana, pero la primera se ajusta mejor cuando se tiene una muestra pequeña. Cuando la muestra tiende hacia infinito, la distribución t, tiende a la gaussiana. Se puede hacer esta discusión mas exhaustiva, pero se sale del alcance de este trabajo.

Se ha hecho la discusión teniendo fijo el número de dados y aumentando el de medidas. Se puede hacer también fijando el número de medidas y variando el de dados.

**5. CONCLUSIONES**

Se hizo una simulación que ilustra didácticamente el teorema del límite central. Como se comprobó con estudiantes, la simulación es de gran utilidad para comprender este concepto y su papel dentro del proceso de estimación de incertidubres en metrología.

**REFERENCIAS**

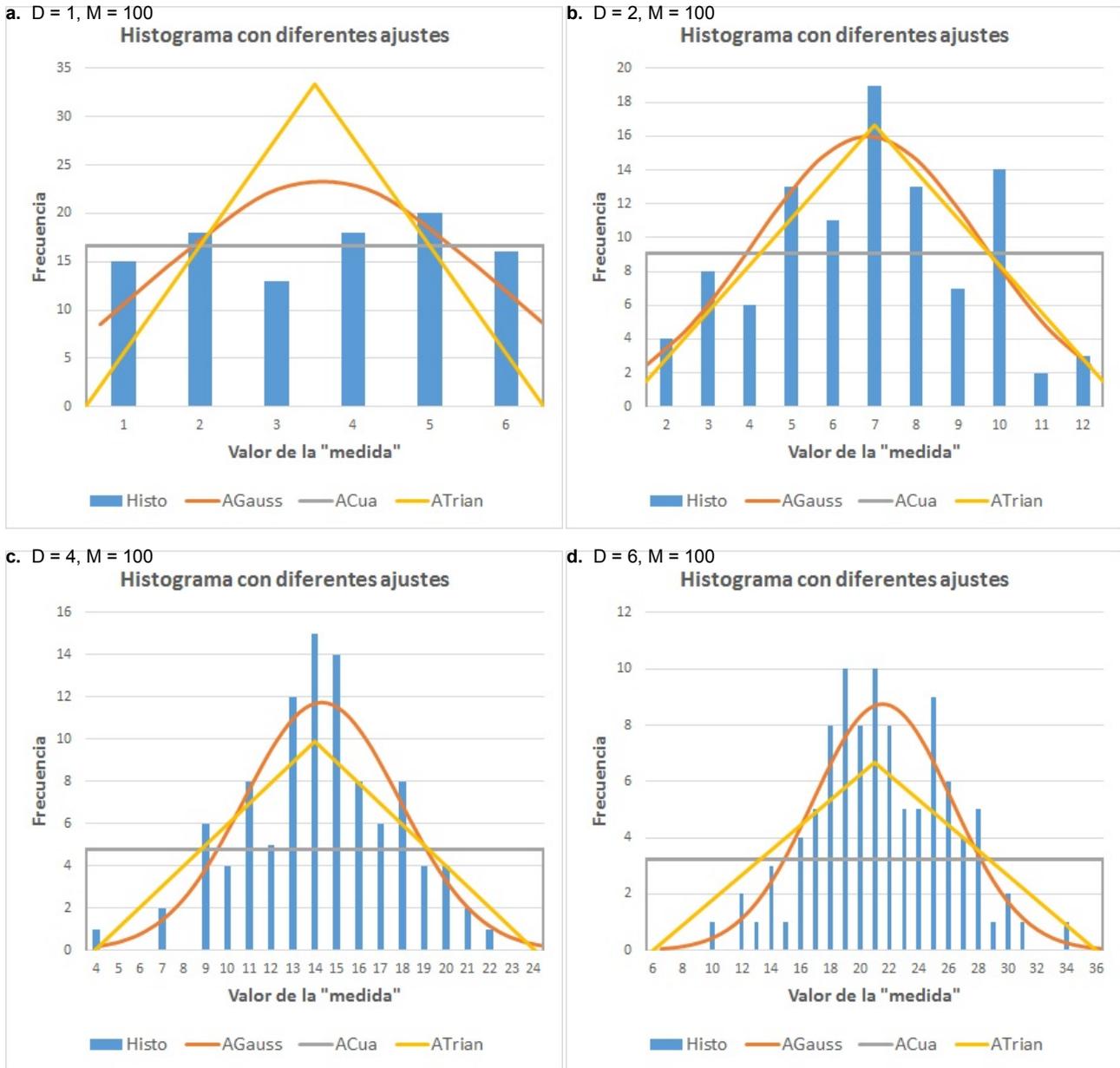
[1] J.C.G.M. Evaluation of Measurement Data – Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement. Working Group 1 of the Joint

Committee for Guides in Metrology. First edition – September 2008.

- [2] A. E. Fridman. The Quality of Measurements a Metrological Reference. Politechnic Institute Russia. Springer 2012.
- [3] S. V. Gupta. Measurement Uncertainties Physical Parameters and Calibration of

Instruments. Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2012.

- [4] C. F. Dietrich. Uncertainty Calibration and Probability the Statics of Scientific and Industrial Measurement. Taylor & Francis Group. Second Edition 1991.



**Fig. 4a – 4d.** Resultados de la simulación con diferentes parámetros de # Datos (D) y “Medidas (M)”

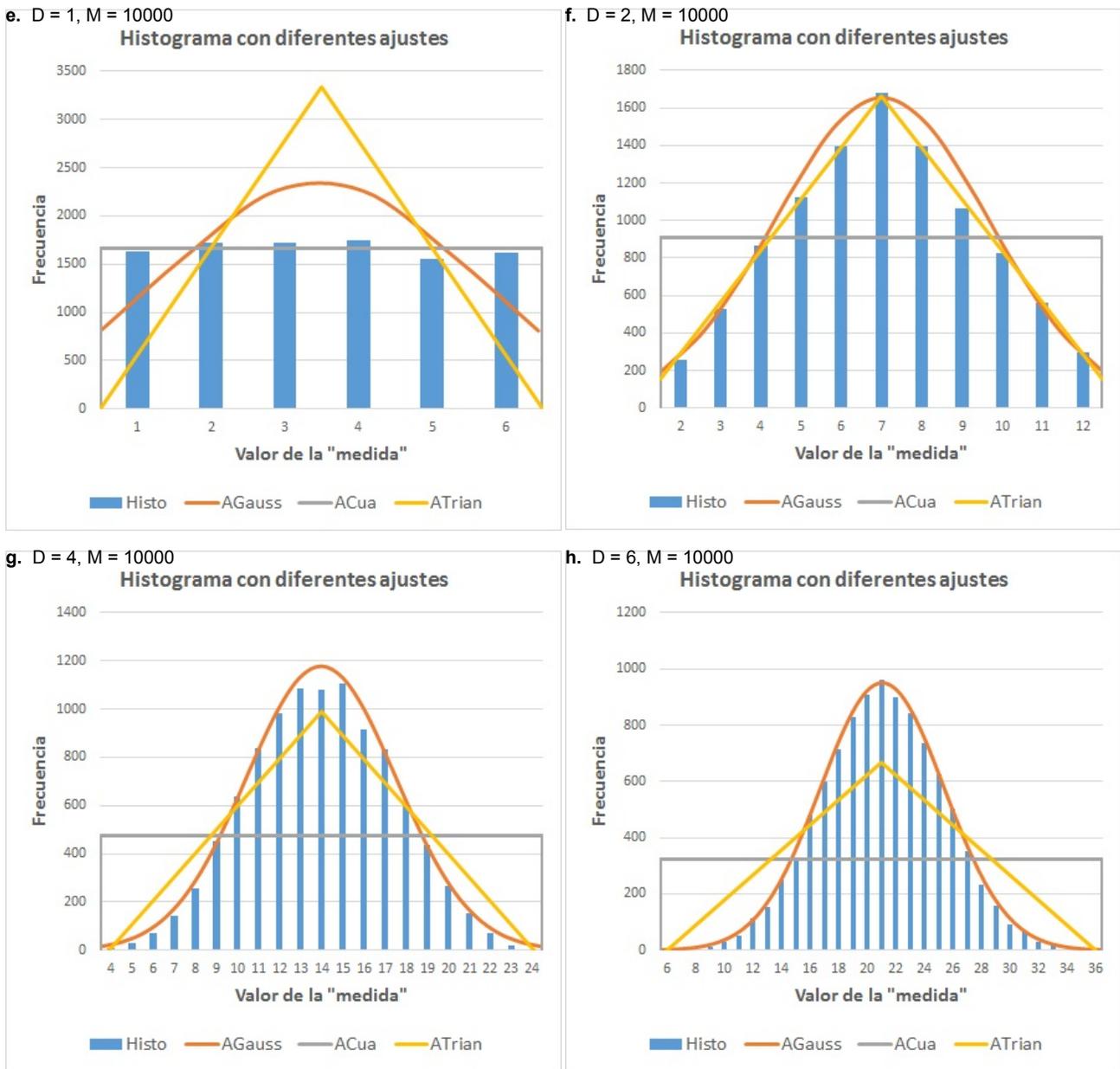


Fig. 4d-4h. Resultados de la simulación con diferentes parámetros de # Datos (D) y "Medidas (M)"

# DISEÑO DE UN SEGUIDOR SOLAR PARA SISTEMAS SOLARES

Lizama L<sup>1</sup>, Arce J<sup>1</sup>, Lira L<sup>1</sup>, Reyes J<sup>2</sup> y Astorga C<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Ingeniería Mecánica

<sup>2</sup>Departamento de Ingeniería Electrónica

*Centro Nacional de Investigación y Desarrollo Tecnológico (CENIDET-DGEST-SEP)  
Prolongación Palmira s/n esq. Apatzingán, Col. Palmira. Cuernavaca, Morelos, México. 62490  
(+52 777 362 7777)*

**RESUMEN:** En este trabajo se presenta el diseño experimental de un seguidor solar para mejorar la extracción de potencia de los sistemas solares, tales como chimeneas solares y calentadores solares de agua y de gas. Se presenta el diseño de una estructura modular y un dispositivo electrónico de control.

## 1. INTRODUCCIÓN

Las energías renovables se pueden considerar inagotables en periodos de tiempo finito. La radiación solar es un claro ejemplo de dichas fuentes, y se pueden utilizar para producir calor o electricidad sin observar un notable decremento en la cantidad de energía radiante, que el sol envía a la tierra [1].

México es un país con enorme potencial de energía solar disponible y se localiza en lo que la European Photovoltaic Industry Association (EPIA) llama el *cinturón solar*, en el cual se localizan 66 países entre el trópico de cáncer y capricornio, después de China y Singapur y seguido de Brasil, Chile e India. México ocupa el tercer lugar a nivel mundial entre los países que atraen más inversiones en energía solar [2].

Por otra parte, el uso de la energía solar que en algunos sistemas no es completamente aprovechado, especialmente en aquellos del tipo fijo, donde las pérdidas de energía se pueden reducir solo a una cantidad limitada. Fuera de ello es necesario el uso de algunas estrategias, como el uso de sistemas de seguimiento solar con el fin de mejorar la potencia entregada de tales sistemas como en el estudio realizado en [3].

Un sistema de seguimiento solar mueve continuamente la superficie de captación siguiendo la trayectoria aparente del sol, mediante varios enfoques; siendo el más común el uso de sensores de luminosidad, otro enfoque es aquel que mediante cálculo determinan la posición del sol. Los sistemas basados en sensores de luminosidad tienen sus desventajas [4], puesto que se ha demostrado que no funcionan bien bajo condiciones de baja luminosidad.

Comercialmente existen algunos dispositivos de seguimiento solar, sin embargo, en algunos casos, dependiendo de la aplicación, llegan a ser muy costosos, principalmente en sistemas fotovoltaicos. En otros casos su acoplamiento con los dispositivos solares resulta complejo, especialmente en aquellos prototipos desarrollados para pruebas de laboratorio. Por lo tanto, en el presente estudio se plantea el desarrollo de un sistema de seguimiento solar, fácil de conectar a los prototipos de laboratorio y con una resolución aceptable.

## 2. OBJETIVO

Diseñar un prototipo de seguimiento solar para mejorar la potencia entregada de un captador solar.

## 3. DESARROLLO

El captador de radiación solar es directamente afectado por los ángulos de elevación ( $\varepsilon L_s$ ) y acimut ( $Az_s$ ) de la superficie colectora, ya que estos ángulos influyen en el ángulo de incidencia sobre el panel del colector. Los cambios continuos del ángulo de inclinación y orientación es una importante consideración para mejorar la eficiencia térmica de sistemas solares. Conociendo la ubicación precisa del sol con una desviación de hasta 4° [5] ayudará a mejorar esta potencia entregada disminuyendo el ángulo de incidencia de la radiación solar.

## 4. POSICIÓN DEL SOL

Existen diferentes métodos para calcular la posición del Sol sobre la bóveda celeste. La posición del Sol se puede describir en términos de sus ángulos variables en el tiempo, Acimut ( $Az_s$ ) y Elevación ( $\varepsilon L_s$ ) del Sol con respecto a un observador en la

tierra. El ángulo de Elevación solar se define como el ángulo formado por el rayo solar y un plano horizontal que contiene al observador. El ángulo de Acimut solar es el ángulo medido sobre un plano horizontal, desde el punto cardinal Norte hasta la proyección del rayo solar sobre el plano horizontal, Fig.1.

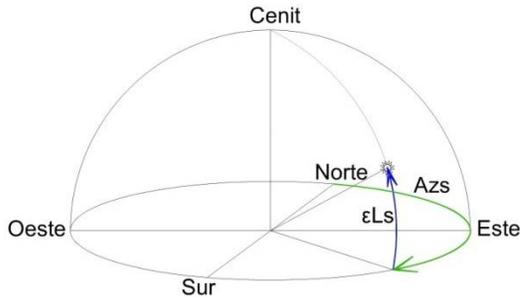


Fig. 1. Ángulos Solares sobre un plano horizontal.

El cálculo de los ángulos de posición solar para cualquier instante en el tiempo depende de la declinación solar ( $\delta$ ), latitud geográfica ( $\varphi$ ) y de la hora solar ( $\omega$ ). Para determinar la declinación solar pueden consultarse las efemérides [6], también puede determinarse mediante la aplicación de correlaciones y expresiones aproximadas. La ampliamente citada en la literatura es la de Spencer [7], con un error máximo de 0.0006 rad reportado por Iqbal [8].

$$\delta = 0.006918 - 0.399912 \cos(B) + 0.070527 \sin(B) - 0.006758 \cos(2B) + 0.000907 \sin(2B) - 0.002697 \cos(3B) + 0.00148 \sin(3B) \quad (1)$$

donde  $B$  es el ángulo diario relativo a la posición de la tierra en el plano de la eclíptica solar.

$$B = \frac{360}{365} (n - 1) \quad (2)$$

donde  $n$  representa el número de día continuo en el año ( $1 \leq n \leq 365$ ), es decir 1 para el 1 de Enero y 365 para el 31 de Diciembre para un año normal de 365 días.

El ángulo de la elevación solar ( $\varepsilon L_s$ ) y ángulo de acimut solar ( $Az_s$ ) se calculan mediante las siguientes expresiones para cualquier instante en el tiempo [9]:

$$\cos(\theta_{zs}) = \cos(\varphi) \cos(\delta) \cos(\omega) + \sin(\varphi) \sin(\delta) \quad (3)$$

$$\cos(\theta_{zs}) = \sin(\varepsilon L_s) \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \sin(Az_s) &= \frac{\sin(\omega) \cos(\delta)}{\sin(\theta_{zs})} \\ &= \frac{\sin(\omega) \cos(\delta)}{\cos(\varepsilon L_s)} \end{aligned} \quad (5)$$

donde ( $\theta_{zs}$ ) es el ángulo cenital solar formado por el vector solar y el cenit del observador.

### 5. DISEÑO DEL SISTEMA DE SEGUIMIENTO SOLAR

El seguidor solar se compone de un algoritmo de posición solar para calcular los ángulos de posición: Acimut ( $Az_s$ ) y elevación solar ( $\varepsilon L_s$ ). Una computadora portátil para realizar los cálculos de posición solar a través de los datos de entrada de tiempo y posición geográfica. Dos servomotores para realizar el movimiento de la estructura de seguimiento y un controlador para determinar la posición de la estructura con respecto a la posición solar.

Mediante una interfaz de usuario, la PC proporciona los datos de hora, fecha y posición geográfica hacia el controlador y este a su vez envía las coordenadas de posición angular a los servomotores.

Los servomotores Dynamixel son actuadores modulares que incorporan un engranaje reductor, la precisión de un motor de corriente continua y un circuito con funcionalidades en red (bus de tres hilos). A pesar de su tamaño compacto y bajo peso, son capaces de producir el torque necesario para mover la estructura del prototipo [10].

Algunas de sus características especiales.

- Control de precisión. Es posible controlar la posición y velocidad con una resolución de 1024 pasos equivalente a 0.35° cada uno.
- La comunicación se realiza en una conexión en cadena formando una topología en bus, alcanzando hasta 1Mbps. Las tramas de los datos se envían adicionando un identificador para cada servomotor con valor de 1 a 254.

Para el controlador se utiliza una tarjeta Arduino UNO® que es una tarjeta con un microcontrolador Atmega 328 y contiene todo lo necesario de apoyo al microcontrolador [11]. Incluye, reguladores de tensión, un puerto USB, conectado a un modulo USB-Serie que permite programar el microcontrolador desde cualquier PC y hacer pruebas de comunicación con el propio chip. Dispone de 14 pines configurables de entrada o salida digital, una función especial serial 0 (Rx) y 1 (Tx) para recibir y enviar datos TTL mediante una comunicación serie UART TTL, la cual se utiliza para realizar la comunicación con los servomotores. La Tabla 4.1 muestra algunas especificaciones de la tarjeta Arduino Uno® [12].

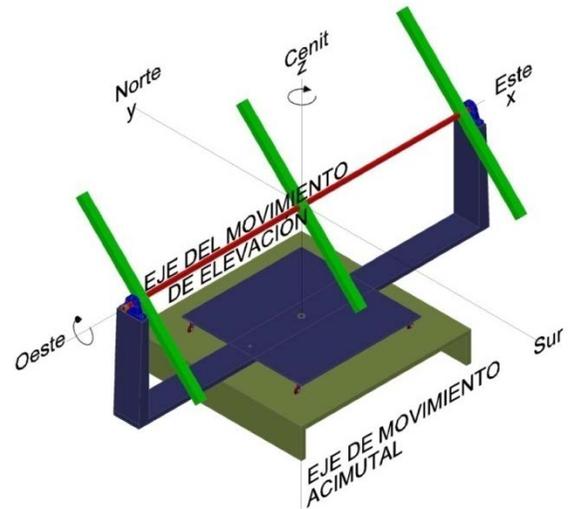
**TABLA1. Especificaciones de la tarjeta Arduino Uno®**

Microcontrolador	Atmega 328
Voltaje de operación	5 V
Voltaje de alimentación (Recomendado)	7-12 V
Voltaje de alimentación (Limite)	6-20 V
Pines de I/O digital	14
Serial Rx Tx	0(Rx), 1(Tx)

**6. ESTRUCTURA DE SEGUIMIENTO**

La estructura de seguimiento considera dos ejes de movimiento uno vertical y otro perpendicular a este, con el fin de posicionar la superficie captadora ortogonal a los rayos del Sol. La estructura consiste de una base fija directamente a la superficie de la tierra con referencia a los puntos cardinales, ya que se consideran como base en el cálculo de los ángulos de posición solar.

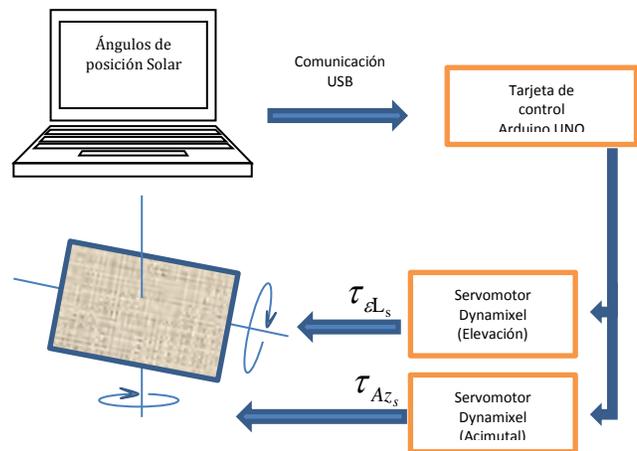
Una base giratoria sobre un plano horizontal con una amplitud de movimiento de 360° que posiciona el ángulo de Acimut solar, y la superficie giratoria con una amplitud de movimiento de ±90° montada directamente sobre la base acimutal, la cual proporcionará la ubicación de elevación solar, **Fig.2.**



*Fig.2. Estructura de seguimiento solar.*

**7. CONTROL ELECTRÓNICO**

El sistema de seguimiento solar está compuesto por una PC conectada a la tarjeta Arduino Uno® a través de un puerto USB, dos servomotores Dynamixel Ax-12 conectados a la tarjeta Arduino Uno® a través de su comunicación serie para enviar y recibir datos serie TTL, Fig. 3.



*Fig.3. Diagrama de comunicación del sistema de control en lazo abierto.*

Se utiliza NetBeans de Sun Microsystems [11] para el diseño, edición y ejecución de la interfaz gráfica, Fig. 4. La interfaz está integrada por tres partes principales, una es el cálculo de los ángulos de

posición solar a través de las ecuaciones (3 - 5), la segunda es la comunicación con la tarjeta Arduino UNO® enviando el identificador de cada servomotor y el dato de posición requerida, y la tercera es el código cargado en el microcontrolador de la tarjeta Arduino UNO® en el cual se realiza la conversión de la información de posición recibida en grados a resolución de bits para los actuadores Dynamixel AX-12.

**8. PRUEBAS DE SEGUIMIENTO SOLAR**

Con el fin de verificar el error en el seguimiento de manera experimental se diseñó y construyó una plantilla como se muestra en la Fig. 5(ampliada para fines de claridad), en coordenadas polares, con una graduación de un grado sexagesimal y la otra en milímetros, además se incluyeron ejes de coordenadas Norte - Sur y Este - Oeste con la finalidad de permitir una adecuada orientación de acuerdo a las consideraciones realizadas en la definición de los ángulos de posición solar, [Ec. (1-5)].



Fig. 4. Ventana de Interfaz.

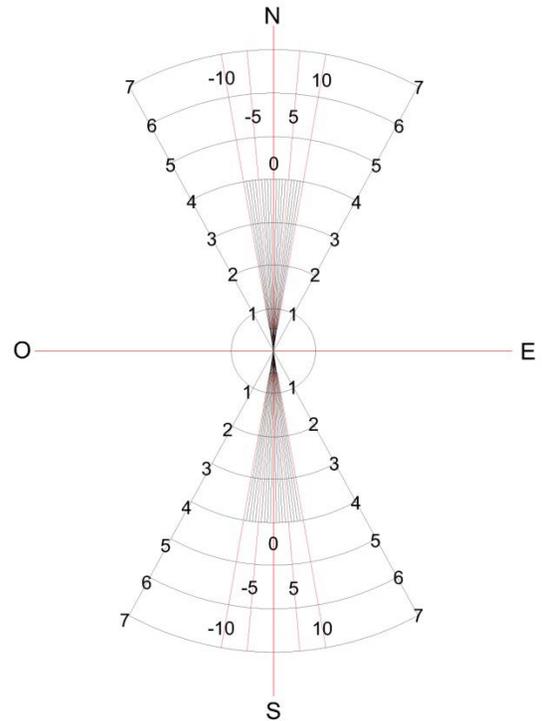


Fig. 5. Plantilla graduada.

Sobre la superficie que alojará el captador, se colocó un vástago perpendicular a ésta y la plantilla descrita anteriormente para realizar mediciones de desviación de los ángulos de elevación y acimut del Sol, como se muestra en la Fig. 6.

La plantilla está dividida en 4 cuadrantes por lo que de acuerdo a la dirección de los rayos del Sol y el movimiento que realiza la estructura al orientar la superficie perpendicular a éstos, se genera una sombra sobre la plantilla, en la cual se cuantifica la desviación del vector solar sobre la superficie de la plantilla, en grados sexagesimales.

Como primer punto es necesario orientar la estructura sobre un sistema de referencia de los puntos cardinales en dirección hacia el Norte (Con apoyo del eje Norte-Sur dibujado sobre la plantilla), y nivelar la superficie, lo cual se realizó mediante una brújula magnética y un nivel de burbuja como se muestra en la Fig. 6.

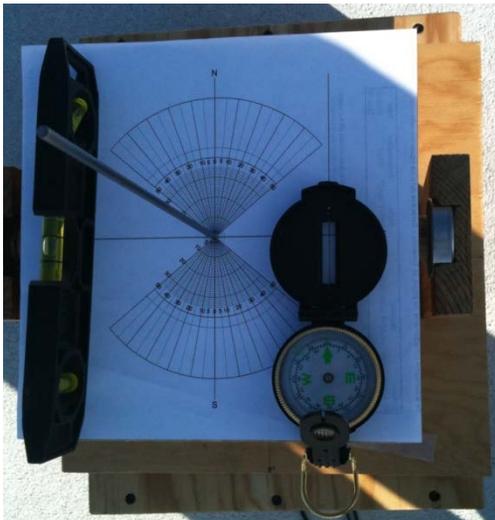


Fig. 6. Preparación de la estructura de seguimiento.

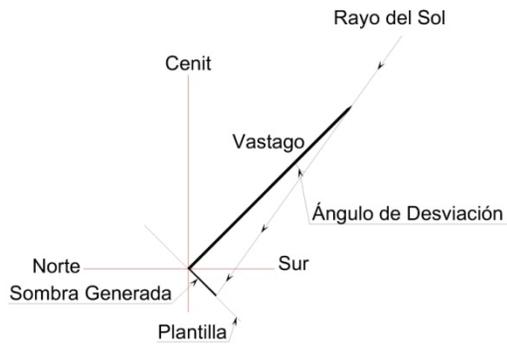


Fig. 7 Desviación en ángulo de elevación.

La desviación en el ángulo de elevación se obtuvo calculando el ángulo formado por los rayos del sol y el vástago en un plano vertical perpendicular a la superficie como se muestra en la Fig. 7.

La desviación en el ángulo de elevación se obtiene mediante la siguiente expresión:

$$Desviación\ Elevación = \tan^{-1} \left( \frac{Sombra\ Proyectada}{Longitud\ del\ Vastago} \right) \quad (6)$$

La desviación del ángulo acimutal del Sol se obtiene directamente de la plantilla, midiendo la desviación

existente de la sombra proyectada sobre el eje Norte-Sur dibujado sobre la plantilla de la Fig.8.

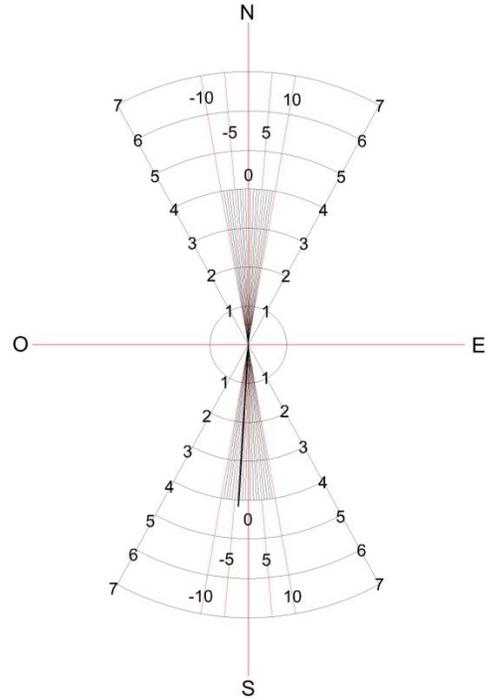


Fig. 8 Desviación en ángulo de acimut.

Se realizó la medición de las desviaciones de los ángulos de posición del Sol para el 13 de Noviembre del 2013. En el gráfico de la Fig. 9 se muestra la variación de la desviación obtenida en campo de los ángulos de posición del Sol, en promedio la desviación acimutal y de altura es de 2°.

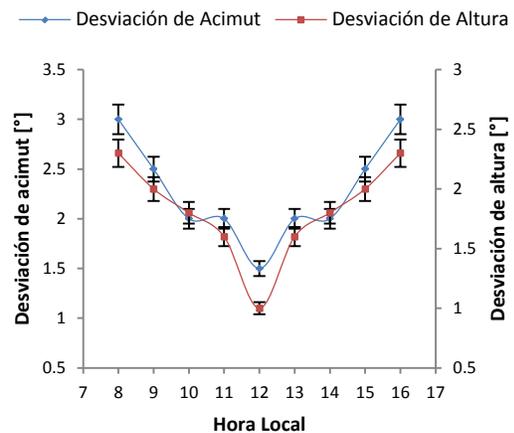


Fig. 9. Desviación en ángulos de acimut y altura.

De acuerdo a una aplicación en particular se determinará la precisión en los ángulos de seguimiento, puesto que será diferente la precisión requerida para un concentrador fotovoltaico en comparación con un colector solar plano.

### 9. ANÁLISIS DE INCERTIDUMBRE

Se realizó un muestreo de la medida de los dos parámetros de la desviación del ángulo de acimut y desviación del rayo del sol proyectado sobre la plantilla, se tomaron 138 lecturas durante el tiempo de experimentación.

En promedio para la desviación del ángulo de acimut durante el tiempo de experimentación es de  $1.9 \pm 0.5^\circ$ , tomando en cuenta que la plantilla utilizada tiene graduación en grados sexagesimales y además considerando como el valor real del ángulo de acimut la sombra generada sobre el eje N-S, en la Fig. 10 se muestra los resultados para el acimut y sus respectivas incertidumbres.

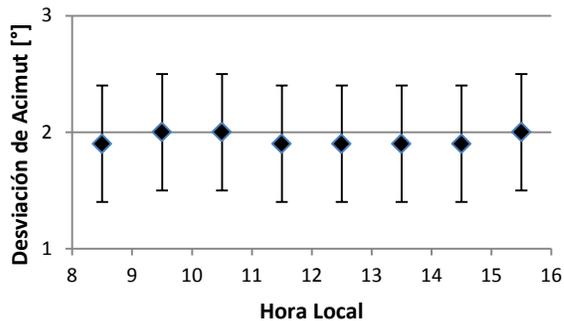


Fig. 10. Desviación de acimut con incertidumbre.

Para la desviación del ángulo de elevación considerando que de acuerdo a la dirección del rayo del sol cayendo sobre la plantilla graduada en milímetros, la sombra generada en promedio fue de  $2.8 \pm 0.5$  mm durante el tiempo de experimentación. En la Fig. 11. Se muestran los resultados de la sombra generada en promedio para cada hora y su respectiva incertidumbre.

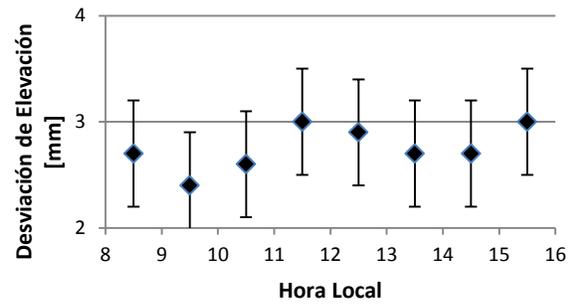


Fig. 11 Desviación de Elevación con incertidumbre.

### 10. CONCLUSIONES

En este trabajo se presenta un sistema de seguimiento solar controlado por medio de una PC comunicándose a través del puerto USB a una tarjeta Arduino UNO®, calculando y enviando los datos de posición a los servomotores a través de un bus de 3 hilos reduciendo la cantidad de cableado. El sistema ajusta de manera automática los ángulos de acimut y altura de acuerdo a la fecha y hora local, y no requiere de sensores de búsqueda de punto luminoso. El tiempo de intervalo de actualización de seguimiento es configurable de hasta en 1 minuto, por lo que se puede realizar un seguimiento continuo manteniendo la precisión a lo largo del día.

Con los resultados experimentales presentados de las desviaciones de los ángulos de acimut y altura solar se obtendrá una mejora sustancial de la potencia entregada de un captador solar puesto que se disminuirá el ángulo de incidencia. Finalmente el sistema de control desarrollado en este trabajo es de fácil implementación para en prototipos de laboratorio.

**REFERENCIAS**

- [1] L. Merino, Energías Renovables, Energías Renovables para todos, 2003.
- [2] C.W. Lozano, Secretaria de Economía, Pro México Inversión y comercio, Energías Renovables, 2013.
- [3] M. Koussa, M. Haddadi, A. Malek, S. Hadji, Sun tracker systems effects on flat plate photovoltaic PV systems performance for different sky states: A case of an arid and hot climate, Energy Procedia 18, 839-850, 2012.
- [4] A.B. Maish, The Solartrak Solar Array Tracking Controller, Sandia National Laboratories, 1991.
- [5] J.A. Beltrán, Tesis: Prototipo fotovoltaico con seguimiento de sol para procesos electroquímicos, Cenidet, 2007.
- [6] Instituto de Astronomía, Anuario del Observatorio Astronómico Nacional, Edición CXXXIII, Universidad Nacional Autónoma de México, 2013.
- [7] J. W. Spencer, "Fourier series representation of the position of the sun", Search, 2,172, 1971.
- [8] M. Iqbal, An Introduction to Solar Radiation, Academic Press, New York, 1983.
- [9] J. A. Duffie and W. A. Beckman, *Solar Engineering of Thermal Processes*, 2nd ed. New York: Wiley, 1980.
- [10] Dynamixel AX-12. User's Manual, Robotis, 2006.
- [11] NetBeans, Sun Microsystems, <https://netbeans.org>, 10Abrildel2014.
- [12] D. Bawa and C.Y. Patil, 2013, "Fuzzy control based solar tracker using Arduino Uno", International Journal of Engineering and Innovative Technology (IJEIT), 2, Issue 12, 2013.

# REVISIÓN DE LOS CONTROLES METROLÓGICOS EN LA TOMA DE DECISIONES AL CUANTIFICAR ÁCIDO ACETIL SALICÍLICO EN UNA PRÁCTICA DE LA ASIGNATURA DE ANÁLISIS DE MEDICAMENTOS

Ángeles Olvera, T., Georgina Maya R., Elvia Sosa Z., Gerardo O. Hernández S.,  
Carlos Álvarez M. y Juan E. Romero H.  
Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México  
Av. Universidad 3000 Colonia Copilco Universidad C.P. 04510 México D.F.  
Teléfono (55) 56223163, correo electrónico: maot@servidor.unam.mx

## RESUMEN:

Se hace una propuesta para que los alumnos revisen durante su trabajo analítico en un laboratorio de docencia cual es la influencia de los controles metrológicos y establezcan reglas de decisión para obtener resultados confiables. En el presente trabajo se analiza la determinación del ácido acetilsalicílico (AAS) siguiendo el método farmacopeico que se fundamenta en una determinación volumétrica ácido-base por retroceso con la finalidad de que los alumnos reconozcan cuales son los controles metrológicos que los llevan a tener una no conformidad en su trabajo, cómo tomar decisiones para remediarlo y la obtención de su medición con la incertidumbre asociada.

## 1. INTRODUCCIÓN

Al cursar la asignatura de Análisis de Medicamentos de la carrera Química Farmacéutico Biológica de la Facultad de Química, los alumnos deben integrar y aplicar conocimientos analíticos, químicos y microbiológicos, en la evaluación de la calidad de los medicamentos. Manejar las referencias básicas para el análisis de los medicamentos (Farmacopeas y Normas Oficiales). Comprender que la eficacia terapéutica y la seguridad de un medicamento están en función de sus características fisicoquímicas, microbiológicas y biofarmacéuticas. Reconocer la necesidad de generar resultados confiables para la toma correcta de decisiones. Realizar, de forma crítica, el trabajo [1].

La asignatura es teórico práctica y al realizar su trabajo experimental los alumnos deben reconocer en cada parámetro los controles metrológicos (mensurando, sistema de medición, instrumentos y equipos, magnitudes de influencia -instalaciones y condiciones ambientales-, factores humanos, muestreo, manejo de los elementos que participan en el proceso de medida), además de establecer reglas de decisión para obtener resultados confiables, determinar si son consistentes y si cumplen con las especificaciones. La evaluación debería considerar los resultados de todos los ensayos y siempre que se obtengan resultados dudosos (atípicos) estos deben ser investigados [2].

El curso debe permitir al alumno familiarizarse en el manejo de las diferentes farmacopeas, por lo que las prácticas deben implicar problemas que involucren: el análisis de las metodologías farmacopeicas utilizadas [3], comprender el fundamento y reconocer las etapas críticas, la evaluación de resultados (la confiabilidad de los mismos), así como la toma de decisiones y las implicaciones éticas y legales de las mismas.

En el desarrollo de las prácticas, el alumno debe comprender la importancia del rigor analítico y los controles metrológicos deben proporcionar una herramienta para apoyar el aprendizaje de los alumnos de la asignatura de Análisis de Medicamentos. Esto permitirá a los alumnos familiarizarse con el uso adecuado e interpretación correcta de la información oficial relacionada con los procedimientos y métodos de análisis de medicamentos, que se emplean a diario en la industria farmacéutica para el control de calidad de los mismos sirviendo como un acercamiento al campo laboral propio de la carrera.

## 2. OBJETIVO

Proponer la revisión de los controles metrológicos y el establecimiento de reglas de decisión en la determinación del ácido acetil salicílico (AAS) con la finalidad de reconocer su importancia en la obtención de resultados confiables e incorporar en el trabajo práctico conceptos metrológicos.

### 3. HIPÓTESIS

Al identificar y verificar los elementos metroológicos provenientes de factores que determinan la confiabilidad de las mediciones y el cumplimiento de reglas de decisión establecidas permitirá que los alumnos involucren terminología empleada en metrología en el análisis de medicamentos y la usen para obtener datos confiables y así mejorar la calidad de su trabajo analítico.

### 4. METODOLOGÍA

- ❖ Identificar los elementos metroológicos provenientes de factores que determinan confiabilidad de las mediciones para la determinación del ácido acetil salicílico.
- ❖ Preparar las soluciones valoradas empleadas en la valoración y aplicar dichos elementos.
- ❖ Comparar estadísticamente los resultados obtenidos por los alumnos como parte de uno de los elementos.
- ❖ Comparar el desempeño metroológico de los alumnos usando la terminología usada en metrología.
- ❖ Evaluar resultados dudosos (atípicos) como elemento importante para demostrar confiabilidad en las mediciones.
- ❖ Identificar reglas de decisión.

### 5. RESULTADOS

#### ELEMENTOS METROLÓGICOS PROVENIENTES DE FACTORES QUE DETERMINAN CONFIABILIDAD DE LAS MEDICIONES EN LA PRUEBA DE LA VALORACIÓN DEL ÁCIDO ACETILSALICÍLICO.

De la norma sobre requisitos generales para la competencia de laboratorios de prueba y calibración [4], se distinguen 7 factores que determinan la confiabilidad de las mediciones. Estos factores se enlistan a continuación y se describen los elementos de cada factor, así como las actividades para asegurar la calidad.

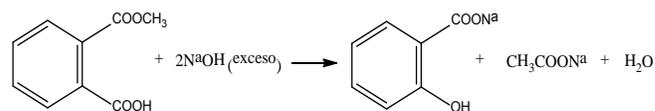
#### 5.1. Mensurando.

Promedio del % pureza del AAS informado con trazabilidad e incertidumbre.

De acuerdo con la especificación farmacopeica [3], el límite establecido es de 99.5-100.5 % en base seca.

#### 5.2. Sistema de medición.

**Principio:** reacción de titulación residual ácido-base en solución acuosa.



**Validación:** estimación de la incertidumbre y demostración del desempeño a través de intercomparación entre laboratorios.

**Método:** reacción cuantitativa que se produce entre el ácido acetil salicílico y una solución volumétrica (SV) de NaOH 0.5 N.

La cinética de la reacción es lenta, por lo que la SV de NaOH 0.5 N se adiciona en exceso y se lleva a ebullición.

El exceso de NaOH se valora con una SV de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 N.

**Modelo matemático:**

$$\text{Promedio \% pureza: } \% \text{ AAS} = \frac{R_1 + R_2}{2} \quad (1)$$

Donde: R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son las réplicas.

Cada réplica se calcula de la siguiente manera:

$$\% \text{ AAS} = \frac{(V_b - V_p) * N * M_{\text{AAS}} * 100}{2000 * m} \quad (2)$$

Donde:

V<sub>b</sub> = Volumen del blanco de reactivos expresado en mL.

V<sub>p</sub> = Volumen del problema expresado en mL.

N = Normalidad real de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

M<sub>AAS</sub> = Masa molar del AAS (180.16 g/mol)

m = masa de la muestra expresada en g.

2000 = Factor (2 \* 1000) = (2 porque el AAS tiene 2 equivalentes y 1000 para convertir de L a mL).

**Procedimiento:** preparar una solución indicadora (SI) de fenolftaleína y las SV de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 N y NaOH 0.5 N y valorarlas.

Pesar 1.5 g de la muestra y colocarla en un matraz Erlenmeyer, adicionar 50.0 mL de SV de NaOH 0.5 N, lavar las paredes con H<sub>2</sub>O y adicionar perlas para controlar la ebullición. Calentar a ebullición la mezcla durante 10 min. Agregar SI de fenolftaleína

y titular el exceso con SV de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 N. Hacer una determinación en blanco y efectuar las correcciones necesarias.

Cada mL de SV de NaOH 0.5 N equivale a 45.04 mg de AAS.

**5.3.-Instrumentos y equipos.**

Balanza con una resolución de 1 x 10<sup>-4</sup> g, bureta de 50 mL con una resolución de 0.1 mL, pipetas volumétricas de 50 mL, calibración, verificación, estimación de la incertidumbre.

**5.4. Magnitudes de influencia.**

Evaluación y validación de la contribución de la temperatura en la estimación de la incertidumbre.

**5.5. Factores humanos.**

a) Destreza para valorar; b) ajuste del menisco en los recipientes volumétricos utilizados; c) identificación del punto de equivalencia visual (rosa a incoloro); d) estudios de precisión intermedia; e) estimación de la incertidumbre.

**5.6. Muestreo.** Muestra analítica homogénea. Escoger el método de muestreo adecuado. Validación y estimar la contribución a la incertidumbre.

**5.7. Manejo de los elementos que participan en el proceso de medida.**

- a) La muestra debe estar en recipientes cerrados y protegidos de la luz y la humedad.
- b) Es una reacción residual por tanto, el NaOH se adiciona con pipeta volumétrica.
- c) Tiempo de ebullición necesario para que la hidrólisis sea total. Atención al riesgo de que la muestra se “queme”.

**Preparación de la SV NaOH 0.5 N**

- 1.-Preparar NaOH 0.5 N según lo establece la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos, 10<sup>a</sup> Ed. (FEUM).
- 2.-Realizar mínimo 3 réplicas para determinar el título de la solución.
- 3.-Calcular la normalidad promedio correspondiente.
- 4.-Hacer análisis de los datos obtenidos determinando desviación estándar relativa (DER), la cual se calcula como [5]:

$$DER = \frac{100s}{\bar{x}} \tag{3}$$

Donde:

s es la desviación estándar, mientras que  $\bar{x}$  es la media aritmética.

**Estandarización de la disolución de hidróxido de sodio 0.5 N**

- 1.- Preparar NaOH 0.5 N según lo establece la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos, 10<sup>a</sup> Ed. (FEUM) [3].
  - 2.-Realizar 3 réplicas mínimo para determinar el título de la solución.
- Pesar 2.5 g de biftalato de potasio (KC<sub>8</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>) (previamente molido y secado a 120°C durante 2h) y pasarlos a un matraz Erlenmeyer, disolver con 75 mL de agua libre de dióxido de carbono, agregar 2 gotas de SI de fenolftaleína. Titular con la solución de NaOH 0.5 N hasta un vire color rosa claro permanente.

**Tabla 1.** Datos experimentales obtenidos para la estandarización de la solución de NaOH 0.5 N.

Masa (g) de KC <sub>8</sub> H <sub>5</sub> O <sub>4</sub>	Volumen de NaOH (mL)	Normalidad de NaOH (eq/L)
2.5001	24.5	0.4997
2.2537	22.1	0.4992
2.7456	26.9	0.4998

**Modelo matemático:**

$$N = \frac{1000m_{KC_8H_5O_4}}{VM_{KC_8H_5O_4}} \tag{4}$$

Donde:

- m KC<sub>8</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub> = masa de la sustancia de referencia (g)
- 1000 = Factor de conversión entre mL y L.
- V = Volumen de la disolución de NaOH empleada, expresada en mL.
- M = Masa molar del C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>KO<sub>4</sub> (204.2 g/mol).

- 3.-Calcular la normalidad promedio correspondiente. (El mejor estimador del mensurando es la media):

$$\bar{N}_{NaOH} = \frac{\sum_{i=1}^n N_i}{n} = 0.4996 \text{ N}$$

Promedio de la normalidad de NaOH = 0.4996 N  
Desviación estándar = 3.2 x 10<sup>-4</sup> N; DER = 0.1%

- 4.-Hacer el análisis de los datos obtenidos determinando DER.
- Se establece como regla de decisión, para fines de docencia, una DER no mayor a 0.5%.

En este caso, el dato experimental (0.1%) es menor al establecido en la regla de decisión.

**Preparación de la SV H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 N**

- 1.-Preparar H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 N según lo establece la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos, 10ª Ed. (FEUM) [3].
- 2.-Realizar mínimo 3 réplicas para determinar el título de la solución.
- 3.-Calcular la normalidad promedio correspondiente.
- 4.-Hacer análisis de los datos obtenidos determinando DER.

**Estandarización de la disolución de ácido sulfúrico 0.5 N**

- 1.-Preparar H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 N según lo establece la FEUM, 10ª Ed [3].
- 2.-Realizar 3 réplicas para determinar el título de la solución.
- 3.-Estandarizar como se indica a continuación: disolver 500 mg de carbonato de sodio anhidro (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) previamente secado a 270°C durante 1 h. En 50 mL de agua, añadir 0.1 mL de SI de anaranjado de metilo y titular con la solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hasta un vire amarillo rojizo. Hervir la solución durante 2 min. Enfriar y si es necesario titular hasta que el color amarillo rojizo no desaparezca.

*Tabla 2. Datos experimentales obtenidos para la estandarización de la disolución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 N.*

Masa (g) de Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Volumen de Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (mL)	Normalidad de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (eq/L)
0.5000	18.5	0.5100
0.4605	17.9	0.4855
0.5452	19.1	0.5262

**Modelo matemático:**

$$N = \frac{2000m_{Na_2CO_3}}{VM_{Na_2CO_3}} \quad (5)$$

Donde:

- m Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> = masa de la sustancia de referencia (g).
- 2000 = Factor (2 \* 1000) = (2 porque el Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> tiene 2 equivalentes y 1000 para convertir de L a mL)
- V = Volumen de la disolución H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> empleada, expresada en mL.
- M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> = Masa molar del Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (105.98 g/mol)

- 3.-Calcular la normalidad promedio correspondiente. (El mejor estimador del mensurando es la media):

$$\bar{N}_{H_2SO_4} = \frac{\sum_{i=1}^n N_i}{n} = 0.5072 \text{ N}$$

Promedio de la normalidad de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 0.5072 N.  
Desviación estándar = 0.0205 N; DER = 4 %.

- 5.-Hacer análisis de los datos obtenidos determinando DER.

Se establece como regla de decisión, para fines de docencia, una DER no mayor a 0.5%. Como DER > 0.5 %, se debe repetir la estandarización de la solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> poniendo especial atención en los puntos críticos (detección del punto final de la valoración, tiempo de calentamiento).

**Segunda estandarización de la normalidad de la solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 N**

*Tabla 3. Datos experimentales obtenidos para la segunda estandarización de la disolución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 N.*

Masa (g) de Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Volumen de Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (mL)	Normalidad de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (eq/L)
0.5080	18.6	0.5154
0.4514	16.5	0.5162
0.5498	19.8	0.5240

El modelo matemático aplicado es la ecuación (5). Se calcula la normalidad promedio correspondiente a la segunda determinación. Como se indicó anteriormente, el mejor estimador del mensurando es la media:

$$\bar{N}_{H_2SO_4} = \frac{\sum_{i=1}^n N_i}{n} = 0.5185 \text{ N}$$

Promedio de la normalidad de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 0.5185 N.  
Desviación estándar = 0.00475 N; DER = 0.9 %.

- Se hace el análisis de los datos obtenidos determinando DER.

Se establece como regla de decisión, para fines de docencia, una DER no mayor a 0.5%.

Número Determ.	Masa (g) Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Volumen Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (mL)	Normalidad H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (eq/L)
1	0.5000	18.5	0.5100
2	0.4605	17.9	0.4855
3	0.5452	19.1	0.5262
4	0.5080	18.6	0.5154
5	0.4514	16.5	0.5162
6	0.5498	19.8	0.5240

**Tabla 4.** Comparación del desempeño analítico de los alumnos, en la determinación de la normalidad del H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Cálculo la normalidad promedio correspondiente a 6 datos:

$$\bar{N}_{H_2SO_4} = \frac{\sum_{i=1}^n N_i}{n} = 0.5129 \text{ N}$$

Se realiza el análisis de los datos obtenidos determinando DER.

Promedio de la normalidad de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 0.5129 N.  
Desviación estándar = 0.01467 N; DER = 2.9 %.

Se establece como criterio de decisión, para fines de docencia, una DER no mayor a 0.5%. Nuevamente como DER > 0.5 %, se determina la prueba Q de Dixon para el rechazo de datos dudosos [6].

**Evaluación de resultados dudosos (atípicos): Prueba del índice de Dixon.**

Para reconocer la existencia de datos aberrantes, la prueba de Dixon utiliza relaciones de los espacios entre datos de diferentes modos según la cantidad de valores en el grupo de datos. En este caso, el tamaño de la muestra es 6, y la relación utilizada es el espacio entre el valor atípico (0.4855 N) y su vecino más próximo (0.5100 N) dividido por el espacio entre los valores más grandes y más pequeños en el grupo. Por lo tanto, el índice de Dixon es:

$$Q_{exp} = \frac{0.5100 \text{ N} - 0.4855 \text{ N}}{0.5262 \text{ N} - 0.4855 \text{ N}} = 0.602$$

Este valor se compara con un valor crítico de una tabla, y el valor se declara valor atípico si supera ese valor crítico. Como el dato de Q<sub>exp</sub> = 0.602 y no excede a Q<sub>crit.</sub> = 0.740 por lo tanto, no se rechaza dicho valor con una probabilidad del 99%.

En el caso del análisis del AAS materia prima se sugiere un 99% de probabilidad (es el principio activo), por lo que se utilizan los 6 datos.

**Propuesta:**

Para solucionar el problema de repetibilidad y decidir qué dato de normalidad de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> se debe emplear, ya que con él se realizan los cálculos, se propone que con la solución preparada y estandarizada de NaOH 0.5 N a su vez se estandarice la solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, volumen a volumen, que es un método sugerido por FEUM [3].

**Estandarización de la disolución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 N empleando la solución estandarizada de NaOH 0.4996N**

Volumen de NaOH (mL)	Volumen de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (mL)	Normalidad de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (eq/L)
15.0	14.7	0.5098
20.0	19.6	0.5098
25.0	24.5	0.5098

**Tabla 5.** Datos experimentales de la estandarización de la solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 N empleando la solución estandarizada de NaOH.

Promedio de la normalidad de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 0.5098 N.  
Desviación estándar = 0 N; DER = 0 %.

**Determinación del porcentaje de ácido acetilsalicílico en base húmeda.**

Pesar 1.5 g de la muestra de AAS y colocarla en un matraz Erlenmeyer. Adicionar 50.0 mL de la SV de NaOH 0.5 N, lavando las paredes con H<sub>2</sub>O y agregando perlas para controlar la ebullición. Calentar a ebullición la mezcla durante 10 min. Agregar SI de fenoltaleína y titular el exceso con SV de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5N. Hacer una determinación en blanco y efectuar las correcciones necesarias. Cada mL de SV de NaOH 0.5 N equivale a 45.04 mg de AAS.

**Tabla 6.** Datos experimentales de la determinación del porcentaje de ácido acetilsalicílico en base húmeda.

Masa de AAS (g)	Volumen de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5100 (mL)	% AAS (base húmeda)
1.4567	17.4	99.6
1.5123	16.2	99.6
1.6432	13.4	99.5
Blanco:	49.0	

Promedio del % AAS = 99.6 % (base húmeda).  
Desviación estándar = 0.1; DER = 0.1 %.

**Modelo matemático:**

$$\% \text{ AAS} = \frac{(V_b - V_p) * N * M_{\text{AAS}} * 100}{2000 * m} \quad (6)$$

Donde:

$V_b$  = Volumen de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5098 N empleado en blanco de reactivos expresado en mL.

$V_p$  = Volumen de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5098 N empleado en la muestra expresado en mL.

$N$  = Normalidad real de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  = 0.5100 eq/L.

$M_{\text{AAS}}$  = Masa molar del AAS (180.16 g/mol)

$m$  = masa de la muestra (g)  $1.5 \text{ g} \pm 10\%$

2000 = Factor ( $2 * 1000$ ) = (2 porque el AAS tiene 2 equivalentes y 1000 para convertir de L a mL).

## 6. CONCLUSIONES

Los alumnos utilizan reglas de decisión en este caso particular 0.5 %, (la determinación permite  $100 \pm 0.5$  %) y al usar la tabla de controles metrológicos como herramienta, reconocen su importancia para obtener resultados confiables, además de investigar los datos dudosos y mejorar su trabajo analítico.

## 7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Facultad de Química, Misión y visión de la carrera de Química Farmacéutico Biológica <http://www.quimica.unam.mx/> Consultado el 18 de mayo de 2014.
- [2] General requirements for the competence of testing and calibration Laboratories ISO 17025:2008
- [3] Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos (FEUM) 10ª Edición.
- [4] Joint Committee for Guides in Metrology JCGM 100), *Evaluation of measurement data-Guide to the expression of uncertainty measurement*, 1<sup>st</sup> ed., Bureau International des Poids et Mésures (BIMP), Paris, 2008, p.p. 78.
- [5] J. N. Miller y J. C. Miller, *Estadística y Quimiometría para Química Analítica*, Pearson Prentice Hall, 4º ed., Madrid, 2002, p.p. 110, 111-122,135-137.
- [6] ASTM International <http://www.astm.org/> Consultado el 18 de mayo de 2014.

## RED DE INNOVACIÓN E INVESTIGACIÓN EN METROLOGÍA DEL SECTOR AUTOMOTRIZ

Martínez Fuentes V<sup>1</sup>, Mercader Trejo F<sup>2</sup>, Medina Castillo M<sup>1</sup>, Rodríguez López G<sup>3</sup>, Corro F. Omar<sup>4</sup>, Cabrera Lazarini J O<sup>1</sup>, Luján Solís A L<sup>1</sup>, Rivera M G<sup>5</sup>, Aguilar Juárez B<sup>6</sup>, Jiménez O<sup>7</sup>, Muñoz Madrigal N<sup>7</sup>, Vera Morán A E<sup>8</sup>

<sup>1</sup>Universidad Politécnica de Querétaro  
Carretera Estatal 420 s/n. El Marqués. Querétaro  
(442) 101 9000 x 967 y [victor.martinez@upq.mx](mailto:victor.martinez@upq.mx)

<sup>2</sup>Universidad Politécnica de Santa Rosa Jauregui  
Carretera Federal 57 QRO-SLP, km 31+150, Sin número  
CP. 76220, Santa Rosa Jauregui  
(442) 240 95 21 y [fmercader@upsrj.edu.mx](mailto:fmercader@upsrj.edu.mx)

<sup>3</sup>Universidad Tecnológica de San Juan del Río  
Av. La Palma No. 125, Col. Vista Hermosa  
San Juan del Río, Qro. C.P. 76800  
(427) 129 20 00 Ext. 269, [grodriguez@utsjr.edu.mx](mailto:grodriguez@utsjr.edu.mx)

<sup>4</sup>Centro de Ingeniería y Desarrollo Industrial  
Av. Playa Pie de la Cuesta No. 702. Desarrollo San Pablo.  
Querétaro, Qro. CP. 76125  
(442) 211 98 00 ext. 1314, [ocorro@cidesi.mx](mailto:ocorro@cidesi.mx)

<sup>5</sup>Centro Nacional de Metrología  
Km 4.5 Carretera a los Cues. El Marqués, Querétaro  
(442) 211 05 00, [mriverax@cenam.mx](mailto:mriverax@cenam.mx)

<sup>6</sup>Universidad Politécnica de Guanajuato  
Av. Universidad Norte S/N, Comunidad Juan Alonso  
Cortazar, Gto, CP. 38483  
(461) 4414300 ext. 4317, [baquilar@upgto.edu.mx](mailto:baquilar@upgto.edu.mx)

<sup>7</sup>Universidad Aeronáutica en Querétaro  
Carretera Estatal Querétaro - Tequisquiapan No. 22154  
Parque Aeroespacial Querétaro. Colón, Qro. C.P. 76270  
(442) 101 6600, [omar.jimenez@unag.edu.mx](mailto:omar.jimenez@unag.edu.mx)

<sup>8</sup>Centro Regional de Optimización y Desarrollo de Equipo Celaya  
Diego Arenas Guzmán # 901, Fracc. Zona de Oro 1, Celaya, Gto. C.P. 38020  
(461) 614-7638, [umet@crodecelaya.edu.mx](mailto:umet@crodecelaya.edu.mx)

**Resumen:** La Red de Innovación e Investigación en Metrología de la Industria Automotriz (RIIMSA) fue creada para atender las crecientes necesidades de metrología en el sector automotriz, principalmente, en la región del Bajío. El propósito de la red es fortalecer el vínculo de capacidades tecnológicas y científicas de la región para generar sinergias entre los miembros de la red, el sector automotriz, gobierno, sociedad y otras redes nacionales e internacionales. La RIIMSA busca consolidar su participación en el desarrollo de proyectos con las empresas de la industria automotriz a través de diferentes actividades que realiza con ese fin.

## 1. INTRODUCCIÓN

A nivel mundial, la industria mexicana se ha posicionado en el octavo lugar de producción de vehículos automotores y como cuarto lugar como exportador de los mismos [1].

Alrededor de 18 fabricantes de vehículos pesados y ligeros más importantes del mundo tienen plantas de ensamble y manufactura en México. Entre ellos están: Ford, Chrysler, General Motors, Toyota, Volkswagen, Nissan, Honda, Mazda y BMW en la producción de vehículos ligeros. En el Mercado de vehículos pesados tenemos a: Kenworth, Daimler, International, Cummins, Dina, Navistar, Hino, Giant, Man, Volvo, Scania, Isuzu y Volkswagen [2].

De acuerdo a la Secretaría de Economía, con respecto a la industria de autopartes, México tiene una industria competitiva compuesta de más de 600 Tiers 1, 2 y 3 [3]. En términos de producción de vehículos y autopartes, existe un clúster localizado en el centro de México, que comprende los estados de Aguascalientes, Guanajuato, San Luis Potosí y Querétaro, 43 % de la producción total de vehículos se desarrolla en esta importante región automotriz. [4].

En este contexto, la Metrología juega un papel fundamental en el proceso productivo de autopartes y de vehículos en todas las etapas de los procesos de diseño y producción.

Con el fin de que la Metrología sea una de las ciencias transversales de apoyo esencial para los procesos productivos de la industria automotriz, diferentes centros de investigación e instituciones de educación superior de la zona centro de México, iniciaron la conformación de una Red de Innovación e Investigación en Metrología para el Sector Automotriz (RIIMSA por sus siglas en español). Es de resaltar que el estado de Querétaro cuenta ya con una infraestructura metrológica sólida ya que en este estado se encuentra estratégicamente ubicado el Centro Nacional de Metrología (CENAM) quien funge como el laboratorio nacional primario de México y en todo momento ha recibido con agrado y ha participado activamente en la formación de la red.

En este trabajo se presenta el proceso de formación de la red, así como el planteamiento de sus

objetivos, líneas de trabajo y avances logrados hasta el momento.

## 2. CREACIÓN DE LA RIIMSA

El sector automotriz se ha posicionado como uno de los sectores consolidados y prioritarios para el desarrollo económico y social de Querétaro. Por tal razón, el gobierno del Estado de Querétaro a través del Consejo de Ciencia y Tecnología del Estado de Querétaro (CONCYTEQ) señala que las estrategias y acciones a realizar en ciencia, tecnología e innovación, deberán orientarse hacia los sectores identificados.

La RIIMSA está compuesta actualmente de cinco instituciones de educación superior (IES), cuatro centros de investigación y desarrollo tecnológico de los estados de Querétaro, Guanajuato y Aguascalientes. La formalización de la red se realizó a través de la firma de un convenio de colaboración entre todas las instituciones en Octubre de 2013 y tuvo como cede al CENAM. Ver tabla 1 el listado de instituciones que conforman la red.

La RIIMSA fue creada para atender las crecientes necesidades de metrología en el sector automotriz, principalmente, en la región del Bajío. Cabe destacar que la Universidad Politécnica de Santa Rosa Jáuregui, UPSRJ fue la que tomó la iniciativa para promover el nacimiento de esta red. El CENAM y varias IES y Centros de Investigación se agregaron al proyecto.

Las actividades actuales de la RIIMSA están enfocadas en identificar las necesidades de la industria para el desarrollo de proyectos de alto impacto que involucren personal capacitado, estudiantes y tecnólogos, tanto en entidades públicas y como en privadas. De esta forma, la red busca fortalecer lazos de cooperación entre la industria, la academia y entidades gubernamentales.

## 3. Misión de la RIIMSA

La misión de la red es: "Fortalecer la vinculación de las capacidades científicas y tecnológicas de la región, a fin de generar sinergias entre los integrantes de la red, el sector automotriz, gobierno, otras redes nacionales e internacionales y la sociedad en general, con impacto en la formación y capacitación de capital humano, desarrollo de

investigación y proyectos de innovación en el área de la metrología”.

**4. Visión de la RIIMSA**

La visión de la red es: “Ser una agrupación de instituciones de alto nivel tecnológico, reconocida en el ámbito nacional e internacional por su gran capacidad de solución integral de necesidades de metrología en la industria automotriz y su proveeduría”

**Tabla 1.** Instituciones que integran la Red de Investigación e Innovación en Metrología para el Sector Automotriz (RIIMSA).

Institución	Clasificación	Logo
CENAM	Laboratorio nacional de referencia en materia de mediciones	
CIDESI	Centro público de investigación	
CIATEQ	Centro público de investigación	
CONCYTEQ	Organismo público descentralizado	
CRODE	Centro de apoyo a la educación superior tecnológica.	
UNAQ	Institución pública de educación superior	
UPG	Institución pública de educación superior	
UPQ	Institución pública de educación superior	

UPSRJ	Institución pública de educación superior	
UTSRJ	Institución pública de educación superior	

**5. Actividades de la RIIMSA**

Las actividades que actualmente desarrolla la red son:

- i. Formalización de la red.
  - Definición de funciones y responsabilidades
  - Plan de trabajo
  - Estatutos, reglamentos y convenios
- ii. Diagnóstico de las necesidades y las capacidades en metrología dentro del sector automotriz
  - Visitas a empresas para detección de necesidades y de oportunidades en metrología.
  - Organización de un foro para la industria automotriz.
- iii. Plan de acción para contribuir en la mejora de la competitividad del sector automotriz considerando el diagnóstico de realizado.
  - Búsqueda de fondos para la realización de proyectos.
  - Desarrollo de proyectos de interés del sector automotriz.
- iv. Difusión de la Red
  - Creación de sitio web
  - Organización y participación en foros de difusión: congresos, simposios, reuniones etc.

**6. Diagnóstico y necesidades del sector**

Con el fin de entender y atender mejor la demanda en metrología del sector automotriz, se realizaron entrevistas a Jefes y Gerentes de laboratorios de metrología y calidad en diferentes empresas del sector automotriz. En estas visitas y entrevistas se pudo conocer su forma de trabajar, el desarrollo tecnológico y científico, así como sus tendencias laborales y económicas a corto y mediano plazo. Para estas visitas y entrevistas fue requerida la participación de dos miembros de la red en cada visita a fin de identificar fortalezas y debilidades en temas de mediciones, calidad, manufactura y logística.

La información que se describe a continuación corresponde a un grupo de once empresas de los estados de Guanajuato y Querétaro.

**Clientes de las empresas visitadas.**

En los proyectos de la RIIMSA, el objetivo es generar impacto en la cadena de valor. Para ello se identificaron a los clientes de cada una de las empresas visitadas, así mismo se hizo énfasis en subdividir a las empresas por tipo de subsistema automotriz. En la Figura 1 se puede apreciar que aparecen con mayor frecuencia clientes como GM, Ford y Chrysler. En segundo lugar empresas japonesas y alemanas como Nissan y Volkswagen.



**Figura 1.** Grafica que muestra los principales clientes de las empresas entrevistadas

Fue necesario identificar los procesos de manufactura ya que proporcionan información del tipo de mediciones, tolerancias y exactitudes que se manejan en ellos. Para el caso de las empresas visitadas, los procesos de manufactura por máquinas-herramientas y los de inyección de plásticos son los de mayor frecuencia. Los procesos de estampado y ensamble, ocuparon un tercer lugar. Ver Figura 2.



**Figura 2.** Procesos con mayor incidencia en las empresas

Al identificar los procesos de manufactura, se obtuvo información sobre tipo de mediciones, tolerancias y exactitudes que se manejan en ellos.

**Certificación**

En el estudio también permitió conocer las certificaciones con que cuentan las empresas visitadas ya que en función de esto se pueden identificar los requerimientos metroológicos para el caso de servicios de calibración de equipos y capacitación de personal.

En la gráfica de la Figura 3 se muestran las normas en las que están certificadas este tipo de empresas automotrices. Como se observa, la norma ISO/TC 16949 Quality management systems – Particular requirements for the application of ISO 9001:2008 for automotive production and relevant service part organization ocupa un lugar preponderante. Algunas empresas tienen certificaciones en ISO 9000 e ISO 14000. Se observa que solo algunas cuentan con certificaciones en la norma ISO/IEC 17025 sobre los requisitos de laboratorios de ensayo y calibración.



**Figura 3.** Certificaciones de las empresas

**Primer Foro de Metrología para la Industria automotriz de la RIIMSA**

El 27 de junio de este año, se llevó a cabo el Primer Foro de Metrología para la Industria Automotriz, teniendo como sede a la Universidad Politécnica de Querétaro. El objetivo del foro fue generar un intercambio de información: dar a conocer las capacidades metroológicas de la RIIMSA y a su vez identificar necesidades de medición y generar oportunidades de colaboración entre la industria automotriz de la región, la academia y centros de

investigación en el campo de la metrología. Las principales necesidades detectadas como resultado de este primer foro fueron: capacitación, investigación, desarrollo e innovación, servicios tecnológicos en medición, calibración y ensayos.

## 7. CONCLUSIONES

La creación de la Red de Investigación e Innovación en Metrología para el Sector Automotriz es el resultado del esfuerzo conjunto de diferentes instituciones involucradas en el campo de la metrología para brindar apoyo a la industria automotriz de la zona centro de México.

Se busca que esta red tenga una proyección a nivel nacional y sea reconocida en el ámbito internacional.

El proceso de formación de esta red se ha llevado de manera paulatina logrando compaginar los intereses y misiones particulares de cada una de las instituciones participantes, lo cual ha sido uno de los grandes retos a vencer.

## AGRADECIMIENTOS

Al CONCYTEQ por el apoyo inicial otorgado para la creación de la RIIMSA y a su proceso de consolidación.

A todas las instituciones integrantes de la RIIMSA por su manifiesta apertura para lograr que la red vaya cumpliendo sus objetivos.

## REFERENCIAS

- [1] Secretaría de Economía. "Programa Estratégico de la Industria Automotriz 2012-2020". 2012. Recuperado el 1 de mayo de 2014, de [http://www.economia.gob.mx/files/comunidad\\_negocios/industria\\_comercio/peia\\_ok.pdf](http://www.economia.gob.mx/files/comunidad_negocios/industria_comercio/peia_ok.pdf)
- [2] Soto, L. L. (). June de 2012. <http://www.pwc.com>. Recuperado el 1 de mayo de 2013, de <http://www.pwc.com/mx/es/publicaciones/archivo/2012-05-db-atomotive.pdf>.
- [3] Department of Heavy and High Technology Industries. Secretaría de Economía. "Automotive Industry. Marzo de 2012. Recuperado el 1 de mayo de 2014, de [http://www.economia.gob.mx/files/en/data\\_and\\_research/automotive\\_industry.pdf](http://www.economia.gob.mx/files/en/data_and_research/automotive_industry.pdf)
- [4] ProMéxico. "Success in Motion" Recuperado el 1 de mayo de 2014, de <http://negocios.promexico.gob.mx/english/05-2012/art02.html>.

# REVISITANDO LA ESTIMACIÓN DE INCERTIDUMBRE EN AJUSTE DE MODELOS, SU FUNCIÓN INVERSA Y CON PARÁMETROS CORRELACIONADOS

Jesús Carlos Sánchez Ochoa<sup>1§</sup>, Christian Boucho<sup>1</sup>, Edgar Méndez Lango<sup>2</sup>, José Luis Castro Quilantán<sup>3</sup>.

<sup>1</sup>Instituto Politécnico Nacional. ESIQIE

<sup>2</sup>CENAM, Termometría

<sup>3</sup>Instituto Politécnico Nacional. ESFM

§ [jcsanchezochoa@yahoo.com](mailto:jcsanchezochoa@yahoo.com)

**Resumen:** La enseñanza y conocimiento de la Guía para la Estimación de la Incertidumbre, GUM [1] es importante en la investigación científica, en comparaciones de patrones y ensayos de aptitud y en servicios metrológicos. En este trabajo presentamos un ejemplo de ajuste lineal de datos experimentales, los datos fueron tomados de un ejercicio de un conocido libro de texto [2]; se obtuvieron los parámetros del ajuste y se estimaron sus incertidumbres. La correlación de los parámetros se obtuvo con la matriz de varianza-covarianza. Con esta información se calculó la propagación de incertidumbre al ajuste de un modelo y de su función inversa en dos esquemas: a) sin correlación y b) con correlación en los parámetros. Se hicieron los cálculos en forma directa (sin asistencia de software) y los valores obtenidos se compararon con los obtenidos con metRology [3], que es un paquete estadístico para estimación de la incertidumbre que incluye herramientas de simulación de Monte Carlo y utiliza R como plataforma de cálculo.

## 1. INTRODUCCIÓN

Para el desarrollo de este trabajo se consideró el ejemplo de una calibración de un termómetro cuya variable termométrica es una diferencia de potencial eléctrico  $V$ , caso común en la calibración de termopares. La idea es obtener  $V$  como función de la temperatura. Al usar el termómetro calibrado, el usuario obtiene valores de  $V$ , con su incertidumbre y del resultado de la calibración obtiene el valor de la temperatura, es decir usa la función inversa. La pregunta en este caso es ¿cómo se estima la incertidumbre?

Los datos fueron tomados del libro Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences, escrito por Bevington y Robinson [2]. En esta referencia se enfatiza la necesidad de calcular la matriz de varianza-covarianza (MVC) para calcular adecuadamente la propagación de incertidumbres. Otros autores como Robert de Levie [4] y Hughes y Hase [5] también tratan el tema.

El modelo propuesto es el siguiente:

$$V = a_1 + a_2 t + a_3 t^2 \quad (1)$$

Donde  $V$  es la diferencia de potencial eléctrico en  $mV$ ,  $t$  es la temperatura en  $^{\circ}C$ ,  $a_1, a_2$  y  $a_3$  son los parámetros por obtener de la tabla 1 donde están

los datos experimentales de diferencia de potencial eléctrico y temperatura.

**Tabla 1.** Datos experimentales [2]. Se obtuvieron los valores de  $V$  como función de la temperatura.

puntos	$V/mV$	$t/^{\circ}C$
1	-0.849	0
2	-0.738	5
3	-0.537	10
4	-0.354	15
5	-0.196	20
6	-0.019	25
7	0.262	30
8	0.413	35
9	0.734	40
10	0.882	45
11	1.258	50
12	1.305	55
13	1.541	60
14	1.768	65
15	1.935	70
16	2.147	75
17	2.456	80
18	2.676	85
19	2.994	90
20	3.200	95
21	3.318	100

## 2. ANÁLISIS DEL MODELO MATEMÁTICO

Para obtener los parámetros del modelo propuesto regularmente se usa el método de mínimos cuadrados en el cual se busca minimizar distancia de los puntos experimentales a la curva propuesta. La distancia se puede calcular a lo largo de cualquiera de los ejes u ortogonal a la línea del modelo propuesto.

Generalmente se acepta que si se mide la distancia a lo largo de un eje, se supone que la incertidumbre en el otro eje es despreciable.

En el caso que se trata en la referencia citada, y se desarrolló en este trabajo, se escogió minimizar la distancia a lo largo del eje de las ordenadas que, en lo práctico se busca minimizar la *Q* de la siguiente ecuación [2, 6]:

$$Q = \sum_{i=1}^n (V_i - a_1 - a_2 t - a_3 t^2)^2 \quad (2)$$

Los valores de  $a_1, a_2$  y  $a_3$  que minimizan *Q* se obtienen al derivar la ecuación con respecto a cada parámetro, de donde se obtienen las 3 ecuaciones siguientes, con los índices que corren desde  $i=1$  hasta  $n=21$  que es el número de mediciones de la tabla 1:

$$n a_1 + a_2 \sum_{i=1}^n t_i + a_3 \sum_{i=1}^n t_i^2 = \sum_{i=1}^n V_i$$

$$a_1 \sum_{i=1}^n t_i + a_2 \sum_{i=1}^n t_i^2 + a_3 \sum_{i=1}^n t_i^3 = \sum_{i=1}^n V_i t_i \quad (3)$$

$$a_1 \sum_{i=1}^n t_i^2 + a_2 \sum_{i=1}^n t_i^3 + a_3 \sum_{i=1}^n t_i^4 = \sum_{i=1}^n V_i t_i^2$$

En la ec. 4 se presentan en forma matricial las ecuaciones que aparecen en la ec. 3.

$$\begin{bmatrix} n & \sum_{i=1}^n t_i & \sum_{i=1}^n t_i^2 \\ \sum_{i=1}^n t_i & \sum_{i=1}^n t_i^2 & \sum_{i=1}^n t_i^3 \\ \sum_{i=1}^n t_i^2 & \sum_{i=1}^n t_i^3 & \sum_{i=1}^n t_i^4 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sum_{i=1}^n V_i \\ \sum_{i=1}^n V_i t_i \\ \sum_{i=1}^n V_i t_i^2 \end{bmatrix} \quad (4)$$

La primera matriz de 3X3 está representada por  $X^T X$ . La segunda matriz **A** de 3X1, representa a los parámetros de la ecuación (1) y la matriz a la derecha de la igualdad está representada por  $X^T Y$ . De lo anterior tenemos la siguiente igualdad:  $X^T X A = X^T Y$ , de donde, si la inversa existe [2, 6],

podemos obtener la matriz **A** que contiene los valores de los parámetros del modelo en la ec. 1:

$$A = (X^T X)^{-1} (X^T Y) \quad (5)$$

**Tabla 2.** Valores de los parámetros;  $n = 21$ .

Parámetros	valores	Desv. Est.
$a_1$	-9.181E-01	3.63E-02
$a_2$	3.765E-02	1.68E-03
$a_3$	5.49E-05	1.62E-05
<i>s</i>	6.07E-02	-

La tabla 2 muestra los parámetros obtenidos con las ecuaciones 4 y 5. Estos cálculos son muy fáciles de hacer en Excel.

La tabla muestra también la desviación estándar de cada parámetro y la desviación estándar del ajuste *s*, dada por la ec. 6.

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (V_{ei} - V_{ci})^2}{n-p}, \quad (6)$$

donde  $V_{ei}$  y  $V_{ci}$  son las diferencia de potencial eléctrico experimentales y calculadas respectivamente con los parámetros de la tabla 2,  $n$  es el número de puntos experimentales, en este caso es 21 y  $p$  el número de parámetros; en este caso 3;  $n-p$  es el número de grados de libertad efectivos, en este caso  $v_{eff}=18$ .

La matriz de varianza-covarianza se define [6] como:

$$MVC = s^2 (X^T X)^{-1} \quad (7)$$

donde *s* es la desviación estándar del ajuste dada por la ec. 6 y el segundo término es la inversa de la matriz dada en la ec. 5. La tabla 3 muestra la MVC obtenida con la ec. 7.

**Tabla 3.** Matriz de varianza – covarianza (MVC).

	$a_1$	$a_2$	$a_3$
$a_1$	1.31E-03	-5.12E-05	4.17E-07
$a_2$	-5.12E-05	2.82E-07	-2.63E-08
$a_3$	4.17E-07	-2.63E-08	2.63E-10

En el ejemplo que se presenta más adelante, se van a emplear los coeficientes de correlación, estos están definidos por la siguiente ecuación:

$$r(a_i, a_j) = \frac{u(a_i, a_j)}{u(a_i)u(a_j)} \quad (8)$$

Donde  $r(a_i, a_j) = r(a_j, a_i)$  y además  $-1 \leq r(a_i, a_j) \leq +1$ . Si  $a_i$  y  $a_j$  son independientes, entonces se tiene la igualdad:

$$r(a_i, a_j) = 0 \tag{9}$$

Con la ec. 8 es posible expresar la MVC en términos de los coeficientes de correlación (tabla 4). De la tabla vemos las siguientes relaciones:

**Tabla 4.** MVC en términos de coeficientes de correlación.

	$a_1$	$a_2$	$a_3$
$a_1$	1	-0.841	0.708
$a_2$	-0.841	1	-0.965
$a_3$	0.708	-0.965	1

Entonces se tiene:

$$\begin{aligned} r(a_1, a_2) &= -0.841; \\ r(a_1, a_3) &= 0.708 \text{ y} \\ r(a_2, a_3) &= -0.965. \end{aligned}$$

### 3. CÁLCULOS Y RESULTADOS

#### 3.1 Propagación de incertidumbre

Una vez que se tiene la MVC es posible calcular la propagación de incertidumbre de los parámetros  $a_i$ , del ajuste, de acuerdo con la ecuación de la GUM [1]:

$$\begin{aligned} u_c^2(V) &= \sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 u^2(x_i) \\ &+ 2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{\partial f}{\partial x_i} \frac{\partial f}{\partial x_j} u(x_i, x_j) \end{aligned} \tag{10}$$

Al aplicar la ec. 10 al caso que se estudia, se obtiene

$$\begin{aligned} u_c^2(V) &= \left( \frac{\partial V}{\partial a_1} \right)^2 u^2(a_1) + \\ &+ \left( \frac{\partial V}{\partial a_2} \right)^2 u^2(a_2) + \left( \frac{\partial V}{\partial a_3} \right)^2 u^2(a_3) \end{aligned} \tag{11}$$

La ec. 11 es válida sólo si los parámetros  $a_1$ ,  $a_2$  y  $a_3$  no están correlacionados.

En este caso se encontró, en las tablas 3 y 4, que los parámetros sí están correlacionados y, en consecuencia, se necesita sumar a la ec. 11 la siguiente relación [1] que toma en cuenta este hecho.

$$\begin{aligned} &+ 2 \frac{\partial V}{\partial a_1} \frac{\partial V}{\partial a_2} u(a_1) u(a_2) r(a_1, a_2) + \\ &2 \frac{\partial V}{\partial a_1} \frac{\partial V}{\partial a_3} u(a_1) u(a_3) r(a_1, a_3) + \\ &2 \frac{\partial V}{\partial a_2} \frac{\partial V}{\partial a_3} u(a_2) u(a_3) r(a_2, a_3) \end{aligned} \tag{12}$$

El modelo que se propuso en la ec. 1 es muy sencillo para derivar, así que tenemos las siguientes ecuaciones:

$$\frac{\partial V}{\partial a_1} = 1, \quad \frac{\partial V}{\partial a_2} = t \text{ y } \frac{\partial V}{\partial a_3} = t^2 \tag{13}$$

sus valores se usan en las ec. 11 y 12.

Con la información anterior se calcula la incertidumbre en la diferencia de potencial eléctrico  $V$ , a cierta temperatura  $t$ . Como ejemplo, que se escogió  $t = 80^\circ\text{C}$ .

El valor de  $V$  es calculado con la ec.(1) a  $t=80^\circ\text{C}$  y su incertidumbre de acuerdo a las ec. 11 (cuando los parámetros se asumen independientes) y 12, en donde, además del valor de la ec. 11, se agrega el valor de la ec. 12 con los valores de las tablas 2 y 4.

**Tabla 5.** Se presentan los resultados de la propagación de incertidumbre  $u_c(V)$  en la diferencia de potencial eléctrico  $V$  para  $t=80^\circ\text{C}$ . La  $V$  calculada es en todos los casos,  $V=2.45 \text{ mV}$ .

Resultados	Param. indep $u_c(V)/\text{mV}$	Param. corr $u_c(V)/\text{mV}$
Este trabajo	0.17	0.019
Bevington [3]	0.14	0.020
metRology [2]	0.17	0.019

#### 3.2 Software MetRology

El National Institute for Standards and Technology (NIST), que es el instituto nacional de metrología de los Estados Unidos de Norteamérica, ofrece un software gratuito (MetRology) para el cálculo y estimación de la incertidumbre [3] en ajuste de curvas como el que se trata en este artículo. Este

programa está “embebido” en Excel y tiene plataforma de cálculo R (software libre).

El NIST presenta a MetRology como una herramienta de cálculo en el proceso de la estimación de incertidumbre, el cual sigue el modelo de la GUM. Para usar un programa como este con confianza se requiere su validación.

Al usar el programa se registra el modelo al cual se le ajustarán los parámetros y se le provee de los valores de los datos experimentales, que es en si repetir el ejercicio presentado arriba y publicado en [2].

En la tabla 5 se muestran los valores los valores obtenidos con este programa, los cuales coinciden con los calculados directamente (“a mano”) en este trabajo.

Los valores en la segunda columna de la tabla 5 son los que se obtuvieron cuando no se consideró la correlación de los parámetros. Puede observarse que la incertidumbre estimada está sobreestimada en un factor que va desde 6 a 9 veces, que es ¡casi un orden de magnitud!

**3.2 Propagación de incertidumbre en la función inversa**

Al usar los resultados del ajuste, digamos en un certificado de calibración, en ocasiones se requiere la función inversa de la ec. 1, donde la temperatura *t* queda expresada como función de la diferencia de potencial experimental *V*. En la ec. 15 se presenta la función inversa.

$$t = \frac{-a_2 + \sqrt{a_2^2 - 4a_3(a_1 - V)}}{2a_3} \tag{15}$$

En este caso se desea calcular la temperatura *t* a partir de un valor experimental de diferencia de potencial eléctrico *V* y estimar su incertidumbre *u(V)* que proviene del ajuste del modelo.

Para hacer la propagación de incertidumbres se realiza la operación correspondiente a lo indicado en las ecuaciones 11, 12, 13 y 14 pero ahora la diferencia de potencial eléctrico *V* es la variable independiente y la temperatura *t* es la dependiente; a continuación se calculan las derivadas con respecto a los parámetros del modelo en la ec. 15.

En este caso las derivadas son más complicadas, pero son fáciles de resolver. Además, es posible obtenerlas con el software libre denominado “Maxima” [7]. Estas derivadas se listan en el apéndice.

En este ejemplo se propuso un valor de diferencia de potencial eléctrico, *V* = 2.45 mV. Se estimaron las incertidumbres para los casos en que: a) los parámetros no están correlacionados y b) sí están correlacionados.

Los parámetros calculados *a*<sub>1</sub>, *a*<sub>2</sub> y *a*<sub>3</sub> son los mismos que los de la tabla (2), así como la matriz de varianza-covarianza. La tabla 6 muestra los resultados y se comparan con los obtenidos con metRology [3]. En esta ocasión Bevington [2] no tomó en cuenta el caso de la función inversa y, por lo tanto, no aparece en esta tabla.

**Tabla 6.** Se muestra la propagación de incertidumbre *u<sub>c</sub>(t)* en la temperatura *t*=80.00 °C y diferencia de potencial de *V*=2.45 mV, de acuerdo al modelo de la ec. (15), con dos alternativas de incertidumbre: a) *u(V)*=0 y b) *u(V)*=0.05 mV.

Resultados	Parám. indep. <i>u<sub>c</sub>(t)</i> /°C	Parám. corr. <i>u<sub>c</sub>(t)</i> /°C
Este trabajo	3.7	0.40
metRology	3.7	0.40

Nuevamente el valor estimado sin considerar la correlación de los parámetros es entre 3 y 9 veces mayor que si se considera la correlación.

**4. CONCLUSIONES**

Se revisó un modelo de interpolación sencillo que se ajustó a un conjunto de datos experimentales. Se calcularon los parámetros del ajuste y se calculó, paso a paso, la matriz de varianza – covarianza.

Se aplicó la regla de propagación de incertidumbres, según el modelo propuesto en la GUM, y se analizó el efecto que tiene la correlación de los parámetros en el resultado final de la estimación de la incertidumbre.

Se encontró que si no se considera la correlación la estimación de la incertidumbre está sobrevalorada por un factor que va desde 3 hasta 9. Otros autores ya han mostrado este punto [2, 4 y 5].

Se presentó una guía para para validar ese software para no correr el riesgo de utilizar la herramienta sin

saber exactamente cómo es que se realizan los cálculos.

En este trabajo se escriben todas las fórmulas que calculan las incertidumbres de tal forma que el lector pueda usar metRology y comprobar que obtiene los mismos resultados que el programa.

La comparación de los resultados directos con los obtenidos vía metRology son totalmente congruentes y, en consecuencia, este trabajo se puede usar como la validación de ese software.

**AGRADECIMIENTOS**

J. C. Sánchez Ochoa y Christian Bouchot agradecen al IPN el apoyo prestado a través del proyecto de investigación, 20131398.

**CONTRIBUCIÓN DE LOS AUTORES**

J C S O escribió, hizo los cálculos y comprobó el software para comparar los resultados con metRology, C B reviso los cálculos, contribuyó y edito la redacción del artículo, E M L escribió, redactó y editó partes del artículo, J L C Q contribuyó a la discusión y manejo de las incertidumbres.

**APÉNDICE.** Derivadas de la ec. 15 vía Máxima.

El modelo original está dado por:

$$V = a_1 + a_2t + a_3t^2$$

Si despejamos la t, tenemos:

$$t = \frac{-a_2 + \sqrt{a_2^2 - 4a_3(a_1 - V)}}{2a_3}$$

Las siguientes derivadas fueron calculadas usando wMaxima [7]

**REFERENCIAS**

[1] BIMP, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP, OIML, Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, International Organisation for Standardisation, 1995.

[2] P.R. Bevington, D. K. Robinson. Data Reduction and Error Analysis for the Physical Science. 3ra. Ed. McGraw Hill. Cap. 7, p. 116. 2003.

[3] <http://www.nist.gov/itl/sed/gsg/metrology-for-microsoft-excel.cfm> Última consulta, 20 de mayo 2014.

[4] R. de Levie. Advanced Excel for Scientific Data Analysis. 2nda. Ed. Oxford University Press. Cap. 2, p. 70. 2008.

[5] I.G. Hughes, T.P.A. Hase. Measurements and their uncertainties, a practical guide to modern error analysis. 1ra. Ed. Oxford University Press. Cap. 7, p. 85. 2010.

[6] M.H. Kutner, C. J. Nachtsheim, J. Neter. Applied Linear Regression Models. 4ta. Ed. McGraw Hill. Cap. 5. p. 176. 2004.

[7] <http://wxMaxima.sourceforge.net/wiki/index.php/tutorials>. Última consulta, 20 de mayo 2014.

$$\frac{\partial t}{\partial a_1} = -\frac{1}{\sqrt{4a_3V - 4a_1a_3 + a_2^2}} \quad (A1)$$

$$\frac{\partial t}{\partial a_2} = \frac{\frac{a_2}{\sqrt{4a_3V - 4a_1a_3 + a_2^2}} - 1}{2a_3} \quad (A2)$$

$$\frac{\partial t}{\partial a_3} = \frac{4V - 4a_1}{4a_3\sqrt{4a_3V - 4a_1a_3 + a_2^2}} - \frac{\sqrt{4a_3V - 4a_1a_3 + a_2^2} - a_2}{2a_3^2} \quad (A3)$$

$$\frac{\partial t}{\partial V} = \frac{1}{\sqrt{4a_3V - 4a_1a_3 + a_2^2}} \quad (A4)$$

# CONTROL METROLÓGICO DE LOS PATRONES DE VOLUMEN

Fis. Pablo Canalejo Cabrera, Ing. Ángel Montero Valdés, Ing. Martín Galán Cruz  
Internacional de Bienes, Servicios e Ingeniería, S.A. de C.V. (IBSEI)  
[info@ibsei.com](mailto:info@ibsei.com)

**Resumen:** En esta ponencia se describen las actividades y los requisitos para el control metrológico de los patrones de referencia de un laboratorio acreditado en volumen de conformidad con la NMX-EC-17025-IMNC 2006. Se presenta un ejemplo de aplicación del modelo de calibración de medidas volumétricas por transferencia volumétrica basado en los lineamientos de Euramet y se discute la estimación de las varianzas consideradas para obtener el presupuesto de incertidumbres y sus contribuciones más importantes. Se describen los límites de control especificados por el laboratorio en base al desempeño metrológico de los patrones en el tiempo.

## INTRODUCCION

El control metrológico de los equipos de medición es una de las tareas importantes del aseguramiento de las mediciones en cualquier organización.

En un laboratorio de calibración acreditado las actividades de control metrológico se basan en los requisitos especificados en la NMX-EC-17025 [1] y su Guía de aplicación [2], documentos regulatorios que se apoyan técnicamente en el OIML D10 [3] y la NMX-CC-10012 [4].

En esta ponencia se describen las actividades y los requisitos para el control metrológico de los patrones volumétricos de referencia y sus resultados, con el objetivo de resaltar la importancia que tiene la deriva del volumen certificado y otros factores de influencia que no deben ser omitidos en el presupuesto de incertidumbres.

En nuestro laboratorio, acreditado por la entidad mexicana de acreditación (ema) para calibrar instrumentos de medición volumen, masa y flujo, el origen de la trazabilidad de las mediciones de volumen son sus patrones de masa, trazables al prototipo 21 del kilogramo que se conservan en el CENAM. La trazabilidad de las mediciones de volumen se garantiza internamente, lo que permite disminuir los costos del control metrológico y facilita, por lo tanto, su realización práctica.

En la sección 1 de esta ponencia se describen las evidencias que demuestran que los patrones de referencia se mantienen bajo control metrológico y en la sección 2 se

describen las características metrológicas de esos patrones de referencia y su relación con las especificaciones del servicio de calibración acreditado de medidas volumétricas.

En la sección 3 se discute el modelo de calibración y los requisitos para el control metrológico. También se analizan los resultados de la aplicación de esos requisitos en los últimos 3 años y se presenta un ejemplo de calibración y la estimación del presupuesto de incertidumbres. Finalmente se presentan conclusiones y recomendaciones.

## 1. CONTROL METROLOGICO

El objetivo del control metrológico es demostrar que los patrones son adecuados para las calibraciones donde participan como referencia.

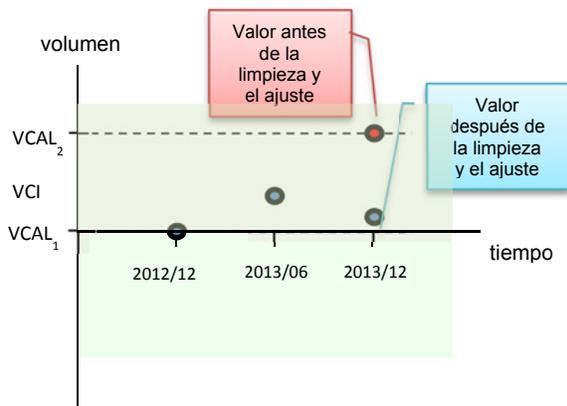
Un patrón es adecuado para una calibración si sus características metrológicas (*CM*) satisfacen las exigencias del servicio (*ES*) y su desempeño metrológico (*DM*) cumple los requisitos del laboratorio (*RL*). Las *CM* y las *ES* se discuten en la sección 2, mientras que el *DM* y los *RL* se discuten en la sección 3.

Las evidencias que posee el laboratorio para demostrar que sus patrones se mantienen bajo control metrológico son:

- la especificación documentada de un período de recalibración de 1 año [5] basado en la experiencia de muchos años de aplicación descrita en la literatura disponible [6 y 7] su experiencia propia y los resultados del análisis de la conducta metrológica de cada patrón,

- los resultados de la calibración inicial de cada patrón antes de ser usado por primera vez y después de haber sido sometidos a modificación o reparación, declarados en los certificados de calibración y registrados en el historial u hoja de vida de cada patrón y los gráficos de control,
- los resultados de las comprobaciones intermedias que se realizan cada 6 meses y su evaluación,
- los resultados de las calibraciones posteriores antes y después de haber realizado cualquier limpieza y/o ajuste,
- los resultados de la comparación de las diferencias entre dos calibraciones sucesivas con los requisitos especificados por el laboratorio.

En la Fig. 1 se muestra un ejemplo de gráfico de control.



**Fig. 1.** Ejemplo de gráfico de control

En la Fig. 1 se observan los resultados de las calibraciones (VCAL) y la comprobación intermedia (VCI), las fechas de calibración y comprobación (año/mes) los valores del patrón antes (rojo) y después (azul) de la limpieza y el ajuste en la última calibración y los límites de control sombreados en verde.

**2. PATRONES DE VOLUMEN**

En la Tabla de capacidad de medición y calibración (CMC) del laboratorio se registran las CM del instrumento bajo calibración (IBC) y la mejor incertidumbre que el laboratorio obtiene en cada servicio. Estos dos parámetros son las ES.

Existen otras especificaciones como el material

de construcción del patrón, el acabado de la superficie interior y la calidad de las válvulas, que se tienen en cuenta para minimizar el efecto de otros factores de influencia en la variabilidad de los resultados de medición.

En la Tabla de CMC del laboratorio, (Ver la página web de la ema [8]), se especifican las CM de los patrones y sus incertidumbres ( $U_p$ ), según las incertidumbres de los IBC ( $U_{IBC}$ ) de la forma:

$$U_p \leq \frac{1}{n} U_{IBC}$$

En la Tabla 1 se muestra la capacidad nominal (Cap.), la resolución de la escala (Res) y la incertidumbre expandida (U) de los IBC y los patrones de referencia.

IBC			Patrones de referencia		
Cap. L	Res. mL	U %	Cap. L	Res. mL	U %
20	10	0.03	20	5	0.02
50	10	0.03	50	5	0.02
100	25	0.03	100	10	0.02
200	25	0.03	200	10	0.02
500	100	0.03	100	10	0.02
1 000	200	0.03	200	10	0.02
2 000	200	0.03	200	10	0.02

**Tabla 1.** ES y CM de acuerdo a la CMC

Los valores de la Tabla 1 (Ver Tabla de CMC del laboratorio [8]) fueron obtenidos asumiendo que las contribuciones por deriva del patrón y otros factores adicionales son despreciables.

Los patrones de referencia del laboratorio son medidas volumétricas de cuello graduado, fabricadas en acero inoxidable, con superficie interior pulida, (Ver Fig. 2) usados para calibrar otras medidas volumétricas (MV).



**Fig 2.** Patrones de 20 L y 50 L

El laboratorio posee otros patrones volumétricos que no son objeto de esta ponencia, los cuales se utilizan básicamente como patrones para calibrar medidores de flujo y ocasionalmente, tanques fijos y móviles.

### 3. CALIBRACION DE MV

El modelo de calibración utilizado por el laboratorio se basa en los lineamientos de calibración de Euramet [9] y es el siguiente

$$V_t = V_0[1 - \alpha(t'_p - t_p) + \beta(t_x - t_p) + \gamma(t'_x - t_x)] + C_m + C_r + C_a \quad (1)$$

donde:

- $V_0$  Volumen del patrón de referencia, L,
- $t_p$  Temperatura del líquido en el patrón, °C,
- $t_x$  Temperatura del líquido en el IBC, °C,
- $\alpha$  Coeficiente de expansión del patrón, °C<sup>-1</sup>,
- $\beta$  Coeficiente de expansión del agua, °C<sup>-1</sup>,
- $\gamma$  Coeficiente de expansión del IBC, °C<sup>-1</sup>,
- $C_m$  Corrección por la lectura del menisco, L,
- $C_r$  Corrección por repetibilidad, L,
- $C_a$  Corrección por factores adicionales, L,
- $t'_p$  y  $t'_x$ , = 20 °C (son constantes)

Las variables  $V_0$  y  $V_t$  tienen en cuenta las correcciones aplicables cuando en el proceso de calibración ocurre una desviación del nivel de líquido con respecto al trazo cero de la escala del cuello en ambas medidas volumétricas.

Asumiendo que las magnitudes de entrada son linealmente independientes, la varianza de la magnitud de salida se estima por:

$$u^2(V_t) = \left(\frac{\partial V_t}{\partial V_0}\right)^2 u^2(V_0) + \left(\frac{\partial V_t}{\partial t_p}\right)^2 u^2(t_p) + \left(\frac{\partial V_t}{\partial t_x}\right)^2 u^2(t_x) + \left(\frac{\partial V_t}{\partial \alpha}\right)^2 u^2(\alpha) + \left(\frac{\partial V_t}{\partial \gamma}\right)^2 u^2(\gamma) + \left(\frac{\partial V_t}{\partial \beta}\right)^2 u^2(\beta) + u^2(C_m) + u^2(C_r) + u^2(C_a) \quad (2)$$

El modelo es ligeramente diferente al descrito en la guía de trazabilidad e incertidumbres para transferencia volumétrica publicada por la ema y el CENAM en el 2004 [10].

Cuando un patrón se usa inmediatamente después de calibrado, la contribución a la incertidumbre del volumen certificado es:

$$u^2(V_0) = u_{cal}^2(V_0) = \left(\frac{U_{cal}(V_0)}{k}\right)^2 \quad (3)$$

Donde  $k$  es el factor de cobertura. En la medida que el tiempo transcurre, uno espera que el volumen certificado varíe y por tanto hay que considerar una corrección por esa deriva, cuyo mejor estimado es cero y su contribución a la varianza se puede estimar como:

$$u^2(V_0) = u_{cal}^2(V_0) + u_D^2(V_0) \quad (4)$$

Los lineamientos de Euramet [9], consideran que la contribución por deriva se debe estimar como:

$$u_D^2(V_0) = \frac{D^2}{12} \quad (5)$$

En la práctica se considera un intervalo de variación  $D$  para el volumen certificado  $V_{01}$  tal que  $D = V_{02} - V_{01}$ , donde  $V_{02}$  es el volumen antes de cualquier limpieza o ajuste en la próxima calibración (Ver Fig. 3).

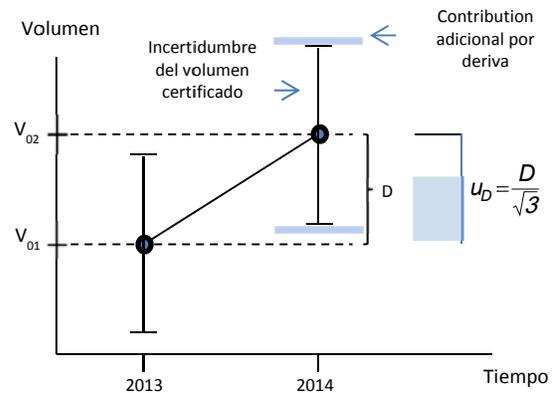


Fig.3 Contribución por deriva

La Fig. 3 el valor de  $V_{01}$  de un patrón en el 2013 y  $V_{02}$  en el 2014 con sus respectivas incertidumbres, así como el intervalo de variación  $D$  dentro del cual se espera encontrar el volumen del patrón en un periodo entre dos calibraciones sucesivas, con alta probabilidad.

Asumiendo para la deriva una distribución asimétrica (Ver F.2.4.4 de la GUM [11]), en lugar de la ecuación (5) es más apropiado considerar:

$$u_D^2(V_0) = \frac{D^2}{3} \quad (6)$$

Como se aprecia en la Fig. 3,  $D$  es un indicador del desempeño metrológico ( $DM$ ) de los patrones, a partir del cual se definen los límites máximos de control ( $RL$ ), como  $D \leq RL$ .

A partir del comportamiento histórico de sus patrones, el laboratorio ha estimado  $RL = \tau U_{cal}$  donde  $\tau = 0.5$  y  $U_{cal}$  es la incertidumbre de calibración de los patrones (Ver Tabla 1).

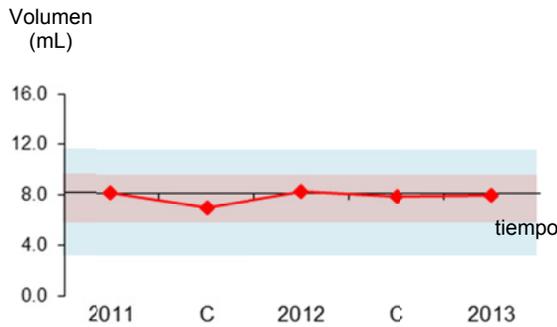


Gráfico de control 20 L x 5 mL

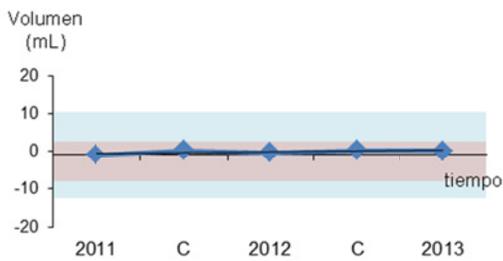


Gráfico de control 50 L x 5 mL

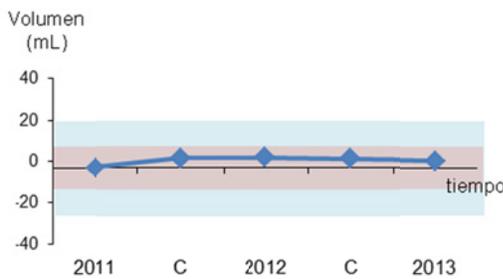


Gráfico de control 100 L x 10 mL

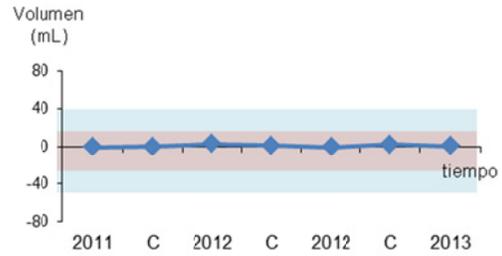


Gráfico de control 200 L x 10 mL

**Fig 4.** Gráficos de control de los patrones de referencia en los últimos 3 años.

El valor de  $\tau = 0.5$ , ha sido estimado como un valor práctico que contiene a la mayor diferencia de volumen obtenida en las calibraciones y comprobaciones intermedias llevadas a cabo en los últimos 3 años, dividida por la incertidumbre de calibración correspondiente (Ver los gráficos de la Fig. 4).

Por ejemplo, la mayor diferencia obtenida para el patrón de 20 L es 1.3 mL, que dividida por la incertidumbre aplicable de 4 mL (Ver Tabla 1) resulta 0.33, que es un valor menor que 0.5.

En la Fig. 4 se muestran los gráficos de control con los resultados del control metrológico de los patrones de referencia en los últimos 3 años. Las bandas azules representan los valores de la incertidumbre de calibración de cada patrón (Ver Tabla 1), mientras las bandas en rojo representan el valor de  $RL$ .

En la Tabla 2 se muestran los datos de entrada de una calibración de una medida volumétrica de 20 L x 10 mL realizada con el patrón de referencia de 20 L x 5 mL.

Magnitud de entrada	símbolo	Ejemplo 1
		Valor
Volumen del patrón	$V_0$	20.0001 L
Incertidumbre del patrón	$U(V_0)$	0.02 %
Factor de cobertura	$k$	2
Deriva del patrón	$RL$	0.01 %
Temperatura del líquido en el patrón	$t_p$	19.9 °C
Temperatura del líquido en el IBC	$t_x$	20.0 °C
Coefficiente de expansión del patrón	$\alpha$	$48 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
Coefficiente de expansión del líquido	$\beta$	$2.1 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
Coefficiente de expansión del IBC	$\gamma$	$48 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
Consideraciones para las correcciones aplicables		
Menisco en el IBC	$C_m$	0

Repetibilidad	$C_r$	0
Factores adicionales	$C_a$	0

**Tabla 2. Datos de entrada y consideraciones**

A partir de la información de los gráficos de control, en la Tabla 2 se ha indicado el valor de  $RL = 0.01 \%$  del volumen nominal, que es el límite máximo para la deriva considerado por el laboratorio para sus patrones de referencia.

Aplicando las ecuaciones (1) y (2) al ejemplo de calibración que se ilustra a través de los valores de entrada indicados en la Tabla 2, se han estimado los valores de cada una de las contribuciones a la incertidumbre de calibración, los cuales se indican en el presupuesto de incertidumbres que se muestra en la Tabla 3.

Símbolo	Fuente de variación	Incertidumbre estándar	Coeficiente de sensibilidad $c_i = \frac{\partial V_t}{\partial x_i}$	Contribuciones en L y L <sup>2</sup>		Peso en %
		$u(x_i)$		$c_i \times u(x_i)$	$[c_i \times u(x_i)]^2$	
$u(V_0)$	Volumen del patrón de referencia	0.0021 L	1.000016	0.0025	$6.1 \times 10^{-6}$	37.99
$u(t_p)$	Temperatura del líquido en el patrón,	0.093 °C	-0.0032 L °C <sup>-1</sup>	-0.00030	$9.1 \times 10^{-8}$	0.79
$u(t_x)$	Temperatura del líquido en el IBC,	0.093 °C	0.0032 L °C <sup>-1</sup>	0.00030	$9.1 \times 10^{-8}$	0.79
$u(\alpha)$	Coefficiente cubico de expansión del material del patrón	$1.4 \times 10^{-6} \text{ °C}^{-1}$	-2 L °C	-0.0000028	$7.8 \times 10^{-12}$	0.00
$u(\beta)$	Coefficiente cubico de expansión del agua	$6.1 \times 10^{-6} \text{ °C}^{-1}$	2 L °C	0.000012	$1.4 \times 10^{-10}$	0.00
$u(\gamma)$	Coefficiente cubico de expansión del material del IBC,	$1.4 \times 10^{-6} \text{ °C}^{-1}$	0.0 L °C	0.0	0	0.00
$u(C_m)$	Corrección por la lectura del menisco	0.0023 L	1	0.0023	$5.3 \times 10^{-6}$	47.45
$u(C_r)$	Corrección por repetibilidad	0.00083 L	1	0.00083	$6.9 \times 10^{-7}$	6.18
$u(C_a)$	Corrección debida a otros factores de influencia	0.00087 L	1	0.00087	$7.6 \times 10^{-7}$	6.79
Varianza de la magnitud de salida (L <sup>2</sup> )					$1.1 \times 10^{-5}$	100.00
Incertidumbre estándar combinada de la magnitud de salida (L)					0.0033	
Incertidumbre expandida de la magnitud de salida (L)					0.0067	
Incertidumbre expandida de la magnitud de salida (%)					0.033	

**Tabla 3. Presupuesto de incertidumbres**

Las contribuciones a la incertidumbre asociadas a la temperatura y los coeficientes de expansión se estimaron de la forma que se describe en los lineamientos de Euramet [9].

En la Tabla 3 se muestra la incertidumbre obtenida 0.033 % ligeramente mayor que el valor declarado en la Tabla de CMC (Ver Tabla 1). La diferencia se debe a las contribuciones por deriva y otros factores adicionales.

Las mayores contribuciones en la Tabla 3 corresponden al volumen de referencia y la lectura del menisco en el patrón y el IBC. El volumen de referencia aporta el 38 % y la contribución por deriva, generalmente omitida, aporta el 5 % de la contribución del patrón (0.1 % de la incertidumbre total).

Este resultado significa que la contribución por deriva es despreciable, sin embargo, es conveniente tener las evidencias que sustenten esa afirmación.

En la SP 250-72 del 2006 [12], se recomienda considerar una incertidumbre debida a la lectura del menisco de 0.25 Res para ambas medidas. En nuestra experiencia la altura del menisco es del orden de la resolución de la escala y la contribución a la incertidumbre se debe estimar asumiendo una distribución triangular (Ver página 8 de Euramet cg 19 [13]). La contribución aporta el 48 % de la incertidumbre total y fue estimada por:

$$u^2(C_m) = u^2(C_{mp}) + u^2(C_{mIBC}) \tag{7}$$

donde:

$$u^2(C_{mp}) = \frac{(2.5 \text{ mL})^2}{6} \quad \text{y} \quad u^2(C_{mBC}) = \frac{(5 \text{ mL})^2}{6}$$

Los factores adicionales que se describen en los lineamientos de Euramet [9] y sus incertidumbres recomendadas se indican en la Tabla 4.

Estos factores se consideran linealmente independientes, de modo que su contribución total se estima como la incertidumbre estándar combinada aplicando la Ley de propagación de las incertidumbres

Factor adicional	Capacidad nominal			
	20 L	50 L	100 L	200 L
Burbujas de aire en el líquido	0.20	0.5	1.0	2.0
Evaporación	0.51	1.3	2.6	5.2
Variación del líquido retenido	0.68	1.7	3.4	6.8

**Tabla 4.** Valores de incertidumbre estándar recomendados en (mL)\*

\*Valores recomendados los lineamientos de Euramet [9].

La repetibilidad fue estimada asumiendo una distribución normal con 5 grados de libertad. Su aporte es del 6 %. Este resultado es consistente con los obtenidos en el ensayo de aptitud conducido por el CENAM en 2011, donde el laboratorio obtuvo resultados satisfactorios. El intervalo máximo de variación obtenido fue de 0.6 mL en 20 L [14].

#### 4. CONCLUSIONES

La ponencia describe las actividades y los requisitos para el control metrológico de los patrones de referencia del laboratorio y sus resultados.

Se ha presentado un ejemplo de calibración y estimado el presupuesto de incertidumbre para resaltar la importancia de las contribuciones por deriva del volumen certificado y otros factores de influencia que no deben ser omitidos en el presupuesto de incertidumbres de un laboratorio acreditado.

A diferencia del modelo anterior que omite esas contribuciones, el modelo utilizado actualmente por el laboratorio para los servicios acreditados donde se utilizan sus patrones volumétricos de referencia ambas contribuciones son tenidas en cuenta. El

modelo se basa en los lineamientos de Euramet, aunque los criterios para estimar algunas contribuciones a la incertidumbre son diferentes.

Aplicando el modelo descrito al mejor de los instrumentos calibrados de manera rutinaria, la incertidumbre obtenida es mayor que el valor declarado en la Tabla de CMC en un 10 % debido justamente a la contribución por deriva y por los factores adicionales que aportan el 7 % de la incertidumbre total. Los mayores aportes a la incertidumbre sin embargo, siguen siendo el volumen de referencia y la lectura del menisco.

Las evidencias del laboratorio para demostrar que sus patrones de referencia se encuentran bajo control metrológico demuestran que el aporte de la deriva es despreciable, sin embargo es importante sustentar con evidencias esa afirmación en cada caso.

En los gráficos de control de cada patrón donde la deriva  $D$  es un indicador de su desempeño metrológico entre calibraciones sucesivas, el laboratorio define límites de control ( $RL = 0.5 U$ ), de manera que  $D \leq RL$ . Los resultados del control metrológico obtenidos en los últimos 3 años demuestran la validez de los límites de control elegidos. Los límites se aplican para estimar la contribución por deriva de manera uniforme en todos los servicios acreditados donde participan sus patrones de referencia.

El contenido de la ponencia puede ser replicado en cualquier laboratorio acreditado que cuente con patrones de referencia. En nuestro caso, es recomendable realizar un análisis similar para los patrones que se utilizan en la calibración de medidores de flujo

#### BIBLIOGRAFIA

- [1] NMX-EC-17025-IMNC-2006. "Requisitos para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración"
- [2] Criterios de aplicación de la NMX-EC-17025-IMNC-2006, ema, 2014.
- [3] OIML D10-2007 "Guidelines for the determination of calibration intervals of measuring instruments"
- [4] NMX-CC-10012-IMNC-2004 "Sistemas de gestión de mediciones — Requisitos

- para procesos de medición y equipos de medición”
- [5] IBSI-PT-001 “Procedimiento de Trazabilidad”, IBSEI, 2014.
  - [6] OIML G-7 “Guía de Calibración”, 2007
  - [7] Soriano, B. et al. “Determinación de intervalos de calibración”, Mexico, 2004.
  - [8] [www.ema.org](http://www.ema.org).
  - [9] Guidelines on the Calibration of Standard Capacity Measures using the Volumetric Method EURAMET cg-21 V. 1.0 (04/2013)
  - [10] Guía técnica sobre trazabilidad e incertidumbre en la calibración de medidas volumétricas por el método de transferencia volumétrica, ema-CENAM, México, Junio 2004.
  - [11] Evaluation of measurement data — Guide to the expression of uncertainty in measurement, First edition September 2008, JCGM 2008
  - [12] NIST special publication, SP-250-72 “Calibration services for liquid volume”, 2006.
  - [13] Guidelines on the determination of uncertainty in gravimetric volume calibration EURAMET cg-19 Version 2.1 (03/2012)
  - [14] Informe del ensayo de aptitud en la magnitud de volumen en la calibración de recipientes volumétricos de cuello graduado EMA-CENAM-V01-2011, Mexico, junio 27 del 2012.

# NOMOGRAMAS PARA LA CORRECCIÓN POR AJUSTE DEL MENISCO EN RECIPIENTES VOLUMÉTRICOS NO NORMALIZADOS

Omar J. Purata<sup>a</sup>, Haideé L. González<sup>b</sup>, Elvia Funes<sup>b</sup> y José A. Echavarrí<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Universidad de Guanajuato

Fraccionamiento I, El Establo, C.P. 36250, Guanajuato, Gto.

(473) 735 2900 ext. 2653, [opurata@ugto.mx](mailto:opurata@ugto.mx)

<sup>b</sup>CIATEC, A.C.

Omega 201, Fracc. Delta, C.P. 37545, León, Gto.

(477) 710 0011, [hgonzalez@ciatec.mx](mailto:hgonzalez@ciatec.mx), [jechavarrí@ciatec.mx](mailto:jechavarrí@ciatec.mx), [efunes@ciatec.mx](mailto:efunes@ciatec.mx)

**Resumen:** En la normatividad internacional se especifican valores del diámetro interno de ciertos recipientes volumétricos (pipetas, buretas, etc.), necesarios para la estimación de incertidumbre de la medición del volumen a 20 °C. Sin embargo, comúnmente se requiere la calibración de otros recipientes volumétricos no normalizados (tubos para centrífuga, conos Imhoff, etc.) cuya presencia en la industria es abundante y para los que no hay datos publicados de sus diámetros internos. Se construyeron nomogramas a partir de las mediciones de los diámetros internos de recipientes no normalizados. En ellos se puede leer directamente la contribución a la incertidumbre por el ajuste del menisco, dado el punto de calibración.

## 1. INTRODUCCIÓN

En la estimación de la incertidumbre de medición, durante la calibración del volumen a 20 °C de recipientes volumétricos por el método gravimétrico, se deben tomar en cuenta diversas magnitudes de entrada, entre las que se encuentra la corrección por resolución en el ajuste del menisco del instrumento bajo calibración. La evaluación de esta contribución es del tipo B y depende del error en el ajuste del menisco y del diámetro interno del recipiente en la línea de aforo o punto bajo calibración [1].

En la normatividad disponible se reportan valores típicos del error en el ajuste del menisco [2, 3], el cual dependerá de la habilidad del operador y de las ayudas visuales de que disponga (lupas, microscopios, etc.) Existen normas internacionales para las especificaciones geométricas de diversos recipientes volumétricos, por ejemplo, matraces, pipetas volumétricas y graduadas, buretas, etc. En dicha normatividad, se incluye la especificación del diámetro interno de los instrumentos, lo que permite calcular la contribución por resolución en el ajuste del menisco como se muestra en las Tablas B.2, de [2, 3].

Por otra parte, en México es común que a un laboratorio de calibración se le solicite la calibración de otros recipientes volumétricos, *no normalizados*, cuyo uso en el sector industrial nacional está muy

arraigado. Entre estos instrumentos se encuentran: conos Imhoff, tubos para centrífuga (con parte superior recta o tipo pera), trampas para agua, matraces Erlenmeyer, etc. Desafortunadamente, no se encontraron datos publicados del diámetro interno, a distintos puntos de medición, para este tipo de recipientes volumétricos, de los cuales la mayoría presenta una forma cónica y no cilíndrica.

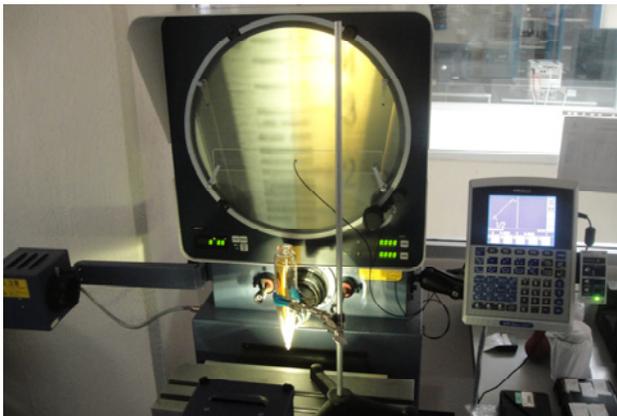
En este trabajo se realizaron mediciones de los diámetros internos de recipientes no normalizados utilizando un comparador óptico según un procedimiento de medición acreditado. Los resultados de las mediciones fueron validados (Sección 2.3) por comparación con los resultados obtenidos por el mismo operador, mismas condiciones y mismo equipo con recipientes volumétricos normalizados, en los cuales se puede comparar el diámetro medido contra el reportado en la literatura correspondiente.

Una vez obtenidos los datos de diámetro interno, se calculó la corrección por resolución en el ajuste del menisco, para varios recipientes no normalizados y distintos valores del error en la posición del menisco. Los resultados se muestran en forma de nomogramas en los que se puede leer directamente el valor de la corrección por resolución en el ajuste del menisco, dado el aforo del recipiente y el valor del error en el ajuste del menisco, tal como lo sugieren [2, 3], para el caso de recipientes normalizados.

**2. MATERIALES Y MÉTODOS**

**2.1. Medición del diámetro interno de recipientes volumétricos**

Para la medición de los diámetros internos se utilizó un comparador óptico con un tipo de lente de 20X con intervalo de medida en el eje X de (0 a 250) mm y en el eje Y de (0 a 150) mm, con resolución del visualizador de 0.001 mm. La medición se realizó según el procedimiento de un laboratorio acreditado bajo la norma NMX-EC-17025-IMNC-2006 [4]. Básicamente consiste en colocar el recipiente volumétrico de forma vertical, utilizando un aditamento para su correcta sujeción. Se utiliza un nivel de burbuja para asegurar que está nivelado y se ajusta la imagen del recipiente hasta encontrar las paredes internas y se toma la lectura del diámetro interno (Figura 1).



**Fig. 1.** Medición del diámetro interno de un tubo para centrífuga con el comparador óptico.

**2.2. Incertidumbre de la medición del diámetro interno ( $u_{Di}$ ) por medio de un comparador óptico**

Esta incertidumbre tiene una forma de evaluación tipo B y considera las siguientes contribuciones:

- Incertidumbre por repetibilidad en las mediciones con el comparador óptico  $u(rep_{co})$
- Resolución del comparador óptico  $u(d_{co})$
- Informe de calibración del comparador óptico  $u(P_{co})$

La combinación de estas contribuciones permitirá calcular la incertidumbre de la medición del diámetro interno:

$$u_{(D_i)} = \sqrt{u(rep_{co})^2 + u(d_{co})^2 + u(P_{co})^2} \quad (1)$$

La incertidumbre expandida de medida del diámetro interno se calcula con un factor de cobertura de  $k = 2$ . Los valores obtenidos oscilan entre el 0.004 % al 0.045 % relativo al valor promedio de las mediciones.

**2.3. Validación del método de medición usando recipientes normalizados**

Se muestran en seguida los resultados obtenidos al aplicar la metodología propuesta en la medición de diámetros internos de recipientes normalizados. La Tabla 1 contiene los resultados de las mediciones realizadas en varios tipos y marcas de recipientes volumétricos normalizados. Es evidente la concordancia entre los valores de las normas y los resultados de las mediciones.

Recipiente	Norma	DI norma / mm	DI medido / mm	U (k=2) / mm
Matraz volumétrico Pyrex 100 ml	ISO 1042:1998 [5]	13 ± 1	13.743	0.003 9
Matraz volumétrico Marienfeld 100 ml	ISO 1042:1998 [5]	13 ± 1	12.373	0.002 5
Pipeta volumétrica Pyrex 10 ml	ISO 648:2008 [6]	≤ 5	4.783	0.001 9
Pipeta volumétrica Assistant 5 ml	ISO 648:2008 [6]	≤ 4.5	3.324	0.001 7

**Tabla 1.** Diámetros internos de recipientes normalizados vs datos de la normatividad correspondiente.

DI norma = Diámetro interno especificado en la norma.

DI medido = Diámetro interno medido con el comparador óptico

**2.4. Estimación de la incertidumbre por ajuste del menisco**

En la estimación de la incertidumbre de medición, durante el cálculo del volumen a 20 °C de recipientes volumétricos, está involucrada una contribución conocida como corrección por resolución en el ajuste del menisco del instrumento bajo calibración [1, 2, 3, 7]. Como se ilustra en [1, 2], para el caso de recipientes volumétricos normalizados, el cálculo de esta variable

corresponde al volumen de un cilindro recto y se puede expresar mediante la fórmula:

$$C_{res} = \frac{\pi D_i^2 h}{4} \quad (2)$$

Donde:

$C_{res}$  = Corrección por resolución en el ajuste del menisco del instrumento bajo calibración,  $\text{cm}^3$ ;

$D_i$  = Diámetro interno del instrumento en la posición del menisco,  $\text{cm}$ ;

$h$  = error en la posición del ajuste del menisco,  $\text{cm}$ ; es la distancia vertical (abajo y arriba de la línea de aforo) que cubre el ajuste del menisco, y está influenciada por la distancia que mantenga el operador entre él y el instrumento, así como por los auxiliares visuales que utilice durante la medición.

Es conveniente aclarar que aun cuando los recipientes no normalizados tienen formas cónicas y no cilíndricas, dados los bajos valores de  $h$  que pueden alcanzarse en los laboratorios, no existe una diferencia significativa al determinar  $C_{res}$  con la fórmula de un cono truncado en lugar de la fórmula correspondiente a un cilindro [8].

Por otra parte, la relación entre el aforo o alcance de la medición en los recipientes volumétricos no normalizados, y el diámetro interno de los mismos dentro de su sección cónica, puede modelarse adecuadamente con ecuaciones de la forma

$$D_i = KA^p \quad (3)$$

Donde:

$D_i$  = Diámetro interno del instrumento,  $\text{cm}$ ;

$A$  = aforo o volumen medido,  $\text{cm}^3$ ; y

$K, p$  = Constantes del modelo de regresión potencial de la relación entre el volumen medido en la sección cónica del recipiente volumétrico y su diámetro interno.

Para el uso de la Ecuación (3) se obtuvieron las constantes  $K$  y  $p$  de cada uno de los recipientes no normalizados mencionados en la sección Resultados. Los coeficientes de determinación ( $R^2$ ) obtenidos van desde 0.9794 a 0.9994, lo cual indica un buen desempeño de los modelos estadísticos para predecir los valores experimentales (medidos).

## 2.5. Nomogramas

Los nomogramas (del griego *nomos*: ley) son representaciones gráficas de relaciones o leyes matemáticas [9]. Los nomogramas sobreviven a las

computadoras debido a su versatilidad para mostrar la solución de complejas ecuaciones no lineales, así como a su atractivo didáctico. Aunque se pueden construir muchos tipos de nomogramas, el más común es el de escalas paralelas, que consiste generalmente en tres escalas lineales o curvadas en las que se muestran los valores de dos variables independientes y una dependiente. Su uso es sencillo: se ubican con un punto los valores de las dos variables independientes en las escalas respectivas, luego se traza una línea recta que una a ambos puntos. La intersección de la recta trazada con la tercera escala es el valor de la variable dependiente. En este trabajo se construyeron nomogramas de escalas paralelas que muestran la solución simultánea de las Ecuaciones (2) y (3). Para la construcción de los nomogramas se utilizó un software de licencia libre especializado llamado *Pynomo* [10].

## 2.6. Metodología para realizar un Nomograma con Pynomo

*Pynomo* fue desarrollado en lenguaje Python por Leif Roschier bajo licencia GPL3. El software permite la creación de nomogramas mediante la escritura de un script (en Python) que puede elaborarse en cualquier editor de textos, según sea la plataforma o sistema operativo sobre la que se haya instalado el programa.

La metodología que se utiliza en *Pynomo* para la generación de un nomograma es la siguiente:

1. Definir el tipo de nomograma que se desea construir. *Pynomo* permite crear diez tipos distintos de nomogramas, incluidos los de escalas circulares.
2. Definir la función que se desea resolver con el nomograma. En esta etapa deberá realizarse la transformación necesaria para adecuar la forma de la ecuación a alguna de las señaladas en [10].
3. Generar el script del nomograma, en el cual se definen los parámetros visuales del nomograma, como son los títulos y valores extremos de las escalas; ubicación de los títulos respecto de las escalas; título del nomograma; grosor de las marcas de graduación, etc. También se definen las características geométricas del papel para conservar el escalamiento del nomograma.
4. Finalmente se compila y ejecuta el script para generar un archivo con el nomograma en formato *pdf* o *eps*.

Por otra parte, la metodología específica para la construcción del nomograma de un recipiente volumétrico no normalizado es la siguiente:

- Utilizando el comparador óptico, medir los diámetros internos ( $D_i$ ) del recipiente volumétrico a distintos valores de aforo  $A$ .
- Ajustar a la Ecuación (3) los resultados de las mediciones para determinar  $K$  y  $p$ .
- Con los valores medidos de  $D_i$ , y para los valores extremos de  $h$  reportados en [1, 2, 3], encontrar  $C_{res}$  con la Ecuación (2).
- Con los vectores de datos de  $A$ ,  $h$  y  $C_{res}$ , programar el modelo de solución de las Ecuaciones (2) y (3) para la construcción del Nomograma correspondiente.

### 3. RESULTADOS

Las Figuras 2 y 3 muestran a página completa, en aras de la utilidad y facilidad de lectura, los nomogramas correspondientes a un par de recipientes volumétricos no normalizados, en este caso una trampa para agua y un tubo para centrífuga. Las variables independientes son el aforo ( $A$ ), y el error en la posición del menisco ( $h$ ), mientras que la variable dependiente es la corrección por resolución en el ajuste del menisco ( $C_{res}$ ).

Por ejemplo, suponga que se quiere conocer el valor de la corrección por resolución en el ajuste del menisco,  $C_{res}$ , del tubo para centrífuga de la Figura 3 en el aforo a  $1 \text{ cm}^3$ , para un error en el ajuste del menisco,  $h$ , de  $0.01 \text{ cm}$ . El procedimiento de uso del nomograma es:

- Se ubica en la escala de la izquierda el valor del aforo,  $A = 1 \text{ cm}^3$ ;
- Se traza una línea recta (línea roja punteada de la Figura 3), desde ese punto hasta cruzar por el punto correspondiente al valor de  $h = 0.01 \text{ cm}$  de la escala central;
- Se prolonga la línea hasta el cruce con la tercera escala, donde se puede leer el valor de  $C_{res} = 0.01 \text{ cm}^3$ , aproximadamente.

### 4. DISCUSIÓN

Una vez que se tienen los nomogramas, ya no se necesita resolver las Ecuaciones (2) y (3) para cada combinación de aforo y error en la posición del ajuste del menisco. Únicamente se usa el nomograma correspondiente al instrumento en

cuestión para leer directamente el valor de  $C_{res}$  que corresponde al valor dado de  $A$  y  $h$ .

Se optó por mostrar únicamente un par de nomogramas por cuestiones de espacio y para no sacrificar la facilidad y claridad de lectura al insertar nomogramas de tamaño pequeño en el documento.

La elección de los recipientes volumétricos no normalizados está basada en la información del laboratorio acreditado de una de las instituciones de adscripción de los autores, que muestra que los tubos para centrífuga abarcan casi el 40 % de los recipientes volumétricos no normalizados a los que se les realiza calibración, mientras que las trampas para agua representan un 13 % adicional.

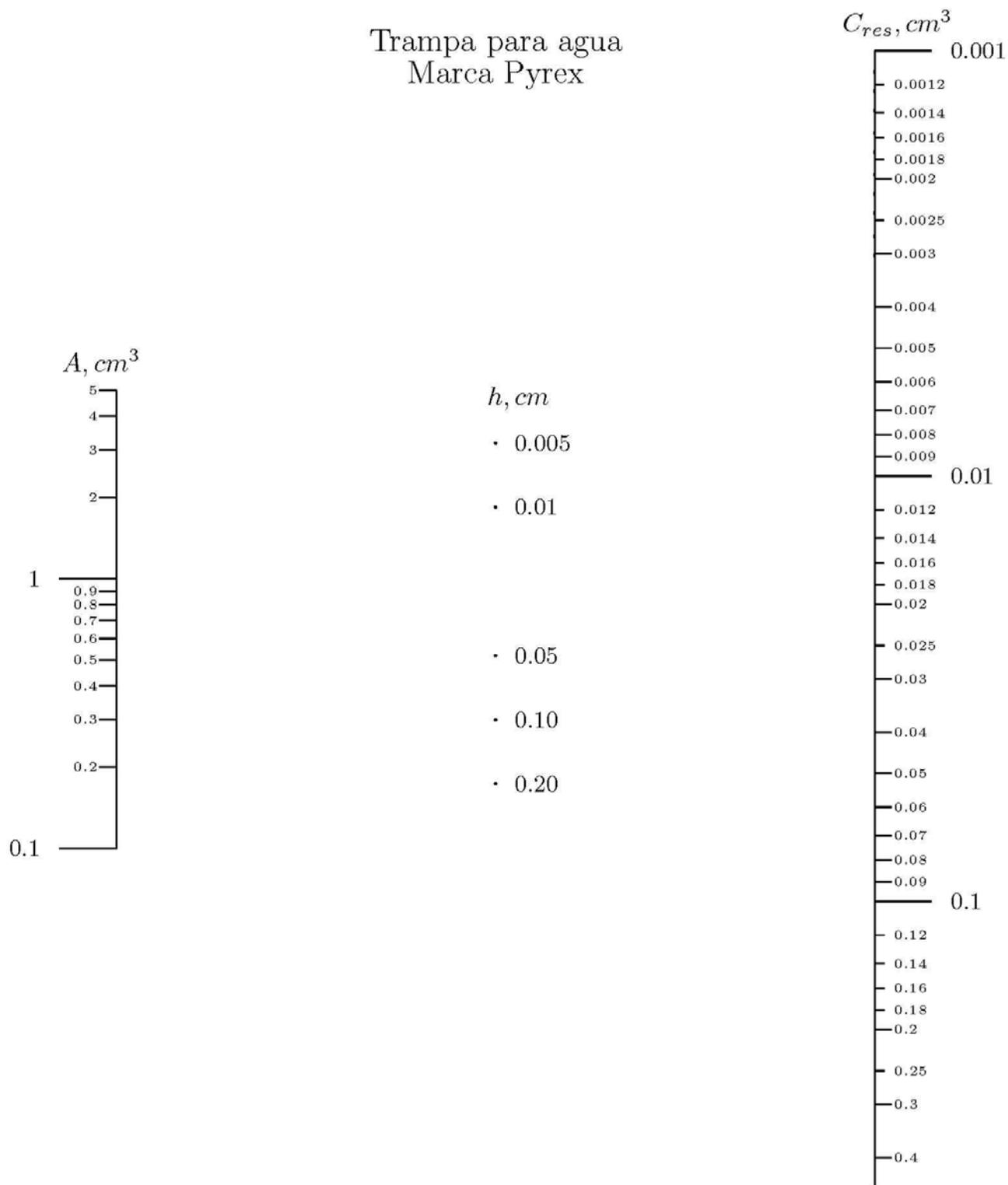
### 5. CONCLUSIONES

Se detectó una carencia de información disponible sobre los diámetros internos de recipientes volumétricos no normalizados. Sin esta información, los laboratorios no tienen las condiciones para estimar correctamente la incertidumbre debida a la corrección por resolución en el ajuste del menisco durante la calibración de dichos recipientes, cuyo uso es considerable en la industria.

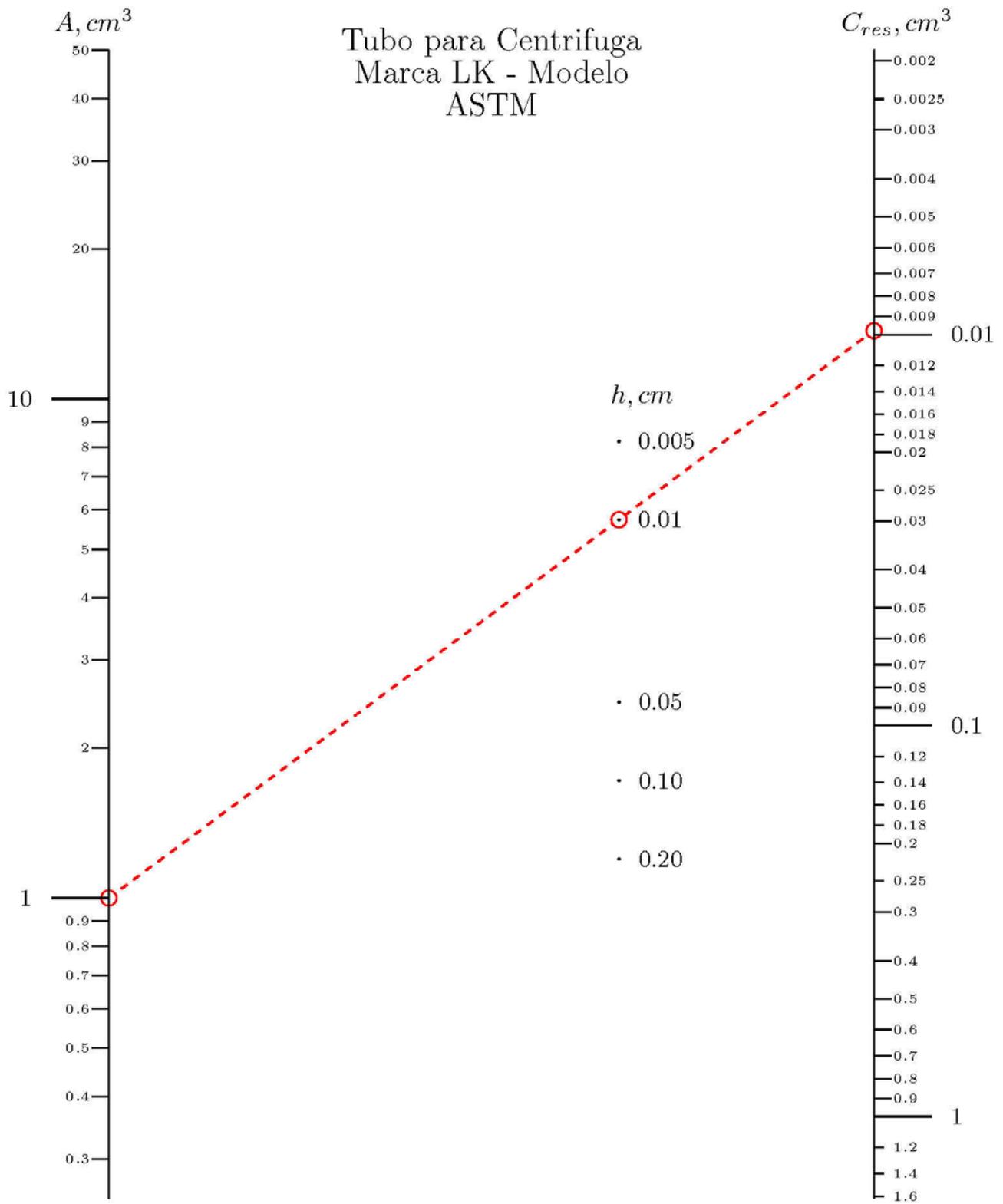
Se realizaron mediciones del diámetro interno de recipientes no normalizados, utilizando un sistema de medición confiable y válido, con valores de incertidumbre relativa en la medición menores a 0.5 %. Con la información experimental se construyeron nomogramas para diversos recipientes, que han permitido tener datos confiables y disponibles en cualquier momento, así como lograr la reducción significativa del tiempo de determinación del valor de la corrección por ajuste del menisco durante la calibración de recipientes volumétricos no normalizados.

### REFERENCIAS

- CENAM-ema, Guía técnica sobre trazabilidad e incertidumbre en los servicios de calibración de recipientes volumétricos por el método gravimétrico, <http://www.cenam.mx>, 2009.
- NMX-CH-4787-IMNC-2010, Cristalería de laboratorio – Instrumentos volumétricos – Métodos para la calibración de su capacidad y uso, Instituto Mexicano de Normalización y Certificación, A.C. (Distrito Federal, México)



**Fig. 2.** Ejemplo de nomograma de un recipiente volumétrico no normalizado (trampa para agua Pyrex®).



**Fig. 3.** Otro ejemplo de nomograma de un recipiente no normalizado (tubo para centrifuga ASTM – LK®).

- 
- [3] ISO 4787:2010(E), Laboratory glassware – Volumetric instruments – Methods for testing of capacity and for use, International Organization for Standardization (Ginebra, Suiza).
  - [4] NMX-EC-17025-IMNC-2006, Evaluación de la conformidad – Requisitos generales para la competencias de los laboratorios de ensayo y de calibración, Instituto Mexicano de Normalización y Certificación, A.C. (Distrito Federal, México).
  - [5] ISO 1042:1998(E), Laboratory glassware – One-mark volumetric flasks, International Organization for Standardization (Ginebra, Suiza).
  - [6] ISO 648:2008(E), Laboratory glassware – Single-volume pipettes, International Organization for Standardization (Ginebra, Suiza).
  - [7] EURAMET cg-19:2012, Guidelines on the determination of uncertainty in gravimetric volume calibration, European Association of National Metrology Institutes (Braunschweig, Alemania).
  - [8] O. J. Purata, J. A. Echavarri, H. L. González y E. Funes, “Análisis del cálculo del error relativo a la posición del menisco en recipientes volumétricos cónicos”, sometido a publicación en el Simposio de Metrología CENAM 2014.
  - [9] R. Doerfler, “The Lost Art of Nomography”, en The UMAP Journal, Vol. 30, pp. 457-493, 2009.
  - [10] R. Doerfler, “Creating Nomograms with the PyNomo Software”, <http://www.myreckonings.com>, 2014-01-06.

# ESTIMACIÓN DE INCERTIDUMBRE PARA AFORO DE TANQUES Y CARROTANQUES BASADO EN AJUSTE POR MÉTODO DE MÍNIMOS CUADRADOS LINEALES

Carlos Andrés Macana, Liz Giraldo, y Stivinson Cordoba  
Instituto Nacional de Metrología de Colombia  
Av. Cra 50 No 26-55 Int. 2 CAN  
(571) 2542222 – camacana, lygiraldo, scordoba @inm.gov.co

**Resumen:** En el marco del aseguramiento metrológico para el transporte y comercialización de hidrocarburos, el presente artículo realiza una propuesta para la estimación de la incertidumbre de medición en la obtención de tablas de aforo de tanques horizontales y tanques de carros cisterna. Se plantea un método de interpolación óptima por ajuste de mínimos cuadrados lineales, el cual es validado utilizando datos experimentales de estudios previos en tanques horizontales. Se presentan gráficas que caracterizan el comportamiento de la incertidumbre de medición respecto al nivel del líquido. El método propuesto se constituye en una alternativa de bajo costo computacional para obtener tablas de aforo y sus incertidumbres de medición asociadas.

## 1. INTRODUCCIÓN

La obtención de tablas de aforo para tanques de carros cisterna, es una actividad de importancia en el campo de la metrología legal. La recomendación internacional OIML R 80-1 de 2009 establece como requisito metrológico el almacenamiento de una tabla de aforo del tanque de cada carro cisterna, con el objetivo de facilitar la conversión de los resultados de la medición de nivel en capacidad, de tal forma que se relacionen en una tabla pares de datos nivel-capacidad para cada compartimiento <sup>[1]</sup>.

Así mismo, se define que el número de datos y la distancia entre estos se debe seleccionar de acuerdo a la geometría del tanque y que los datos intermedios podrán ser obtenidos por métodos de interpolación válidos (no se permite la extrapolación de datos). Adicionalmente se establece que se deberán utilizar métodos volumétricos, geométricos y gravimétricos <sup>[1]</sup>.

Desde una perspectiva metrológica, la obtención de tablas de aforo se constituye en una actividad de calibración, ya que establece una relación entre los valores de volumen y sus incertidumbres de medida asociadas obtenidas a partir de los patrones de medida, y las correspondientes indicaciones de altura o nivel de líquido. Esa relación se utiliza posteriormente para obtener un resultado de medida de volumen a partir de una indicación de altura del líquido <sup>[5]</sup>.

A pesar de esto, los enfoques encontrados en la literatura para la obtención de tablas de aforo no incluyen una propuesta sistemática de estimación de incertidumbre. Sin una adecuada estimación de incertidumbre de la medición la actividad de calibración resulta en un proceso incompleto.

El presente artículo aborda esta problemática y realiza una propuesta para la estimación de incertidumbre en la medición en tablas de aforo asociadas a carros cisterna, basado en un método simplificado de interpolación óptima por ajuste de mínimos cuadrados lineales.

En la sección 2, se presenta el método propuesto para estimación de incertidumbre, incluyendo el planteamiento del modelo de medición, una breve explicación del método en enfoque matricial. En la sección 3, se presentan los resultados obtenidos a nivel de simulación, en la sección 4 se presenta el análisis de resultados y en la sección 5, las conclusiones y las perspectivas de trabajo futuro.

## 2. ESTIMACIÓN DE INCERTIDUMBRE DE AFORO POR INTERPOLACIÓN MATEMÁTICA POR MÉTODO DE MÍNIMOS CUADRADOS.

### 2.1 Modelo de medición

Dado que la forma de los tanques de carros cisterna generalmente corresponde a geometrías cilíndricas, la problemática de obtención de tablas de aforo para carrotanques, puede establecerse como un caso

particular de obtención de tablas de aforo de tanques cilíndricos horizontales. En trabajos anteriores [2-4], dicha problemática ha sido abordada con resultados experimentales y computacionales. Analizando los resultados presentados en [3] es posible inferir que la relación volumen/altura en este tipo de configuraciones, puede modelarse de manera adecuada por funciones continuas de tipo polinomial, definidas como:

$$V_s \cong p(h_i) = a_0 + a_1 h_i + a_2 h_i^2 + \dots + a_m h_i^m$$

Donde:

$V_s$ : es el volumen estimado correspondiente a la altura  $h_i$ .

Por otra parte, el modelo de medición para la obtención del volumen suministrado, a partir de descargas de un recipiente volumétrico metálico patrón (RVM) se establece como:

$$V_s = \sum_{i=1}^n V_i$$

Donde  $V_i$  corresponde al volumen indicado en el RVM.

El ajuste de los parámetros de la función polinomial puede obtenerse mediante el método de mínimos cuadrados que a continuación se expone.

### 2.2 Método de mínimos cuadrados

De acuerdo al método matricial presentado en [6], los parámetros  $a_i$  pueden ser estimados usando el método de mínimos cuadrados, mediante el siguiente sistema de ecuaciones:

$$\{y\} = \{a\}^T [X]$$

Dónde:  $^T$  implica matriz transpuesta, N es el número de parejas de datos y

$$\{a\} = [a_0, a_1, \dots, a_m]^T,$$

Y,

$$[X] = \begin{bmatrix} N & \sum x & \sum x^2 & \dots & \sum x^m \\ \sum x & \sum x^2 & \sum x^3 & \dots & \sum x^{m+1} \\ \sum x^2 & \sum x^3 & \sum x^4 & \dots & \sum x^{m+2} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \sum x^m & \sum x^{m+1} & \sum x^{m+2} & \dots & \sum x^{m+n} \end{bmatrix}$$

Para estimar los coeficientes  $a_i$  se realiza el cómputo de:

$$\{a\} = \{y\}^T [X]^{-1}$$

Donde  $[X]^{-1}$  es una matriz simétrica cuadrada, denominada la matriz de varianza - covarianza.

### 2.3 Estimación de incertidumbre de la medición

De acuerdo a lo expuesto en [6] si el informe del resultado de la calibración se obtiene de funciones de medición, se deberá considerar una fuente adicional de incertidumbre debido a la estimación de la interpolación y por otra parte debe considerarse la incertidumbre de la curva de ajuste, ya sea para cada punto en particular o como un solo valor representativo para todo el intervalo.

Para el caso de tablas de aforo, la incertidumbre de la indicación (volumen estimado) obtenida de la curva de ajuste se obtiene aplicando la siguiente ecuación [6]:

$$u_{V_{sest}} = \sqrt{u_{instrumental}^2 + u_{curva\ de\ ajuste}^2}$$

#### A. Incertidumbre de la curva de ajuste

La incertidumbre de la curva de ajuste se determina evaluando la desviación estándar de los errores residuales para todo el intervalo [6], como se presenta a continuación:

$$S_{er} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (V_{si} - p(h_i))^2}{N - m - 1}}$$

Donde:

$S_{er}$  Es la desviación estándar de los residuales, para N puntos con un polinomio de grado m.

N = Número de parejas u observaciones;

m = Grado del polinomio para la ecuación de calibración;

$V_{si}$  = Indicaciones del volumen suministrado obtenidas del proceso de calibración;

$p(h_i)$  = Valores de volumen estimados a partir de la curva de ajuste obtenida para la altura  $h_i$ .

Finalmente, se obtiene el valor de incertidumbre de los puntos interpolados calculando la desviación estándar punto por punto de los valores estimados.

Esto es:

$$u_p(h_i) = s_{er}[\{h\}[C]\{h\}^T]^{1/2}$$

Donde el vector  $\{h\}$  se define como:

$$\{h\} = \{1, h, h^2, \dots, h^m\}$$

El valor obtenido de  $[\{h\}[C]\{h\}^T]^{1/2}$  es una cantidad escalar, que al multiplicarse por la desviación estándar de los errores residuales  $s_{er}$ , queda en unidades de la variable dependiente  $V_i$ .

**B. Estimación de la incertidumbre instrumental**

Para obtener la incertidumbre instrumental, en el proceso de elaboración de tablas de aforo, se adoptará el método volumétrico, consistente en múltiples descargas desde un *recipiente volumétrico patrón (RVP)*

Como componentes de incertidumbre del RVP se considerarán:

Incertidumbre por trazabilidad del RVP, donde  $u_{RVP\text{traz}} = \frac{U_{exp}}{2}$ , asumiendo una distribución de probabilidad normal de esta contribución.

Incertidumbre por resolución en la lectura, donde  $u_{RVP\text{res}} = \frac{\text{resolución}}{\sqrt{12}}$ , asumiendo distribución de probabilidad rectangular.

Aunque son factores que en próximos trabajos deben abordarse con mayor rigurosidad, por motivos de simplicidad de este primer enfoque, las componentes por corrección por temperatura y viscosidad se asumen no significativas (aunque son factores que en próximos trabajos deben abordarse con mayor rigurosidad, por motivos de simplicidad de este primer enfoque, las componentes por corrección por temperatura y viscosidad se asumen no significativas). Por otra parte, se consideraran contribuciones instrumentales de la regla de medición de altura del líquido, a saber:

Incertidumbre por trazabilidad de la regla: donde  $u_{R\text{traz}} = \frac{U_{exp}}{2}$ , asumiendo una distribución de probabilidad normal de esta contribución.

Incertidumbre por resolución en la lectura de altura, donde  $u_{R\text{res}} = \frac{\text{resolución}}{\sqrt{12}}$  asumiendo distribución de probabilidad rectangular.

Los coeficientes de sensibilidad [7] de las componentes de incertidumbre volumétricas y de la medición de altura se obtienen a partir del modelo de medición presentado en la sección 2.1, obteniendo:

Para las componentes del RVP:

$$\frac{\delta V_s}{\delta V_i} = N$$

Para las componentes de la regla de medición de altura:

$$\frac{\delta V_s}{\delta h_i} = a_1 + a_2 h_i + \dots + m a_m h_i^{m-1}$$

Finalmente la incertidumbre instrumental es calculada como:

$u_{instrumental}$

$$= \sqrt{\left(\frac{\delta V_s}{\delta V_i} u_{RVM\text{res}}\right)^2 + \left(\frac{\delta V_s}{\delta V_i} u_{RVM\text{traz}}\right)^2 + \left(\frac{\delta V_s}{\delta h_i} u_{R\text{traz}}\right)^2 + \left(\frac{\delta V_s}{\delta h_i} u_{R\text{res}}\right)^2}$$

**3. RESULTADOS**

El método propuesto fue validado con un conjunto de treinta datos de una tabla de aforo asociada a un tanque cilíndrico horizontal presentado en [3]. Para la interpolación se seleccionó el parámetro  $m=5$ .

En la estimación de la incertidumbre instrumental se tomaron los siguientes datos de un recipiente volumétrico metálico de capacidad nominal de 1000 L:  $U_{RVM\text{exp}} = 202$  mL y división de escala de 200 mL.

Para la regla se consideró una incertidumbre por trazabilidad de  $U_{R\text{traz}} = 0,1$  cm y una resolución de 0,1 cm.

**3.1. Resultados del método de interpolación**

Se tomaron 8 pares de datos (mostrados en la tabla 1), espaciados de manera equidistante en altura:

Puntos	Volumen (L)	xi(cm)
1	630,242	10,000
2	6725,86	50,000
3	18488,1	100,000
4	32264,6	150,000
5	46027,5	200,000
6	57745,1	250,000
7	63764	290,000
8	64331,2	300,000

Tabla 1. Pares de datos

Con los datos presentados en la tabla anterior se obtuvieron los siguientes coeficientes, a partir del ajuste de mínimos cuadrados:

Coefficiente	Valor
$a_0$	-1,814E-06
$a_1$	4,528E-02
$a_2$	2,230E-03
$a_3$	-1,084E-05
$a_4$	2,932E-08
$a_5$	-3,902E-11

Tabla 2. Parámetros de ajuste obtenidos

Con dichos parámetros se obtuvo la tabla 3 de aforo, con sus respectivas incertidumbres expandidas asociadas a cada punto.

Mediante una comparación gráfica, se solaparon los 30 pares de datos experimentales y la tabla interpolada con los ocho pares de datos seleccionados, obteniendo:

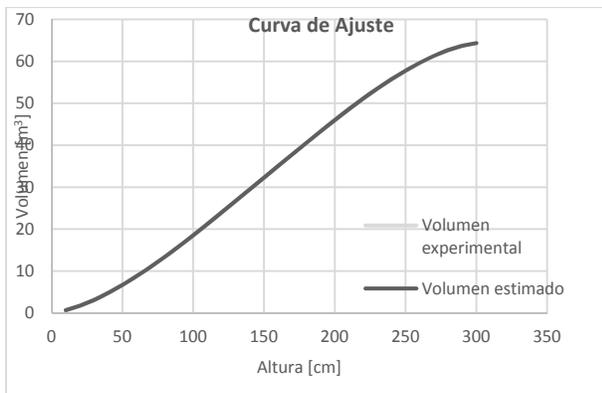


Fig. 1. Curva de ajuste obtenida

Como se observa en la figura 1, la interpolación presenta un resultado gráfico adecuado.

Cuadro de intervalos de confianza @ k = t95,45% (N-m-1)				
Valor Independiente [cm]	Valor Experimental [m³]	Valor estimado [m³]	k	Incertidumbre Expandida [m³]
10	0,63	0,67	4,53	0,32
20	1,73	1,72	4,53	0,36
30	3,15	3,10	4,53	0,35
40	4,83	4,76	4,53	0,33
50	6,73	6,66	4,53	0,31
60	8,81	8,75	4,53	0,30
70	11,04	11,02	4,53	0,31
80	13,42	13,42	4,53	0,32
90	15,90	15,93	4,53	0,33
100	18,49	18,53	4,53	0,34
110	21,15	21,20	4,53	0,33
120	23,88	23,93	4,53	0,32
130	26,65	26,69	4,53	0,31
140	29,45	29,47	4,53	0,30
150	32,26	32,27	4,53	0,30
160	35,08	35,07	4,53	0,31
170	37,88	37,85	4,53	0,32
180	40,65	40,61	4,53	0,33
190	43,37	43,32	4,53	0,34
200	46,03	45,98	4,53	0,33
210	48,61	48,58	4,53	0,32
220	51,09	51,08	4,53	0,32
230	53,45	53,46	4,53	0,32
240	55,68	55,71	4,53	0,33
250	57,75	57,79	4,53	0,36
260	59,63	59,67	4,53	0,38
270	61,29	61,32	4,53	0,38
280	62,69	62,68	4,53	0,34
290	63,76	63,71	4,53	0,27
300	64,33	64,36	4,53	0,35

Tabla 3. Tabla de aforo obtenida

### 3.2. Resultados del método de estimación de incertidumbre

La estimación de incertidumbre por el método propuesto generó los datos presentados en la Tabla II. Para realizar un análisis más detallado se graficó la incertidumbre relativa obtenida respecto al porcentaje de volumen y a la capacidad máxima del tanque estudiado, encontrando los resultados presentados en la Ilustración 2. En esta se puede observar un decremento exponencial del valor de incertidumbre relativa a medida que crece el punto de medición.

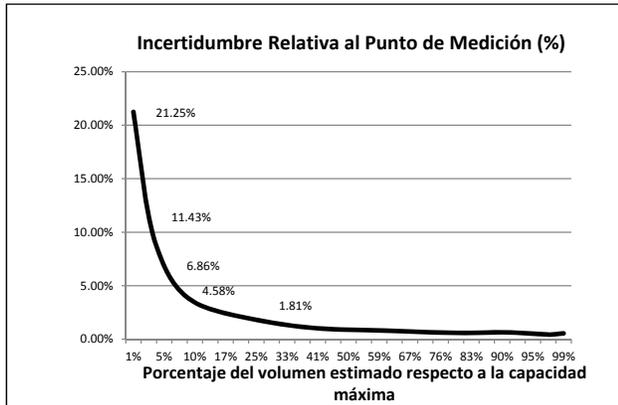


Fig 3. Incertidumbre relativa.

Para analizar los puntos críticos de la estimación de incertidumbre, se seleccionaron las áreas con comportamiento notoriamente no lineal (de 0% al 10% de la capacidad máxima y del 80% al 100% de la capacidad máxima), para realizar un análisis de las diferentes regiones de incertidumbre. En contraste con los datos experimentales, obteniendo las figuras 3 y 4.

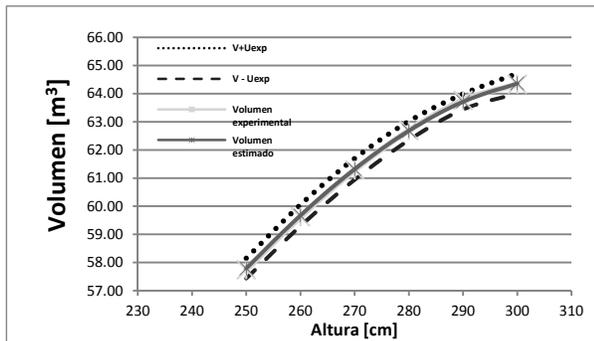


Fig. 3. Regiones de incertidumbre sobre la curva de ajuste. (80% al 100% de la capacidad máxima)

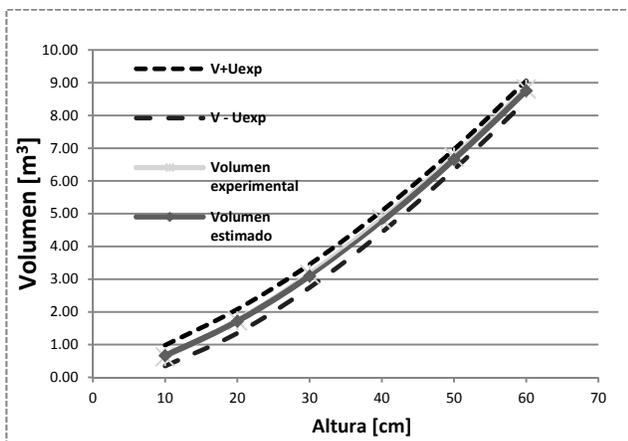


Fig. 4. Regiones de incertidumbre sobre la curva de ajuste. (0% al 10% de la capacidad máxima)

Como se observa en las figuras 3 y 4, tanto los datos estimados como los experimentales del volumen reportado en la tabla de aforo, permanecen dentro del canal de incertidumbre establecido por el método propuesto.

#### 4. DISCUSIÓN

Este método presenta la ventaja de mostrar un comportamiento representativo sin emplear un gran número de mediciones, lo que industrialmente se ve reflejado en una optimización del proceso de medición y una carga computacional moderada.

La relación de incertidumbres de medición y niveles del líquido dentro de la tabla de aforo, permite evidenciar los sectores en donde no es recomendable el uso de dicha tabla de acuerdo a la incertidumbre relativa obtenida.

De acuerdo al comportamiento de la incertidumbre, a menores alturas (volúmenes bajos), la incertidumbre relativa crece exponencialmente. A alturas superiores al 25% de la capacidad nominal del tanque, la incertidumbre relativa se establece dentro de un canal de  $\pm 1,81\%$ . Esto determina un punto de referencia respecto al intervalo de alturas más adecuado para la medición del volumen en este tipo de tanques. Sin embargo, los errores máximos permitidos que determina la OIML 80-1 para tanques estáticos es de 0.5% y para móviles es de 0.3%, lo cual indica que el método debe ser refinado para lograr a nivel de incertidumbre más adecuada para la normativa vigente

Para el ejercicio propuesto, el aporte por incertidumbre estándar de ajuste de curva en la altura máxima fue de 0,012%, constituyéndose en la contribución de más peso en la incertidumbre combinada. Adicionalmente los grados de libertad del ajuste de la curva se definieron como  $N-m-1=2$ , que llevan a un factor de cobertura con una confianza del 95,45%, de 4,53. Como alternativas de reducción de incertidumbre se plantea el ajuste con un polinomio de menor grado (e.g grado 3) y un aumento del número de datos de interpolación a 10, que conllevaría a un factor de cobertura de 2,52 con 6 grados de libertad, y una disminución del 56% de la incertidumbre respecto al caso base.

Para próximos trabajos se propone el desarrollo de los dos casos con miras a la posible adecuación del método a los requerimientos normativos

Los resultados evidenciados incentivan a emplear el método con datos experimentales a las condiciones de trabajo industriales locales, con el fin de demostrar que la mayor contribución a la incertidumbre es la proporcionada por la curva de ajuste en la construcción de la tabla de aforo. Además estos resultados experimentales permitirían evidenciar que este método se ajusta a la diversidad de geometrías de construcción de este tipo de tanques.

## 5. CONCLUSIONES

Se han expuesto los resultados para la construcción de una tabla de aforo a partir de mediciones experimentales reales presentadas en el estudio [3]. Estos resultados demuestran que el método es funcional.

De los resultados obtenidos es posible concluir, que el método propuesto presenta ventajas frente a métodos de interpolación lineal punto a punto ya que obtiene márgenes de error residual que conllevan a minimizar la incertidumbre por ajuste de la curva en cada punto. Esta minimización de error residual no se logra de manera sistemática en la interpolación punto a punto, ya que dicho enfoque no está incluido en la metodología. El enfoque de mínimos cuadrados garantiza esta optimalidad, como puede verificarse en la demostración presentada en [8].

La selección sistemática de 8 pares de datos espaciados de manera equidistante en altura arrojó resultados adecuados en el ajuste de la curva. Sin embargo, una propuesta metodológica que optimice esta selección se constituye en una línea interesante de trabajo futuro.

El método aquí presentado deberá refinarse mediante simulaciones o datos experimentales que permitan evidenciar los detalles en cuanto al comportamiento del aforo, y las posibles contribuciones a la incertidumbre de relevancia que hayan sido subestimadas.

La propuesta presentada se constituye en una herramienta útil para garantizar el aseguramiento metrológico en procesos de medición industriales de grandes volúmenes de líquidos, como en el caso de las realizadas en el transporte y comercialización de hidrocarburos.

## REFERENCIAS

- [1] OIML RI 80-1: Metrological and technical requirements. Road and rail tank cars. 2009
- [2] Jieqiong Wu; Jian Ping Li; Man Huang; Jianming Du, "The intelligent simulation of oil tank based on genetic algorithm," Wavelet Active Media Technology and Information Processing (ICCWAMTIP), 2013 10th International Computer Conference on , vol., no., pp.320,322, 17-19 Dec. 2013.
- [3] Xie, Wei, et al. "Optimization Model of Oil-Volume Marking with Tilted Oil Tank." Open Journal of Optimization 1 (2012): 20.
- [4] Xuan, Haiyan, Youming Guo, and Hongmei Wu. "Analysis of the Identification of Oil Tank's Position and the Calibration of Tank Capacity Table." Computational Intelligence and Design (ISCID), 2012 Fifth International Symposium on. Vol. 1. IEEE, 2012.
- [5] BIPM, IEC, ILAC IFCC, IUPAP IUPAC, and OIML ISO. JCGM 200: 2012. (2008). *The international vocabulary of metrology—basic and general concepts and associated terms (VIM). 3ra Ed.* París : s.n., JCGM 200: 2012. (2008).
- [6] MetAs, Linealidad, La Guía MetAs, Año 08 # 01, 2008-enero.
- [7] BIPM, IEC., et al. "Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement." ISO, Geneva (1993).
- [8] Kay, Steven M., "Fundamentals of Statistical Signal Processing: Estimation Theory", Prentice Hall, 1993. ISBN: 0-13-345711-7. Capítulos 4,6 y 8.

# DESARROLLO TECNOLÓGICO E INNOVACIÓN EN METROLOGÍA DE FLUJO – 15 AÑOS DE DIFUSIÓN Y APORTE CDT DE GAS – COLOMBIA

Henry Abril B., José A. Fuentes, Carlos E. García, Víctor J. Manrique y Luis E. García  
Corporación CDT de GAS  
Parque Tecnológico UIS Guatiguará, Piedecuesta, Colombia  
Tel: (57)(7) 6543800 / 6542266, habril@cdtdegas.com

**Resumen:** Aunque la importancia de la metrología para la industria, la sociedad y el ambiente está orbitalmente bien establecida, se mantiene la percepción, en ciertos países y sectores, de que las inversiones en este campo son un gasto no amortizable y de alta cuantía, debido a la errónea idea de que el desarrollo en metrología se limita a la adquisición de equipos e instrumentos de medición. En el siguiente trabajo se presenta la experiencia de la Corporación CDT de GAS de Colombia, que en diciembre próximo cumple quince años apropiando conocimiento y haciendo diseminación de la cultura metroológica, en especial a través de la generación y aplicación de desarrollos tecnológicos e innovaciones en medición de fluidos.

## 1. INTRODUCCIÓN

Colombia es uno de los países latinoamericanos con mayor experiencia en la explotación y desarrollo comercial del gas natural. Las aplicaciones de este energético han adquirido cobertura nacional, gracias al impulso gubernamental por medio del “Plan de Masificación del Gas Natural”, que empezó a gestarse desde principios de la década de los noventa, cuando comenzaron a promulgarse las políticas públicas y los instrumentos regulatorios que después permitirían su puesta en marcha [1]. Gracias a este Plan, hoy en día el gas natural es uno de los sectores más destacados en Colombia por su dinamismo y su positivo impacto social, económico y ambiental. Se estima que Colombia cuenta con reservas probadas de gas para por lo menos los próximos 15 años [2], con una producción de 34 millones de m<sup>3</sup>/día, que beneficia aproximadamente a 7,1 millones de usuarios, de los cuales 5,6 millones son conexiones residenciales en 850 poblaciones [3].

Paralelamente al impulso en la utilización del gas natural, se organizó el Sistema Nacional de Normalización, Certificación y Metrología (SNNCM), creado mediante el Decreto 2269 de 1993 [4], convertido en el Sistema Nacional de Calidad desde 2006 [5]. A pesar de los avances logrados tras la creación del SNNCM, muchos sectores industriales tuvieron grandes dificultades

para apropiar e interiorizar las ventajas de la metrología, siendo ésta un requisito necesario para garantizar la calidad de sus procesos, productos y servicios, y así brindar confiabilidad a sus transacciones comerciales. Tras el notable incremento del número de Certificaciones de Sistemas de Gestión de la Calidad, bajo la norma ISO 9001, pasando de menos de 10 en el año 1993, a casi 10000 en el año 2012 [6], la metrología no ha seguido un desarrollo proporcional en Colombia, y apenas en 2011 se creó el Instituto Nacional de Metrología -INM, con el objetivo de formalizar la institucionalidad de la metrología, y fomentar su desarrollo [7]. Estas funciones venían siendo realizadas parcialmente por otras entidades, como por ejemplo la Superintendencia de Industria y Comercio -SIC.

Este artículo describe cómo la Corporación Centro de Desarrollo Tecnológico del Gas (CDT de GAS) apareció en este contexto, y mediante un trabajo continuado, durante cerca de 15 años, ha logrado consolidarse no solo como un caso de éxito de las políticas de creación y fomento de Centros de Desarrollo Tecnológico en Colombia, sino además como el referente nacional de trazabilidad para las mediciones de caudal de gases, y como uno de los principales socios en soluciones de Investigación, Desarrollo Tecnológico e Innovación (I+D+i) para el sector Gas Natural en Colombia.

## 2. ETAPAS DE DESARROLLO

### 2.1 Antecedentes

La Corporación CDT de GAS es una entidad privada sin ánimo de lucro, de carácter científico y tecnológico, que hace parte del Sistema Nacional de Ciencia Tecnología e Innovación (SNCTI) de Colombia. Fue creada por iniciativa conjunta, del Laboratorio de Gas del Instituto Colombiano del Petróleo (ICP) de Ecopetrol (la empresa estatal petrolera), junto a la Universidad Industrial de Santander (UIS). Actualmente, la Corporación CDT de GAS se encuentra ubicada en las instalaciones del Parque Tecnológico Guatiguará, en el municipio de Piedecuesta (Santander).

En el año 2002, la Corporación CDT de GAS identificó, a partir del “Estudio de Prospectiva Tecnológica del Sector Gas 2003-2015” [8] (ejecutado con el apoyo del IPT de Brasil), una oportunidad para impulsar el desarrollo del sector gas por medio de la aplicación de la metrología. A pesar del notable impulso que el sector gas había recibido en la década anterior, el país aún carecía de medios para proveer trazabilidad a las mediciones de volumen y caudal de gas. Con esta visión, el CDT de GAS ha trabajado en Colombia por la apropiación y difusión del conocimiento en este tema, y el desarrollo de tecnología propia y su transferencia, para consolidar la infraestructura que le permite actualmente brindar trazabilidad a las mediciones de gas en el país.

### 2.2 Modelo de desarrollo y etapas

La evolución del CDT de GAS ha seguido un modelo de desarrollo que, si bien surgió de forma natural, se ha basado en tres componentes principales: 1) la alineación con las necesidades sectoriales y nacionales, 2) la apuesta por el desarrollo de tecnología propia y 3) la formación permanente de su talento humano. Un cuarto componente - transversal a los demás - ha sido el respaldo de los aliados estratégicos nacionales e internacionales a lo largo de su historia. Todo esto en conjunto ha marcado la evolución de la Corporación CDT de GAS, que se puede resumir en las siguientes etapas, cada una caracterizada por una idea central de desarrollo:

#### **Generación de talento humano en metrología.**

A partir del Estudio Prospectivo del año 2002, se identificó la necesidad de integrar los conceptos metrológicos a la industria de gas colombiana, lo cual llevó a consolidar una masa de personal calificado para dar soporte técnico al creciente sector del gas, mediante la evaluación de la conformidad de equipos y accesorios utilizados en el Plan de Masificación del Gas Natural. Se destacó la implementación de ensayos para la evaluación de calidad de componentes utilizados en las instalaciones de gas domiciliarias, como válvulas, reguladores y accesorios, así como la ejecución de pruebas hidrostáticas para cilindros de gas natural vehicular (GNV), y pruebas de desempeño de gasodomésticos, apoyando simultáneamente el desarrollo de Normas Técnicas Colombianas relacionadas con estas pruebas. Hoy en día, el Laboratorio de Ensayos del CDT de GAS continúa evaluando la conformidad de estos accesorios y de cilindros (contenedores de gases), como requisito para la certificación de calidad de los componentes y accesorios que son comercializados en el país.

El reconocimiento a nivel institucional de la necesidad e importancia de medir con un nivel de incertidumbre adecuado, y acorde con el fin previsto motivó también el inicio de un proceso continuo de formación en metrología de trabajadores y estudiantes universitarios al interior del CDT, conformándose una masa crítica de profesionales en el tema, así como los primeros desarrollos en la línea de flujo de gases para proveer trazabilidad, mediante la automatización y mejora del patrón primario tipo campana gasométrica, que en sus comienzos fue operado como patrón secundario, trazable al *Instituto de Pesquisas Tecnológicas* (IPT) de Brasil, y al *Physikalisch-Technische Bundesanstalt* (PTB) de Alemania.

#### **Nacimiento del desarrollo de infraestructura y capacidades de medición.**

La identificación de una marcada carencia de cadenas de trazabilidad de las mediciones volumétricas con que trabaja la industria del gas, y el decisivo enfoque de la Corporación por el desarrollo propio de infraestructura (en parte por limitaciones económicas, y en parte por el ánimo de aportar al desarrollo tecnológico del país) condujeron al CDT a diseñar, construir, validar y poner en marcha infraestructura metrológica orientada a brindar trazabilidad a las mediciones de flujo de gases en

Colombia, labor que sigue cumpliendo hoy en día. Esta infraestructura ha sido desarrollada, mejorada y/o automatizada por profesionales de la Corporación CDT de GAS, con el respaldo del Centro Nacional de Metrología de México (CENAM) y del IPT de Brasil, y está conformada por los patrones primarios y secundarios indicados en la Figura 1.

Durante esta etapa, se logró consolidar además, un "Organismo de Inspección" basado en los

lineamientos de la norma ISO/IEC 17020, que adicionalmente permitió crear el Área de Ingeniería de la Corporación CDT de GAS para el diseño y mejora de los sistemas de medición de gas natural, de acuerdo a normas técnicas aplicables (AGA, ISO, API, ASTM, NTC, etc) y la reglamentación colombiana establecida en el Reglamento Único de Transporte de Gas -RUT (Resolución 071 de 1999 expedida por la Comisión de Regulación de Energía y Gas - CREG) de Colombia.

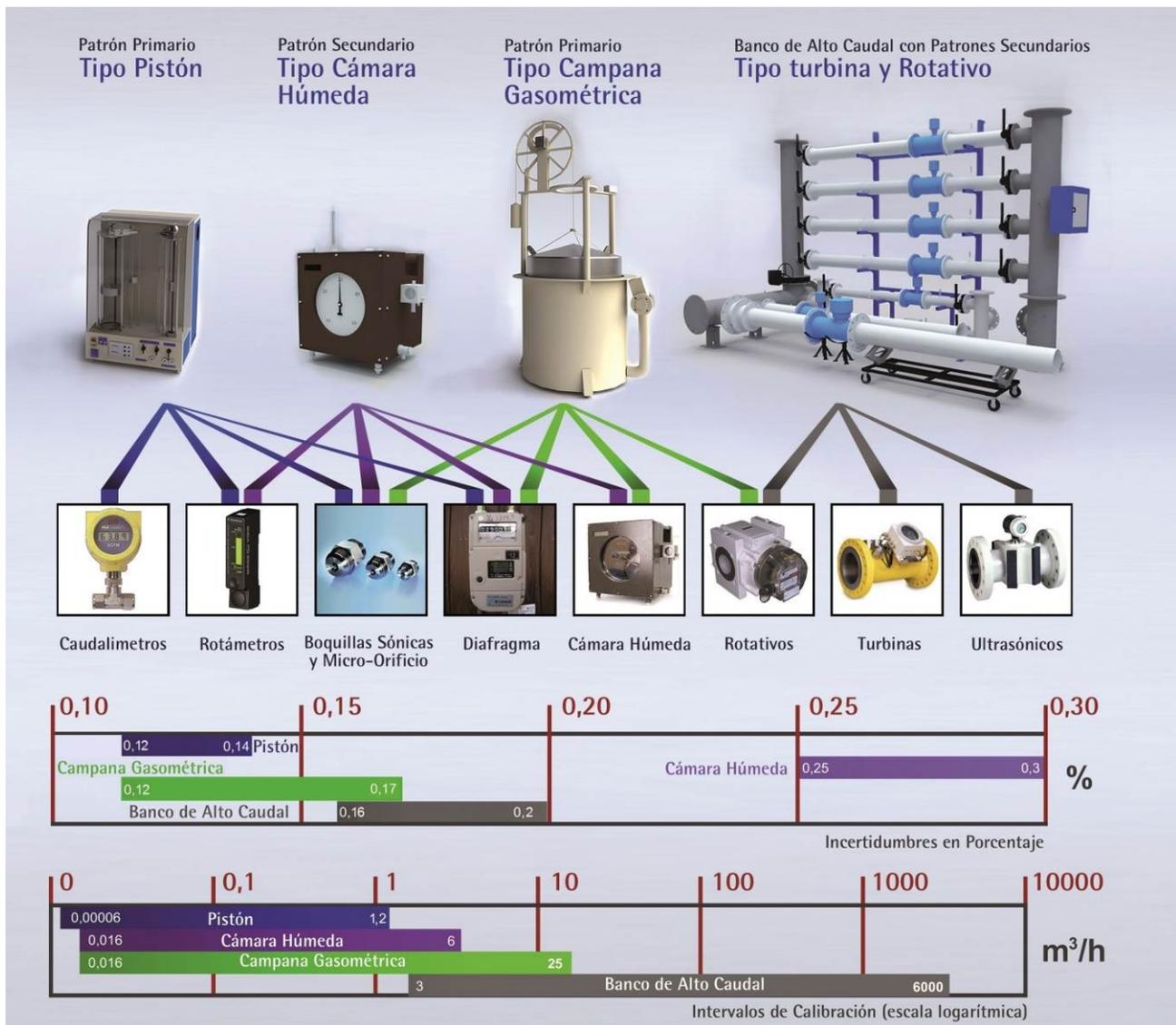


Fig. 1. Infraestructura metrológica colombiana para volumen y caudal de gas - CDT de GAS.

**Aplicación y transferencia, al sector industrial, de las capacidades tecnológicas adquiridas.**

Con el respaldo de la infraestructura desarrollada y las capacidades adquiridas para la gestión de proyectos de I+D+i, fue posible para el CDT de GAS comenzar a desarrollar y transferir soluciones innovadoras para las empresas transportadoras y distribuidoras de gas. Para esto, ha sido clave el entendimiento de las necesidades tecnológicas y de mercado de los clientes, y el conocimiento del estado del arte para generar innovaciones en equipos y procesos para proveer trazabilidad. Estas soluciones abarcan un portafolio que incluye: bancos de calibración con patrones tipo rotativo para la calibración de medidores de gas, bancos de calibración con patrones tipo boquillas sónicas para la calibración de medidores tipo diafragma en laboratorio, un *prover* para calibración en campo de medidores másicos, y el primer Laboratorio Móvil para calibración en campo de los sistemas de medición de gas natural.

También se afianzó el Centro de Metrología de Fluidos, gracias a la Acreditación ISO/IEC 17025 para sus Laboratorios lograda en 2005, que fue ampliada en 2010 y renovada en 2014 por parte del Organismo Nacional de Acreditación de Colombia (ONAC). Actualmente esta acreditación incluye no solo volumen y caudal de gas, sino además las magnitudes de influencia (temperatura, presión y magnitudes eléctricas), y diversos ensayos para la determinación de componentes del gas y sus propiedades. Es de destacar igualmente que durante este periodo se logró consolidar el proceso que permitió obtener en 2013 la emisión (por parte del ONAC) del Certificado de Acreditación ISO/IEC 17020 para el Organismo de Inspección de Sistemas de Medición de Gas, único en su género acreditado en Colombia.

Paralelamente, se han generado diferentes procesos de transferencia de conocimiento orientados principalmente a los integrantes de la industria del gas. Se destacan la Jornada Técnica Internacional de Medición de Flujo de Fluidos, que

en 2011, con el apoyo del CENAM, llegó a su sexta edición con la participación de asistentes de 11 países, y la publicación de la revista especializada en medición de fluidos MET&FLU (ISSN 2145-5716), editada por el CDT de GAS desde 2009, y que hoy circula principalmente en Colombia y en varios países latinoamericanos. Por último, pero no menos importante, integrantes del CDT han llevado a cabo pasantías profesionales en México y Brasil.

**Incursión en medición de otras magnitudes.** A partir de la experiencia y conocimiento adquiridos durante el desarrollo de la infraestructura de metrología de volumen y caudal de gas, se ha iniciado un proceso de diseño, construcción, validación y puesta en marcha de infraestructura metrológica para brindar trazabilidad a la medición de contaminantes del gas natural, y de contaminantes gaseosos del aire atmosférico; un consolidado gráfico del desarrollo metrológico previo y el nacimiento de las nuevas líneas se presenta en la Figura 2.

La necesidad constante de incrementar el nivel de formación de los integrantes de la Corporación ha llevado a decidir que algunos miembros del CDT iniciaran estudios de Maestría, proceso que actualmente están adelantando tres personas de la institución. De la misma manera, se está llevando a cabo un proceso para fortalecer -con el apoyo del Departamento Administrativo de Ciencia, Tecnología e Innovación (Colciencias) de Colombia- el Grupo de Investigación en Fluidos y Energía adscrito a la Corporación, el cual incluye entre otras cosas la vinculación de un investigador con nivel doctoral. Este fortalecimiento tiene por objetivo incrementar la dimensión científica del análisis y solución de los problemas tecnológicos de los sectores de influencia, de manera que se puedan atender los retos actuales y futuros del sector gas con un mayor grado de generación de conocimiento.

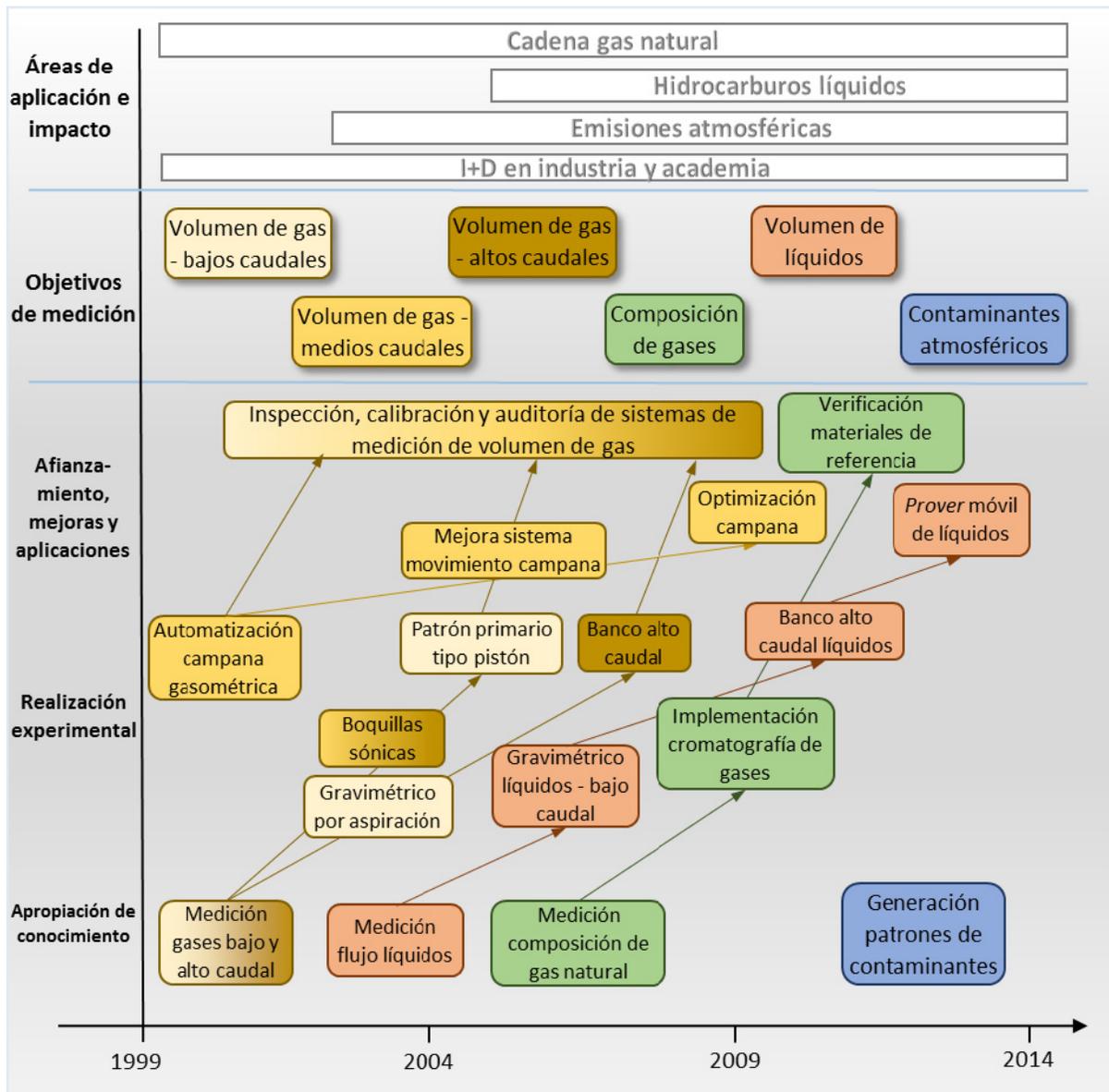


Fig. 2. Desarrollo de diferentes líneas metroológicas en el CDT de GAS.

### 2.3 Impactos sectoriales.

Los avances logrados por el CDT de GAS en el desarrollo de infraestructura metroológica para volumen y caudal de gases y diseminación de trazabilidad para Colombia, han permitido impactar positivamente la cadena de valor del gas natural, en particular en los eslabones de distribución y transporte por gasoductos. Por sus características especiales (diferentes topologías de red, rol de intermediarios entre productores y consumidores) y requerimientos legales, las empresas distribuidoras y transportadoras de gas

requieren mantener un adecuado control metroológico sobre sus balances, y por esta razón son los sectores que más se han beneficiado de estos avances.

Como ejemplo, se puede citar el caso de la empresa Transportadora de Gas Internacional S.A. E.S.P. (TGI), que es la mayor transportadora de gas natural por gasoductos en Colombia, con una red de 3957 km que transporta más de 12,8 millones de metros cúbicos de gas natural por día, correspondiente al 47,6% del gas consumido a nivel nacional [9].

Desde 2007 con el apoyo de CDT de GAS, esta empresa inició un proceso de mejoramiento de mediciones en los principales puntos de entrega, mediante diferentes actividades, incluyendo inspección de los sistemas de medición (bajo lineamientos ISO 17020), rediseño y actualización tecnológica de los sistemas de medición, calibración de medidores e instrumentos, y capacitación de su personal técnico. Con ello TGI ha logrado reducir el desbalance de su red desde 1,17% [10] hasta 0,52% en 2012 [11].

La legislación colombiana establece que las pérdidas por encima del 1% son asumidas por el transportador, pero si el desbalance está entre 0% y 1%, las pérdidas son asumidas por los usuarios, a través de una distribución proporcional de las mismas [12]. Teniendo en cuenta que el 1% del volumen transportado por esta transportadora es aproximadamente 128000 m<sup>3</sup> de gas al día, un desbalance de este orden implicaría un sobre costo para todos los usuarios de más de USD 6,1 millones al año (a un precio de referencia de 3,74 USD/MMBTU).

Se observa entonces, cómo la estrategia de mejoramiento metrológico implementada por el CDT de GAS en TGI, ha contribuido a mejorar el servicio a los usuarios del gas natural al transferirles un menor sobre costo por pérdidas, y le ha permitido a TGI un control más efectivo del balance, mejorando sus indicadores operacionales y reduciendo el riesgo económico asociado a los desbalances.

### 3. DESAFIOS

El modelo de desarrollo seguido por el CDT, enfocado en la formación de talento humano, la solución de problemas industriales y el desarrollo de tecnología propia, junto con el entorno propio de crecimiento, ha marcado las diferentes fortalezas y debilidades de la Corporación, configurando la realidad del CDT, en general, y sus estrategias de trazabilidad, en particular.

Desde su creación, el CDT de GAS ha sido un ente privado e independiente, en cuya Consejo Directivo no participan empresas del sector gas, logrando preservar la imparcialidad y la transparencia de sus resultados y de su modelo de desarrollo. Sin embargo, esta situación impide el acceso a financiación directa por parte del

sector, a través de patrocinios u otras formas de apoyo directo. Como respuesta a esta limitación, el CDT de Gas ha construido una estrategia de financiación a través de la prestación de servicios tecnológicos especializados, la ejecución de proyectos de ingeniería, y el acceso a recursos estatales por cofinanciación de proyectos de I+D+i, a través de Colciencias. Esta estrategia le ha permitido a la Corporación mantener el equilibrio entre su sostenibilidad financiera y la inversión en nuevos desarrollos, pero también lo ha forzado a tener que competir comercialmente con otras empresas de ingeniería y servicios

Debido en parte a la estrategia de financiación implementada, y en parte al ánimo de ser productores de equipos y tecnología, el CDT de GAS ha optado por privilegiar las iniciativas de desarrollo de tecnología propia, (a través de la integración de componentes mecánicos y electrónicos y el desarrollo e implementación de software), sobre la adquisición de tecnología. Este enfoque permite a los usuarios (empresas del sector gas) reducir la dependencia de la tecnología foránea, mejorar la relación calidad/precio y acceder a soporte técnico local, siendo éstas claras ventajas sobre otras soluciones disponibles. También ha conducido a la generación y apropiación de conocimiento por parte del CDT, al desarrollo de proveedores locales, y el fortalecimiento de las capacidades nacionales para generar soluciones tecnológicas innovadoras.

Por otra parte, la orientación hacia el desarrollo tecnológico basado en requerimientos del cliente, en necesidades sectoriales y en el entorno de mercado, ha posicionado al CDT de GAS como uno de los principales socios en soluciones I+D+i para el sector gas en Colombia, con gran reconocimiento en el ámbito industrial, por el valor agregado dado por el respaldo metrológico en sus productos. Sin embargo, este lineamiento eventualmente ha limitado la visibilidad de los resultados a nivel académico, presentándose escasez de generación de artículos en revistas científicas de alto impacto, a pesar del grado de innovación de los productos tecnológicos y su oportuna, y pertinente inserción en el entorno industrial nacional.

Otra faceta que vale la pena tratar es la relacionada con la conformación del equipo humano requerido para llevar a cabo las tareas de la Corporación. Debido a la ausencia de un buen

desarrollo de conocimiento en el país en varias de las áreas en que ha incursionado el CDT, ha tenido gran trascendencia la formación y capacitación del personal al interior de la Corporación (de máxima importancia particularmente en los primeros años), acompañado esto de un impulso para que los miembros de la organización continúen su desarrollo académico simultáneamente con su permanencia en la institución. Esto ha conducido a un proceso aparentemente lento de incremento de nivel investigativo en el perfil del “profesional CDT”, pero con una muy importante apropiación real de conocimientos en áreas transversales relevantes a la misión de la institución, lo que curiosamente plantea un reto respecto a la retención de personal, pues no es extraño que trabajadores del CDT abandonen la institución para integrarse a alguna empresa del ámbito de influencia de la actividad de desarrollo tecnológico de la Corporación.

#### 4. CONCLUSIONES

En sus quince años de historia, la Corporación CDT de GAS ha desarrollado fortalezas en metrología de varias magnitudes, y se ha convertido en un valioso actor en el establecimiento de una cultura metrológica en el país, a través de la aplicación de la ciencia de las mediciones para la solución de problemas del sector gas en Colombia, y gracias a una evolución basada en la formación de personal, en el desarrollo propio de tecnología y en la orientación a la obtención de resultados tangibles.

Los retos y perspectivas de desarrollo para los próximos años surgen por consideraciones tanto internas como externas. Desde el interior de la Corporación, existe el ímpetu por mantener y mejorar las capacidades metrológicas desarrolladas, así como la visión de incursionar en otras magnitudes físicas que le permitan al CDT dar respuesta a problemas irresueltos de la industria, principalmente la del gas. Esto ha llevado a iniciar el proceso de apropiación de conocimiento y de generación de infraestructura conducentes a la producción trazable de gases de referencia para calibración, y a la planificación del desarrollo de fortalezas en el modelado y medición de contaminantes atmosféricos.

En cuanto a las fuerzas externas, existen múltiples factores que configurarán cambios importantes en

el panorama del sector gas colombiano, entre los que se cuentan los siguientes: la necesidad de incrementar las reservas de gas, que está causando un fomento en la exploración y explotación de yacimientos no convencionales (tales como *shale gas* y gas asociado al carbón) [13, 14]; la ampliación de la cobertura del sistema de transporte, y la necesidad de incrementar su confiabilidad con miras a la generación de interconexiones y conexiones internacionales [15]; el comienzo del desarrollo de infraestructura de licuefacción y regasificación, para posibilitar el intercambio de gas natural licuado (GNL) [16]; el fomento de la demanda interna y de nuevos usos, y sustitución de otros combustibles, dentro de la Estrategia Colombiana de Desarrollo Bajo en Carbono [17]; y la promoción de la utilización del gas licuado de petróleo (GLP) por parte del gobierno colombiano, incluyendo planes de subsidio [18] y de desarrollo de tubería para su transporte [19].

Todos estos retos y la dinámica cambiante del escenario de actuación de la Corporación CDT de GAS, son alicientes para continuar contribuyendo al desarrollo de capacidades metrológicas de Colombia, para mantener una constante vigilancia tecnológica que permita identificar nuevas oportunidades y necesidades, para mantener su liderazgo tecnológico en un sector estratégico para la competitividad y el desarrollo sostenible del país, y para expandir el rango de acción de la Corporación permitiendo llevar soluciones tangibles a un mayor número de problemas, tanto industriales como de interés nacional.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan un muy sincero agradecimiento para el Director General y para los profesionales del Centro Nacional de Metrología de México -CENAM, y del Instituto de Pesquisas Tecnológicas del Estado de Sao Paulo en Brasil - IPT, porque sin su aporte desinteresado habría sido imposible obtener este avance en Ciencia, Tecnología, e Innovación para Colombia. Igualmente el CDT quiere resaltar la importancia que ha representado para este proceso las congruentes políticas de I+D+i trazadas desde el gobierno colombiano y convertidas en realidad desde Colciencias.

## REFERENCIAS

- [1] Unidad de Planeación Minero Energética, Ministerio de Minas y Energía de Colombia. La cadena de gas natural en Colombia, 2007, [http://www.upme.gov.co/Docs/Chain\\_Gas\\_Natural.pdf](http://www.upme.gov.co/Docs/Chain_Gas_Natural.pdf).
- [2] Unidad de Planeación Minero Energética, Ministerio de Minas y Energía de Colombia. Abastecimiento de gas natural en Colombia, 2012.
- [3] Ministerio de Minas y Energía de Colombia. Resolución No. 72472 de 2013, por la cual se publica el índice de abastecimiento de gas natural para el año 2013, 2013.
- [4] Presidencia de la República de Colombia, Decreto No. 2269 de 1993, por el cual se organiza el Sistema Nacional de Normalización, Certificación y Metrología, 1993.
- [5] Consejo Nacional de Política Económica y Social, Departamento Nacional de Planeación, República de Colombia. Documento CONPES 3466: lineamientos para una política nacional de la calidad, 2006.
- [6] International Organization for Standardization, The ISO Survey 2012, <http://www.iso.org/iso/home/standards/certification/iso-survey.htm?certificate=ISO%209001&countrycode=CO#countrypick>, consultado el 26 de abril de 2014.
- [7] Ministerio de Industria, Comercio y Turismo de Colombia, Resolución No. 4175 de 3 de noviembre de 2011, por el cual se escinden unas funciones de la Superintendencia de Industria y Comercio, se crea el Instituto Nacional de Metrología y se establece su objetivo y estructura, 2011.
- [8] Corporación CDT de GAS. Informe Final: Prospectiva Tecnológica del Sector Gas en Colombia. (Contrato RC-246 de Colciencias). 2002
- [9] Transportadora de Gas Internacional TGI SA ESP. Informe de Gestión Sostenible 2013.
- [10] Ortiz J. y Velosa J. Aplicación de análisis de incertidumbre a la optimización de balances en redes de flujo de fluidos. MET&FLU Ed No. 1., 2010.
- [11] Transportadora de Gas Internacional TGI SA ESP. Informe de Gestión Sostenible 2012.
- [12] Comisión de Regulación de Energía y Gas CREG. Resolución No. 071 Por la cual se establece el Reglamento Único de Transporte de Gas Natural (RUT). Diciembre 03 de 1999
- [13] Corredor, A., Corredor, M. y Martínez, A. Análisis prospectivo de los efectos de la incorporación del gas natural sintético SNG (producido a partir del carbón) en la matriz energética colombiana. Fedesarrollo, pág 70-102, 2012.
- [14] Ministerio de Minas y Energía de Colombia, Decreto número 3004 de 26 de diciembre de 2013, por el cual se establecen los criterios y procedimientos para la exploración y explotación de hidrocarburos en yacimientos no convencionales, 2013.
- [15] Diario La República, Empresas afinan planes de expansión del gas natural, <https://www.larepublica.co/empresas-afinan-planes-de-expansi%C3%B3n-del-gas-natural-112231>, 16 de abril de 2014, consultado el 15 de mayo de 2014.
- [16] Diario El Tiempo, Banco Mundial financiará planta de gas natural licuado en Colombia, <http://www.eltiempo.com/archivo/documento/CMS-13870216>, 23 de abril de 2014, consultado el 10 de mayo de 2014.
- [17] Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible de Colombia, Estrategia Colombiana de Desarrollo Bajo en Carbono (ECDBC), 2012.
- [18] Ministerio de Minas y Energía de Colombia, Resolución número 90434 de 24 de abril de 2014, Establecimiento de parámetros generales para el reconocimiento y pago de subsidios a usuarios por el consumo de GLP distribuido en cilindros, 2014.
- [19] Ministerio de Minas y Energía de Colombia, Resolución número 90083 de 20 de enero de 2014, por la cual se asignan recursos para el desarrollo de proyectos de infraestructura de gas licuado de petróleo - GLP por red de tubería a nivel nacional, 2014.

# CONSIDERACIONES EN EL CÁLCULO DEL CAUDAL, PARA UN FLUIDO EN ESTADO GASEOSO, UTILIZANDO UN SISTEMA DE MEDICIÓN TIPO PRESIÓN DIFERENCIAL

Juan José Mercado Pérez  
Centro Nacional de Metrología  
Km 4.5 carretera a los Cues, Municipio El Marqués, Querétaro, México  
(442) 211 0501 ext.: 3814, [jmercado@cenam.mx](mailto:jmercado@cenam.mx)

**Resumen:** Los medidores de caudal tipo presión diferencial (placa de orificio, toberas y tubo venturi), son ampliamente utilizados para la medición de sustancias en estado gaseoso. En México tiene un importante uso en la medición de hidrocarburos gaseoso y vapor de agua. En este documento da respuestas a cuestionamientos clásicos en la medición, como lo son: ¿Es necesario involucrar la corrección del efecto Joule Thomson?, ¿Se debe considerar al fluido como gas ideal o como gas real?, ¿Es indispensable considerar los vapores incondensables?, por mencionar algunas.

## 1. INTRODUCCIÓN

Por muchos años, los medidores por presión diferencial fueron los únicos medidores disponibles para la medición de flujo, con una exactitud razonable, a un costo igualmente razonable. El primer experimento realizado fue por Bernoulli, durante 1740, en el cual se desarrolló el principio de Bernoulli surgiendo el concepto de medidor tipo toberas y placa de orificio que se usa en la actualidad.

En base a las teorías de Newton, Venturi y Bernoulli se construyó el primer medidor comercial de flujo Venturi a fines del siglo XIX. De hecho, se tiene referencia de que el primer instrumento de este tipo fue empleado hacia 1797 por Giovanni B. Venturi. Hoy en día existen muchas alternativas; pero aun así, los medidores de presión diferencial siguen siendo los más empleados en el campo de medición de flujo de fluidos.

Se estima que actualmente, al menos un 75% de los medidores industriales (de flujo de fluidos) en uso son dispositivos de presión diferencial, siendo el más popular la placa de orificio. [6]

El uso de medidores de caudal tipo presión diferencial, por su economía y versatilidad es usado comúnmente para la medición de sustancias en estado gaseoso. En México tiene un importante uso en la medición de hidrocarburos gaseoso y vapor.

Los principios físicos en el que se basan los medidores de flujo de presión diferencial se conocen desde hace más de un siglo. El principio más importante es el teorema de Bernoulli sobre la conservación de la energía dentro de un tubo cerrado. Este teorema menciona que la presión que

existe dentro de un tubo con flujo constante es inversamente proporcional al cuadrado de la velocidad del fluido dentro del tubo. En resumen, la presión disminuye a medida que incrementa la velocidad.

Se sabe que cualquier restricción de fluido produce una caída de presión y un incremento en su energía cinética y una caída de presión acorde al principio de conservación de la energía (la energía total en un sistema cerrado permanece constante). Esta diferencia de presión tiene relación con la velocidad del fluido y se puede determinar aplicando el Teorema de Bernoulli, y conociendo la velocidad del fluido y el área por donde está pasando se puede determinar el caudal.

## 2. ANTECEDENTES

La mayor parte de las plantas en las cuales miden vapor como: plantas de cogeneración, plantas geotérmicas, por mencionar algunas y la industria petrolera para el hidrocarburo en estado gaseoso requieren asegurar la trazabilidad en sus mediciones. La trazabilidad de las mediciones de caudal en sistemas de medición de flujo tipo presión diferencial (placa de orificio, tobera y tubo venturi) se puede obtener utilizando dos metodologías: la primera de ellas es la calibración por comparación y la segunda se obtiene con el cumplimiento de la normatividad aplicable.

La incertidumbre asociada a la medición de caudal esperada normalmente es menor a 1.5 % y en casos especiales menor a 1 %.

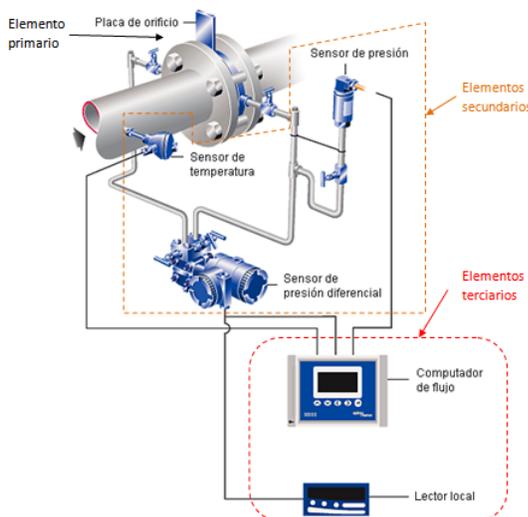
En este documento se aborda las preguntas más recurrentes por el usuario del sistema de medición de caudal tipo presión diferencial.

Algunas interrogantes más frecuentes se enlistan a continuación y se discutirán en este documento.

- ¿Es necesario involucrar la corrección por el efecto de Joule Thomson (JT)?,
- ¿Es el exponente isentrópico un valor constante?,
- ¿Debo de corregir la presión por el efecto de columna hidrostática?,
- ¿Es recomendable que el sistema de medición se encuentre horizontal?,
- ¿Me sirven la información que me proporcionarían si durante la calibración el fluido de trabajo fue agua y será operado con un fluido en estado gaseoso?

Un sistema de medición de caudal tipo presión diferencial está constituido por las siguientes tres partes (figura 1):

1. Elemento primario de medición.- el cual está conformado por la placa de orificio, tubería adyacente a la placa de orificio, tomas de presión y del acondicionador de flujo en caso de contar con uno.
2. Elementos secundarios de medición.- lo conforma los elementos de presión (estática y diferencial) y el sensor de temperatura.
3. El elemento terciario.- es el computador de flujo.



**Fig. 1.** Partes de un sistema de medición de caudal tipo presión diferencial

Para solventar cualquier duda en la medición de caudal usando medidores tipo presión diferencial es

primordial conocer la deducción del modelo matemático.

**2.1. Modelo Matemático**

Aplicando el principio de conservación de energía, para fluidos compresibles, la energía total consiste en las energías interna, cinética y potencial, y se expresan por unidad de masa como:

$$e = u + ec + ep = u + \frac{V^2}{2} + gz \tag{1}$$

Considerando un proceso adiabático, densidad constante y despreciando el cambio de energía potencial, la ecuación se reescribe de la siguiente forma:

$$\frac{P_1 - P_2}{\rho} = \frac{V_2^2 - V_1^2}{2} \tag{2}$$

Combinando la ecuación con la ecuación de conservación de masa tenemos que

$$\frac{P_1 - P_2}{\rho} = \frac{[1 - (A_2/A_1)^2] V_2^2}{2} \tag{3}$$

Por otro lado, asumiendo circularidad en las áreas de flujo se puede escribir

$$V_2 = \frac{1}{\sqrt{1 - (d_2/d_1)^4}} \sqrt{\frac{2 \Delta P}{\rho}} \tag{4}$$

Con lo cual se puede calcular el caudal másico en la sección 2

$$q_m = \frac{A_2}{\sqrt{1 - (d_2/d_1)^4}} \sqrt{2 \rho \Delta P} \tag{5}$$

Si la relación de los diámetros se expresa como  $\beta$ , entonces se podrá escribir

$$q_m = \left(\frac{\pi}{4}\right) \frac{d^2}{\sqrt{1 - \beta^4}} \sqrt{2 \rho \Delta P} \tag{6}$$

Además se sabe que el coeficiente de descarga se define de la siguiente manera:

$$C = \frac{\text{Caudal actual}}{\text{Caudal teorico}} \tag{7}$$

Este coeficiente de descarga puede obtenerse en un certificado de calibración por comparación, el cual se proporciona en función del número de Reynolds, o puede emplearse el indicado en la normatividad, siempre que se cumpla con todos los criterios que esta señale.

$$q_m = \left(\frac{\pi}{4}\right) \frac{c d^2}{\sqrt{1 - \beta^4}} \sqrt{2 \rho \Delta P} \tag{8}$$

Derivado de la suposición de densidad constante, para compensar esta suposición introducimos el factor de expansión “ε” en la ecuación,

$$q_m = \frac{C}{\sqrt{1-\beta^4}} \varepsilon \frac{\pi}{4} d^2 \sqrt{2 \rho \Delta P} \quad (9)$$

Para calcular el caudal es necesario conocer el factor de expansión ε, el cual se define de la siguiente manera

$$\varepsilon = \frac{\text{Caudal másico (fluido compresible)}}{\text{Caudal másico (flujo incompresible)}} \quad (10)$$

Multiplicando el caudal másico para un fluido incompresible por ε, se obtiene el caudal másico para un fluido compresible y se puede mostrar fácilmente que

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{1-\beta^4}{1-\beta^4 \tau^{2/k}} \cdot \frac{k\tau^{2/k}}{k-1} \cdot \frac{1-\tau^{(k-1)/k}}{1-\tau}} \quad (11)$$

En lugar de calcular el factor de compresibilidad con la ecuación (11), existen relaciones empíricas sugeridas (para sistemas de medición de caudal que utilizan placa de orificio) dando buenos resultados para valores limitados de τ, como τ ≤ 0.75.

$$\varepsilon = 1 - (0.351 + 0.256\beta^4 + 0.93\beta^8)[1 - \tau^{1/k}] \quad (12)$$

### 3. RESULTADOS

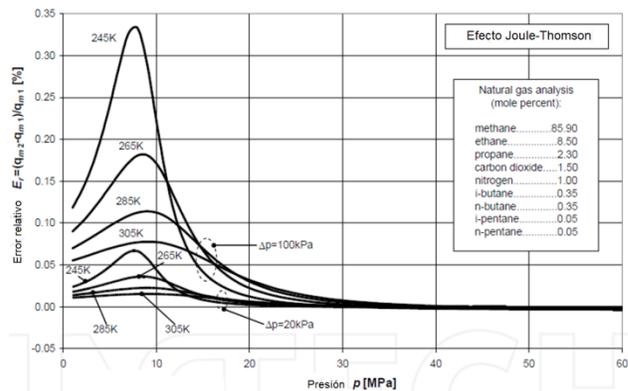
#### 3.1. ¿Es necesario involucrar la corrección por el efecto de Joule Thomson (JT)?

Se debe tener en cuenta las consideraciones que se realizaron para la obtención de la ecuación (9), entre muchas de ellas se hace la suposición que el proceso durante la medición es isotérmico. La norma ISO 5167 sugiere la instalación del sensor corriente abajo de la placa de orificio, cuando la temperatura que se requiere para el cálculo es la temperatura del fluido corriente arriba de la placa de orificio.

La norma ISO 5167 hace especial énfasis de corregir el efecto de Joule Thomson cuando se requiera en la medición una alta exactitud y/o cuando el fluido se encuentre muy cercano al punto de rocío (para evaluar que el fluido se encuentre en una sola fase). Se conoce que para condiciones de presión diferencial altas y temperaturas bajas el

error en la medición de caudal incrementa y generalmente necesita ser corregido [1].

En la figura 2 se muestra el error relativo de medición de gas natural usando placa de orificio sin realizar la compensación del efecto de JT. La presión corriente arriba varía de 1 MPa a 60 MPa con incrementos de 1 MPa y la temperatura de 245 K a 305 K con incrementos de 20 K, para dos presiones diferenciales (20 kPa y 100 kPa). El diámetro interior de la placa de orificio y de la tubería son: d=120 mm y D=200 mm.



**Fig. 2.** Error relativo de la medición de gas natural por placa de orificio sin realiza la compensación del efecto de JT.

Algunas empresas mexicanas en las cuales se ha analizado el efecto de JT el error no ha sido mayor a 0.02 %.

#### • 3.2. ¿Es el exponente isentrópico un valor constante?

La norma ISO 5167 menciona que conocido el exponente isentrópico puede calcularse el factor de compresibilidad, pero ¿Realmente conocemos el valor del exponente isentrópico?

El exponente isentrópico es usado para calcular el factor de expansión. La norma ISO 5167 maneja un modelo empírico -ecuación (12)- para el uso de placas de orificio y la ecuación (11) para los otros dispositivos (toberas y tubo vénturi) deducida bajo las siguientes consideraciones: fluido compresible, gas ideal, proceso adiabático y calores específicos constantes.

La teoría de la relación que tiene el coeficiente isentrópico para un gas ideal tiene concordancia con los grados de libertad (f) de una molécula y se expresa de la siguiente forma:

$$k = \frac{f+2}{f} \tag{13}$$

Se puede observar que en el caso de un gas monoatómico, con tres grados de libertad:

$$k = \frac{5}{3} = 1.67 \tag{14}$$

Mientras que en un gas biatómico, con cinco grados de libertad (a temperatura ambiente):

$$k = \frac{7}{5} = 1.4 \tag{15}$$

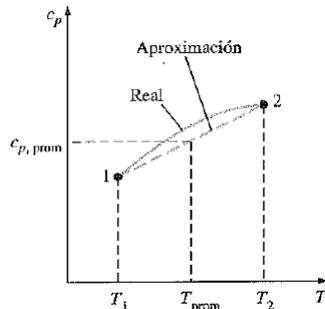
Cabe mencionar que la teoría anterior es válida considerando al gas como gas ideal o bien a condiciones cercanas a la atmósfera.

En algunas otras literaturas definen el exponente isentrópico constante el cual proviene de la evaluación de los calores específicos, recordemos que

$$du = C_u dT \tag{16}$$

$$dh = C_p dT \tag{17}$$

Cuando las variaciones de temperatura son pequeñas, se puede aproximar de manera lineal y obtener el promedio, como se muestra en la figura 3.

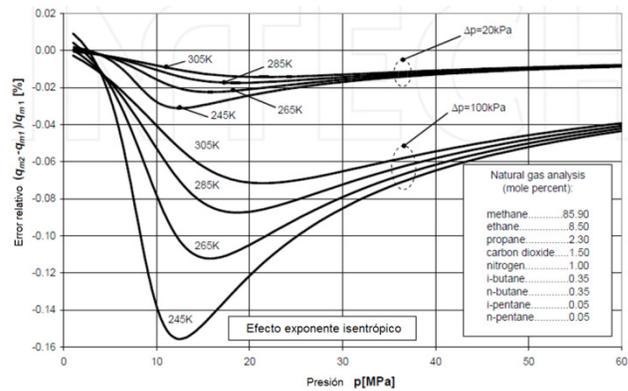


**Fig. 3.** Aproximación lineal en pequeñas variaciones de temperatura, consideración en el cual se estima el calor específico usando una temperatura promedio, al cual se le conoce como valor constante.

Otra alternativa es utilizar un polinomio de tercer grado para encontrar el calor específico molar a presión constante para un gas ideal, en función de la temperatura. Sin embargo es recomendable su uso para presiones cercanas a la presión atmosférica.

Las propiedades físicas, cercanas al comportamiento de un gas real, se pueden obtener usando la norma ISO 207651-1, ISO 12213-2, AGA 8, IAPWS tablas y formulaciones de vapor ASME, o algunas otras formulaciones basadas en la energía de Helmholtz [16].

En la figura 4 se muestra el error relativo porcentual del caudal cuando se utiliza el exponente isentrópico considerando el gas como gas ideal, la presión corriente arriba varía desde 1 MPa a 60 MPa con incrementos de 1 MPa y la temperatura desde 245 K a 305 K con incrementos de 20 K para dos presiones diferenciales (20 kPa y 100 kPa), en un sistema de medición de presión diferencial (placa de orificio) con diámetros de la placa y de la tubería de: d=120 mm y D=200 mm.



**Fig. 4.** Error relativo porcentual del caudal por considerar el gas como un gas ideal (GI).

Las desviaciones porcentuales del caudal obtenidas en la medición de vapor se muestran en la tabla 1.

	Error Caudal
GI Polinomio	0.04%
GI Tablas	0.03%
IAPWS-95 [7]	0.00%
GI Grados de libertad valor de 1.4	0.01%

**Tabla 1.** Error en las mediciones de vapor a través de una tobera, considerando diferentes valores del exponente isentrópico.

**3.3. ¿Cuál es el efecto en el caudal si se omite la corrección por columna hidrostática en la medición de presión?**

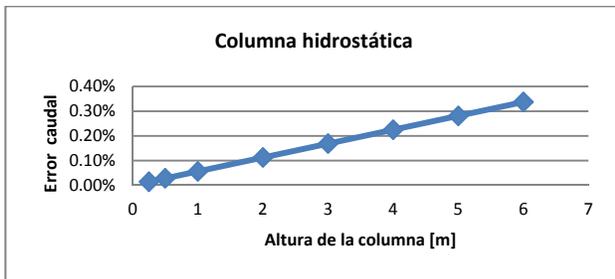
Existen sistemas de medición documentados que se encuentran por encima de 4 m de los sensores de

presión, en la mayoría de estos sistemas de medición se calibran los medidores de presión (presión estática y presión diferencial) en laboratorio es decir, desconectan los sensores y son llevados al laboratorio.

En los sistemas de medición de caudal tipo presión diferencial se tiene que medir la presión (absoluta o manométrica) por lo general corriente arriba (ya que también se puede medir corriente abajo) y la presión diferencial.

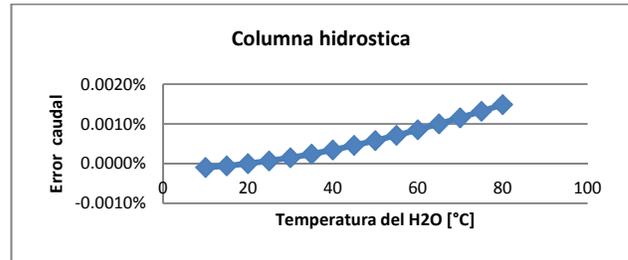
En general se tiene la buena práctica que las instalaciones de las líneas que llevan el impulso de presión a los sensores tengan la misma altura, con ello se garantiza que la presión diferencial no se vea afectada, pero se omite la corrección por presión ejercida por la columna del agua (en el caso de medición de vapor) en la medición de presión estática.

La norma ISO 5167 señala que los sensores de presión se deben de encontrar lo más cercano posible a la toma de presión. En la figura 5 muestra el error porcentual del caudal debido a este efecto.



**Fig. 5.** Muestra el error porcentual del caudal por no considerar en los cálculos el efecto de la columna hidrostática en la medición de presión absoluta.

En el caso especial de medición de vapor, el líquido con el cual es llenado las líneas de transmisión de presión (normalmente agua) que transmite la señal de presión (columna hidrostática), puede encontrarse a diferentes temperaturas, los errores porcentuales en la medición de vapor por no considerar el cambio de la densidad son despreciables como se muestra en la figura 6.



**Fig. 6.** Error porcentual en la medición de caudal por no considerar el cambio de densidad originado por una temperatura diferente. Este gráfico tiene como referencia una columna de un metro de altura empleando agua a una temperatura de 20 °C, de referencia.

**3.4. ¿Es recomendable que el sistema de medición se encuentre horizontal?**

Cuando el fluido que está circulando por el sistema de medición se encuentra en una sola fase, la posición del sistema de medición no tiene efecto alguno en la medición. Pero en el caso especial del vapor de agua el cual se encuentra muy cerca del punto de rocío, puede ser buena práctica que cuente con una pendiente suficiente, para que el agua condensada no se acumule en la placa.

**3.5. ¿Si el sistema de medición no cumple físicamente con alguno de los parámetros mencionados en la normatividad se puede mandar a calibrar?**

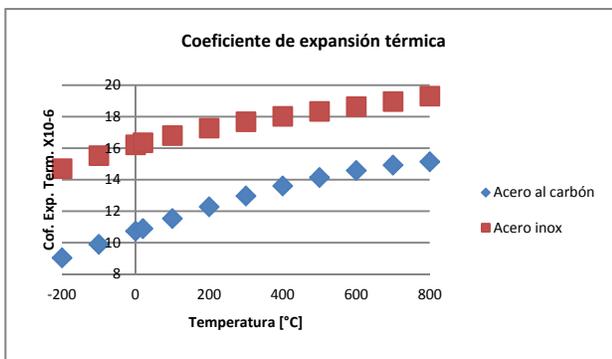
Sin duda, es la mejor y única opción, sin embargo, la mayoría de los computadores de flujo no tienen incorporada el ingreso del coeficiente de descarga en función alguna tabla donde se pueda ingresar los datos de la calibración (el coeficiente de descarga en función del número de Reynolds). Algunos computadores permiten la programación, pero mucho de ellos no. Y si no se aplican las correcciones señaladas en el certificado de calibración seguiremos teniendo el error que tenían antes de mandarse a calibrar en la medición de caudal.

**4. DISCUSIÓN**

Todas las preguntas planteadas (en un principio del documento) pueden ser contestadas con el siguiente enunciado: "Evalúa para conocer su impacto y determinar la viabilidad de incorporar alguna la corrección".

Existen variables no discutidas que son de apariencia despreciable como los siguientes casos:

- El elemento terciario de un sistema de medición de caudal tipo presión diferencial, se utiliza para medir vapor a una temperatura promedio de 446 °C, el parámetro de coeficiente de expansión térmica, tanto para la placa de orificio como para la tubería era el mencionado en la norma API 14.3.2, pero este valor es válido para un alcance de temperaturas de para el acero inoxidable de -73.333 °C a 148.889 °C [-100 °F a 300 °F], y para el acero al carbón de -21.667 °C a 67.778 °C [-7 °F a 154 °F], valores no acordes a las condiciones de trabajo, ver figura 7.



**Fig. 7.** Comportamiento del coeficiente de expansión térmica a diferentes temperaturas ASME PTC-19.5 2004.

Los errores en la medición de caudal son del orden de 0.15 %.

- El no considerar los gases incondensables en la medición de vapor geotérmico, tiene su efecto en la densidad, la viscosidad y el exponente isentrópico.

## 5. CONCLUSIONES

El uso de los sistemas de medición de caudal tipo presión diferencial, aunque su principio de medición es sencillo, no tiene partes en movimiento, se debe de tener especial cuidado en los parámetros para la estimación del caudal y en sus instalaciones, una mala práctica metroológica nos puede llevar a tener desviaciones importantes, se recomienda que siempre que se instale un medidor, participen no solo personal de obra civil, debe de participar de manera conjunta personas expertas en medición.

Estos sistemas de medición, aunque aparenten robustez, hay que monitorearlos para garantizar su operación adecuada.

Varios efectos que en apariencia pueden ser despreciables, o su contribución es pequeña, pero la suma de todos ellos ¿Se deben de considerar?

## REFERENCIAS

- [1] Maric, I, A procedure for the calculation of the natural gas molar heat capacity, the isentropic exponent, and the Joule-Thomson coefficient, Flow Measurement and Instrumentation, Vol. 18, No. 1, pag. 18-26, ISSN: 0955-5986, March 2007.
- [2] ISO-12213-2, Natural gas -- Calculation of compression factor -- Part 1: Introduction and guidelines, ISO, Ref. No. ISO-12213-2:2006(E), 2006.
- [3] ISO-20765-1, Natural gas - Calculation of thermodynamic properties - Part1: Gas phase properties for transmission and distribution applications, ISO, Ref. No. ISO-20765-1:2005, 2005.
- [4] ISO-5167, Measurement of fluid flow by means of pressure differential devices inserted in circular-cross section conduits running full, ISO, Ref. No. ISO-51671:2003(E), 2003.
- [5] Baker, R.C., Flow Measurement Handbook, Cambridge University Press, ISBN: 0-521-48010-8, New York, 2000.
- [6] Garcia Gutierrez Luis, "Teoría de la medición de caudales y volúmenes de agua e instrumental necesario disponible en el mercado", Medida y evaluación de las extracciones de agua subterránea. ITGE, Centro Español de Metrología.
- [7] International Association for the Properties of Water and Steam: Revised Release on the IAPWS Industrial Formulation 1997 for the Thermodynamic Properties of Water and Steam. IAPWS Release, IAPWS Secretariat (2007).
- [8] National Institute of Standards and Technology: NIST/ASME Steam Properties (2007). <http://www.nist.gov/data/nist10.htm>
- [9] National Institute of Standards and Technology: Thermophysical Properties of Fluid Systems (2005). <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>
- [10] Peter Junglas, Implementing the IAPWS-95 standard in MATLAB®, P R E P R I N T – ICPWS XV, Berlin, September 8–11, 2008
- [11] ISO/TR 9464, Guidelines for the use of ISO 5167:2003, Ref. No. ISO/TR:2008(E), 2008.
- [12] ASME, Flow Measurement, ASME PTC 19.5-2004, 2004.

- [13] MPMS, Orifice Metering of Natural Gas and Other Related Hydrocarbon Fluids, ANSI/API MPMS Ch. 14.3/AGA Report No. 3, 2012.
- [14] MPMS Ch 21.1, Flow Measurement Using Electronic Metering Systems—Electronic Gas Measuremen, ANSI/API MPMS Ch. 21.1/AGA Report No. 13, 2013.
- [15] ISO-2186, Fluid flow in closed conduits – Connections for pressure signal transmissions between primary and secondary elements, ISO, Ref. No. ISO 2186:2007(E). 2007.
- [16] Lemmon, E. W. & Starling, K. E., Speed of the sound and Related Thermodynamic Properties Calculated from the AGA Report No. 8 Detail Characterization Method Using a Helmholtz Energy Formulation, AGA Operating Section Proceedings, ISSN: 15535711, Phoenix, American Gas Association, May 2004.

# ANÁLISIS DE LOS PARÁMETROS TERMODINÁMICOS QUE INFLUYEN EN LA CALIBRACIÓN DE LAS PIPETAS DE PISTÓN CON CÁMARA DE AIRE

Sonia Trujillo Juárez  
 Centro Nacional de Metrología  
 Km 4.5 Carr a los Cués, El marqués, Querétaro, México  
 +52 442 211 05 00 sonia.trujill@cenam.mx

**Resumen:** Los eventos que ocurren en la cámara de aire cuando un líquido es aspirado en una pipeta de pistón con cámara de aire pueden describirse aproximadamente como cambios isotérmicos de estado de un gas ideal. El proceso de pipeteo permite identificar 3 parámetros termodinámicos que influyen en el volumen que entrega la pipeta de pistón. Estos parámetros son: 1) Diferencias de temperatura entre la temperatura del líquido de prueba, la temperatura del aire y la temperatura de la pipeta. 2) Humedad del aire y 3) Presión del aire dependiente de la altitud del lugar donde se realizan las mediciones. Se analiza la manera cómo influyen estos parámetros termodinámicos en el volumen que entregan las pipetas de pistón y se presentan alternativas para ayudar a controlar las desviaciones que afectan los resultados de medida y calibración.

## 1. INTRODUCCIÓN

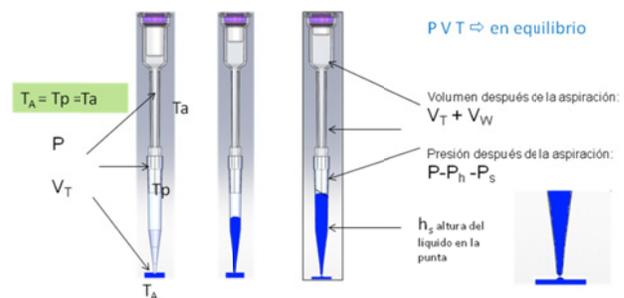
Las pipetas de pistón con cámara de aire son fabricadas de acuerdo a ISO 8655-2 [1]. Según esta norma, la manera en que operan las pipetas de pistón con cámara de aire para tomar la muestra es la siguiente: Primero, el pistón se coloca en la posición más baja –primer tope- seguido por la inmersión de la punta de la pipeta dentro del líquido de prueba. Se suelta el pistón que se desliza hacia arriba hasta alcanzar su posición máxima superior. El movimiento ascendente del pistón produce un vacío parcial en la punta, que succiona al líquido dentro de la punta. Después de aspirar el líquido, la punta de la pipeta tiene que retirarse cuidadosamente del líquido de prueba. El volumen se define cuando la columna del líquido se separa de la fuente líquida. Únicamente la evaporación en la superficie del líquido de prueba alrededor del orificio de la punta de la pipeta y la entrega incompleta del líquido de prueba podría resultar en una disminución del volumen entregado.

## 2. ENFOQUE TERMODINÁMICO

La aspiración de líquido en una pipeta de pistón con cámara de aire es un proceso dinámico. Los eventos en la cámara de aire pueden describirse aproximadamente como cambios de estado isotérmicos de un gas ideal, aunque en realidad ocurren cambios de estado politrópicos de gases reales [2]. A continuación se examina el proceso de inmersión de la punta de la pipeta de pistón y la

subsecuente emersión de la punta fuera del líquido. En la figura 1 se muestra gráficamente este proceso.

La Guía DKD-R 8-1 [3], define el *volumen de la cámara de aire* o *volumen muerto* ( $V_T$ ) de una pipeta de pistón como el espacio geométrico que existe entre el pistón y la abertura de la punta. La expansión del volumen de la cámara de aire se define por el primer tope del pistón en la pipeta.



**Figura 1.** Aspiración del líquido en la pipeta

Justo antes de la inmersión de la punta de la pipeta dentro del líquido, se tiene una presión barométrica  $P_L$  en el volumen de la cámara de aire o volumen muerto  $V_T$ . Cuando la columna de líquido de prueba entra en la punta con una presión emergente, la presión en el sistema se reduce por la presión hidrostática de la columna del líquido de prueba  $P_W$  y la presión interna del menisco  $P_S$ . El volumen de la cámara de aire  $V_T$  se expande por el vacío parcial para succionar  $V_W$ . Debido a la expansión de este volumen de aire, el volumen desplazado por el

pistón  $V_{Hub}$ , es aproximadamente 2% a 4% mayor que el volumen aspirado de líquido requerido  $V_W$  [4], [5]. Tal expansión se compensa por un factor que toma en cuenta el volumen muerto  $V_T$  y la altura de la columna del líquido en la punta de la pipeta  $h_w$ .  $V$  describe el volumen real del líquido de prueba en la punta de la pipeta. Esto significa que  $V = (V_{Hub} - V_W)$ . Respectivamente  $V_W = (V_{Hub} - V)$ . De acuerdo a [4]:

$$P_L \cdot V_T = (P_L - P_h - P_s) \cdot (V_T + V_{Hub} - V) \quad (1)$$

La presión hidrostática del agua  $P_h$  se calcula como un producto de la densidad del líquido de prueba  $\rho_w$ , la aceleración de la gravedad  $g$  y la altura de la columna del líquido en la punta  $h_w$ :

$$P_h = \rho_w \cdot g \cdot h_w.$$

Sustituyendo los componentes de la presión hidrostática  $P_h$  en la ecuación (1), tenemos:

$$P_L \cdot V_T = (P_L - \rho_w \cdot g \cdot h_w - P_s) \cdot (V_T + V_{Hub} - V) \quad (2)$$

La ecuación (2) se resuelve para el volumen real entregado por la pipeta  $V$ , quedando de la siguiente manera:

$$V = V_{Hub} - V_T \cdot \frac{\rho_w \cdot g \cdot h_w + P_s}{P_L - \rho_w \cdot g \cdot h_w - P_s} = V_{Hub} - V_W \quad (3)$$

Cuando la aspiración del líquido en una pipeta de pistón con cámara de aire se aborda con enfoque termodinámico, el sistema se ve afectado principalmente por tres parámetros: 1) Diferencias de temperatura entre la temperatura del líquido de prueba, la temperatura del aire y la temperatura de la pipeta. 2) Humedad del aire y 3) Presión atmosférica dependiente de la altitud del lugar donde se realizan las mediciones. A continuación se analizan cada uno de estos parámetros.

## 2. 1 Diferencias de temperatura

El volumen entregado por una pipeta de pistón con cámara de aire es aparentemente independiente de la temperatura del sistema, mientras que no haya diferencias de temperatura entre la pipeta, el líquido y el ambiente.

Sin embargo, debido a que el valor del coeficiente de expansión térmico del aire es grande, la menor variación de temperatura en la cámara de aire

mientras la punta de la pipeta se sumerge en el líquido, puede resultar en errores relativamente grandes. Las variaciones de temperatura en la cámara de aire son causadas por diferentes temperaturas de la pipeta, el líquido a ser pipeteado y el aire ambiental.

Según K. H. Lochner [2], si la temperatura del aire se aparta de la temperatura común de la pipeta y el líquido, el efecto es relativamente pequeño. Sin embargo, el efecto se incrementa hasta 3 veces cuando la temperatura de las pipetas se aparta de la temperatura común del aire y del agua (esto puede ocurrir por ejemplo, como una consecuencia del calentamiento de la pipeta debido al calor de la mano durante el pipeteado). Otro efecto que se puede observar fácilmente, es lo que ocurre cuando la temperatura del agua difiere de la temperatura común de la pipeta y del aire. Cuando el líquido es más frío que la temperatura común de la pipeta y el aire, la punta se enfría al contacto con el líquido mientras se pipetea, o cuando la cámara de aire se pre-humedece.

Para aspirar líquido, primero el pistón se pone en la posición más baja, seguido por la inmersión de la punta. La temperatura del aire -atrapado en la parte baja de la punta, ya fría- comienza a disminuir. Mientras se llena la punta con el líquido, el aire enfriado es enviado a la parte superior de la punta de la pipeta, que mantiene su temperatura inicial, recalentando el aire nuevamente. Aún un mínimo incremento de la temperatura del aire lleva a un notable cambio en el volumen de la cámara de aire. Consecuentemente el volumen real de la pipeta es disminuido por el volumen expandido de la cámara de aire.

Nota, de acuerdo a Lochner [2], trabajar con puntas sin pre-enjuagar en las circunstancias descritas arriba deriva en un incremento de volumen en la primera aspiración, debido a que la cámara de aire se contrae cuando entra en contacto con el líquido más frío. Como resultado, la pipeta aspira volúmenes mayores de líquido de prueba.

Otro factor importante es el intercambio de calor con la mano del operador, que puede llevar a diferencias de temperatura en el interior de la pipeta, resultando en una disminución de volumen. La cantidad del volumen disminuido va a depender del diseño de la pipeta y temperatura, transferencia de calor y tamaño de la mano. Los efectos de calentamiento debido al calor de la mano típicamente muestran tendencias hacia valores más bajos y/o disminución

del volumen nominal comparado con volúmenes parciales. Los efectos de la temperatura muestran un comportamiento proporcional al volumen parcial aspirado. A menor volumen de aire que se mueve dentro de la flecha de la pipeta, menor es el efecto en el volumen



**Figura 2.** Evaporación de líquido en la cámara de aire durante la aspiración.

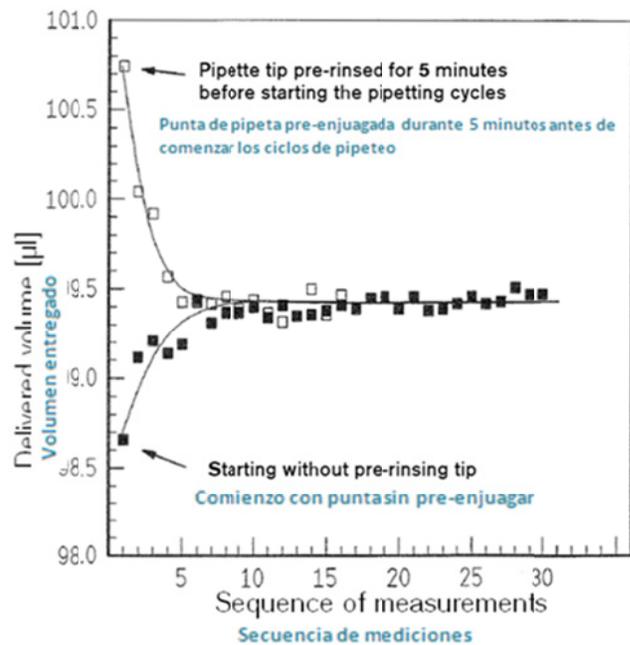
**2.2 Humedad del aire, pre-humedecimiento de la cámara de aire**

Durante la aspiración se produce evaporación de la superficie del líquido de prueba dentro de la cámara de aire. Pequeñas cantidades de líquido evaporado resultan en cambios de volumen enormes. Durante la aspiración y el periodo de espera, el vapor que se origina desplaza al líquido de prueba y causa una disminución de volumen. A mayor saturación de vapor en la cámara de aire, menor es la cantidad de líquido que se evapora durante la aspiración. Otro momento en el que ocurre evaporación es después de entregar el líquido de prueba, cuando el pistón regresa a su posición inicial listo para iniciar otro proceso de pipeteo. En el regreso, aire externo del ambiente entra en la pipeta y se mezcla con la cámara de aire. Por lo tanto la humedad relativa en la cámara de aire depende fuertemente de la humedad del aire ambiental, esto significa que la humedad del medio ambiente alta resulta en volúmenes altos y viceversa.

Algunos estudios [4] indican que pipetas con volúmenes nominales de 1000 µL y 100 µL presentan coeficientes de sensibilidad de aproximadamente 0.07% del volumen aspirado por 10% HR de cambio de humedad. Valores de 0.1% de exactitud por 10% de HR aplican para pipetas con volumen nominal de 10 µL.

En consecuencia, cuando las puntas no son pre-enjuagadas, el volumen entregado es considerablemente bajo y después aumenta durante los próximos 4 - 5 ciclos de pipeteo hasta alcanzar un valor final de equilibrio termodinámico.

Cuando una pipeta se mantiene por un periodo de tiempo largo con la punta llena de líquido para alcanzar la saturación de vapor en la cámara de aire, el volumen que entregará en el próximo ciclo de pipeteo será relativamente grande, disminuyendo rápidamente durante los siguientes 4 - 5 ciclos hasta alcanzar el volumen medio correspondiente al equilibrio termodinámico como se muestra en la figura 3 que se toma de [2].



**Figura 3.** Efecto de la humedad en el volumen entregado usando el ejemplo de 2 secuencias de pipeteo sin cambio de punta.

En la figura 3 se observa que cuando se realizan mediciones con puntas sin pre-enjuagar, los volúmenes entregados en las primeras mediciones son más bajos. Cuando las mediciones comienzan con un pre-enjuagado extremadamente largo, los volúmenes entregados inicialmente son más grandes y van disminuyendo hasta alcanzar un valor de equilibrio.

**2.3 Presión Barométrica**

De acuerdo a Spälti *et al.* [7], la altitud tiene un efecto significativo en los resultados de calibración de las pipetas de pistón con cámara de aire. A

mayor altitud, el volumen se reduce debido a la disminución de la densidad del aire. El cambio del volumen es determinado por la cámara de aire en la pipeta y la cantidad de líquido que sube en la punta. A menor presión barométrica mayor compresibilidad de la cámara de aire.

Para generar un vacío parcial que sostenga la columna de líquido en la punta de la pipeta, la cámara de aire se tiene que expandir aún más en lugares con presiones atmosféricas bajas, como resultado, los volúmenes aspirados por la pipeta son menores. Este efecto se puede calcular con la ecuación (3).

Para calcular la diferencia de volumen  $\Delta V$  que resulta cuando se calibra una pipeta en una localidad X2 (con presión atmosférica  $P_{L,X2}$ ), comparado con una ubicación X1 (con presión atmosférica  $P_{L,X1}$ ) se usa la ecuación (4):

$$\Delta V \approx -V_T \cdot \rho_w \cdot g \cdot h_w \cdot \left( \frac{1}{P_{L,X2} - \rho_w \cdot g \cdot h_w} - \frac{1}{P_{L,X1} - \rho_w \cdot g \cdot h_w} \right) \quad (4)$$

Donde:

- V Es el cambio de volumen que resulta en la calibración en una ubicación X2 comparado con la calibración en X1
- $V_T$  Volumen muerto (valor proporcionado por el fabricante de la pipeta)
- g Aceleración de la gravedad (valor normalizado de la aceleración de la gravedad  $g_0 = 9.80665 \text{ m/s}^2$ )
- $h_w$  Altura de la columna del líquido en la punta de la pipeta (proporcionado por el fabricante)
- $P_L$  Presión de aire
- $\rho_w$  Densidad de agua usada
- X1 Lugar 1 de calibración (Presión estándar de referencia al nivel del mar de 1013.25 hPa)
- X2 Lugar 2 de calibración

La figura 4 muestra el volumen entregado por una pipeta de pistón de volumen fijo a diferentes altitudes (965 hPa, 924 hPa, 822 hPa y 676 hPa), en donde se observa que el volumen entregado es menor cuando la altura arriba del nivel del mar es mayor.

La figura 5 muestra el comportamiento de una pipeta de pistón de volumen variable con volumen nominal de 1000  $\mu\text{L}$ , cuando se mide en los volúmenes de 100  $\mu\text{L}$ , 500  $\mu\text{L}$  y 1000  $\mu\text{L}$  a

diferentes altitudes (964 hPa, 923 hPa, 822 hPa y 678 hPa).

Las figuras 4 y 5 se toman de [7],

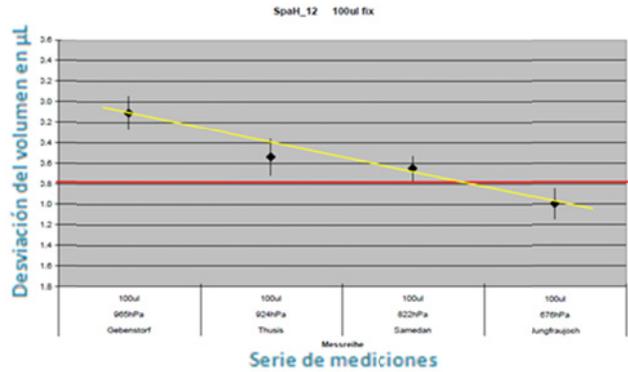


Figura 4. La disminución del volumen y el descenso de la presión de aire tienen un comportamiento lineal

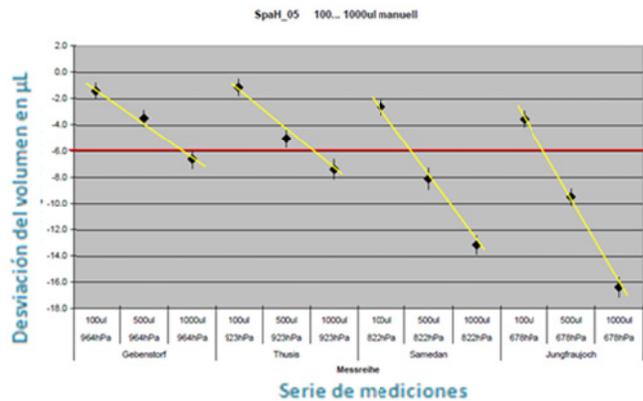


Figura 5. Comportamiento de una pipeta de pistón de volumen variable en diferentes altitudes

Tabla 8. Determinación del cambio de volumen para la micropipeta 354282Z

NMI	$\rho_w$ (kg m <sup>-3</sup> )	$P_{L,C}$ (Pa)	$\Delta V$ (µL)	$V$ (µL)	$V_{cor}$ (µL)
IPQ	997,76	100 667	-0,008	99,98	99,99
CENAM	998,664	81 413	-0,312	99,61	99,92
LNE	998,13	102 911	0,020	100,28	100,26
UME	998,31	100 214	-0,014	100,01	100,02
NMISA	998,1955	87 289	-0,205	99,92	100,12
NIM	998,038	104 400	0,037	99,89	99,86
INMETRO	998,204	101 100	-0,093	100,32	100,32
KEBS	997,607	83 950	-0,253	99,62	99,88

Figura 6. Ejemplo de resultados publicados en el informe final de la comparación CCM.FF-K4.2.2011 de pipetas de pistón [8] en donde se aplica la corrección por altura para calcular el volumen entregado por la pipeta.

### 3. DISCUSIÓN

**Diferencias de temperatura y gradientes de temperatura.** Las fluctuaciones de temperatura entre el agua, la pipeta y el aire en el sistema pipeta de pistón/punta conducen a influencias significativas en el volumen entregado. La recomendación de la Guía DKD-R 8-1 [3] para minimizar y evitar estas influencias es que la temperatura del agua sea ajustada a la temperatura del aire (desviación  $< 0.5$  K) antes y durante la calibración. Este límite puede hacerse más cerrado (por ejemplo 0.2 K) cuando se participa en comparaciones o cuando se quiere calcular la mejor capacidad de medida.

Para cumplir con los requisitos que establece la norma ISO 8655-6 en cuanto a condiciones ambientales para la calibración de pipetas de pistón, se requiere tener un sistema de aire acondicionado adecuado que permita controlar la temperatura del aire con una estabilidad  $\leq 0.5$  K durante la calibración. Manteniendo éste control, la estabilidad de la temperatura del agua también se ve influenciada positivamente.

Para minimizar el factor “calentamiento de la pipeta debido al calor de la mano”, la intensidad de contacto y tiempo de sistema y usuario deben ser tan cortos como sea posible, incluso, la pipeta se puede colocar sobre la mesa brevemente entre medición y medición.

**Humedad relativa.** La evaporación del líquido de calibración depende directamente de la humedad relativa del medio ambiente y de la evaporación del líquido durante el proceso de aspiración. Esta influencia se puede controlar pre-humedeciendo la cámara de aire 5 veces antes de iniciar la calibración. La humedad relativa durante la calibración deberá mantenerse entre 45 % y 60 % con una desviación  $\leq 5$  %.

**Presión atmosférica y altitud.** Las calibraciones de pipetas de pistón con cámara de aire a diferentes altitudes tienen una influencia significativa en los resultados de medida. Spälti *et al.* [7], sugieren que el cálculo para la corrección por altura se debe hacer para lograr la comparabilidad de resultados de calibración, por ejemplo en ejercicios de comparación y ensayos de aptitud. La figura 6 muestra una tabla de la comparación clave CCM.FF4.2.2011 [8] de pipetas de pistón en donde se aplicó la corrección por altura.

La Guía DKD-R 8-1 sugiere que esta corrección no debería ser incluida en el certificado de calibración, sin embargo, recomienda que el laboratorio de calibración tome en cuenta la contribución de las fluctuaciones meteorológicas de presión atmosférica en el cálculo de la incertidumbre de medida, considerando que no hacerlo podría significar generar un certificado de calibración válido solamente para una presión atmosférica y podría impedir la comparabilidad mutua de diferentes certificados.

### 4. CONCLUSIONES

Se describió la operación de la pipeta de pistón con cámara de aire como un proceso termodinámico que inicia cuando la punta de la pipeta se sumerge dentro del agua y termina cuando ésta se retira (separación de la columna del líquido).

Las influencias dependen, en particular, del tamaño de la cámara de aire o volumen muerto y de la altura de la columna del líquido en la punta.

Se examinaron los siguientes parámetros de influencia:

- Diferencias de temperatura del líquido de prueba, pipeta y aire.
- Humedad del aire y humedecimiento interno de la cámara de aire
- Presión barométrica y altitud asociada.

El resultado de este análisis visualiza la necesidad de definir y monitorear estrechamente las condiciones ambientales, estableciendo y observando límites cerrados durante la calibración.

Referente a la aplicación de la corrección por altura, los institutos nacionales de metrología deberán establecer lineamientos y plasmarlos en la normatividad vigente (ISO 8655 por ejemplo) para mejorar la comparabilidad de las mediciones en la calibración de pipetas de pistón.

### REFERENCIAS

- [1] Piston-operated volumetric apparatus- Part 2: Piston pipettes. ISO 8655-2:2002
- [2] K. H. Lochner: Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben AIF 9152: “Untersuchung der Messgenauigkeit von Kolbenhubpipetten mit Luftpolster”

- [3] Guideline DKD-R 8-1 "Calibration of piston-operated pipettes with air cushions" 2011
- [4] K.-H. Lochner, R. Feldmann, J. Pfohl: "Analyse der Einflussgrößen auf die Kalibrierung von Kolbenhubpipette mit Luftpolster" Expert Report 2013
- [5] K. Ewald, Fundamentals of dispensing. Userguide Liquid handling No. 109. Eppendorf AG, Germany
- [6] K. H. Lochner, T. Ballweg, H.-H. Fahrenkrog: "Untersuchungen zur Messgenauigkeit von Kolbenhubpipetten mit Luftpolster". J Lab Med 20 (7/8), 430-440, 1996
- [7] Chr. Spälti, M. Polin, S. Finkbeiner CH-5412 Gebenstorf: "Influence of altitude on the dispensed volume of a piston pipette with air cushion" 2011
- [8] BIPM/CIPM key comparison CCM.FF-K4.2.2011. Volume comparison at 100  $\mu$ L – Calibration of micropipettes (piston pipettes) <http://kcdb.bipm.org/appendixB/appbresults/ccm.ff-k4.2.2011/ccm.ff-k4.2.2011.pdf>  
Fecha de consulta: 31 de marzo 2014

# EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE CAUDALÍMETROS TECNOLOGÍA CORIOLIS PARA LÍQUIDOS, CON ALTO CONTENIDO DE GAS Y DESARROLLO DE TÉCNICAS DE CORRECCIÓN

Ing. Juan Carlos Cirvini, Ing. Marcelo Sottano.  
Profesionales independientes  
Los Aromos 435 – (CP 5505) Lujan de Cuyo – Mendoza – Argentina  
[Jcirvini\\_9@hotmail.com](mailto:Jcirvini_9@hotmail.com) - [marcelo.sottano@gmail.com](mailto:marcelo.sottano@gmail.com)

## 1. INTRODUCCIÓN

El uso de medidores tecnología coriolis se ha incrementado notablemente en los últimos años por su robustez, exactitud y bajo mantenimiento. Por otra parte es una de las pocas tecnologías de moderado costo que permite realizar mediciones volumétricas de líquidos con alto contenido de gas y una exactitud relativamente baja, que resulta de utilidad en un gran número de aplicaciones como por ejemplo la medición de petróleo en boca de pozo. Este tipo de mediciones pertenecen a lo que se denomina mediciones complejas.

Previo al planteamiento y desarrollo de este trabajo, se realizaron varias pruebas en campo donde el contenido de gas distorsionaba notablemente las mediciones. Las pruebas se hicieron en boca de pozo y se compararon los valores contra tanque calibrado, obteniendo diferencias en volumen menores al 1%. En siguiente figura puede apreciarse la instalación:



**Fig. 1.** Instalación en boca de pozo.

Para aquellos pozos productores de líquido y con el objeto de medir el potencial del mismo sería de gran utilidad medir en la boca del mismo. Sin embargo debido al contenido de gas que los mismos

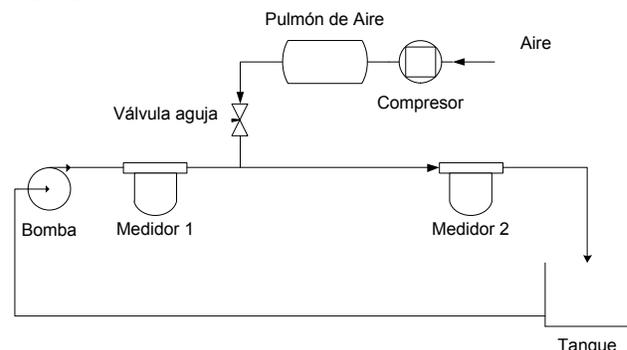
producen naturalmente, históricamente se ha vuelto imposible con las tecnologías disponibles medir en la boca. Actualmente estas mediciones se realizan luego de una separación primaria en baterías, en forma secuencial y a lo largo de días, lo cual provee información histórica, muchas veces desactualizada.

Este trabajo apunta justamente a ponderar la calidad de las mediciones que resultan de utilizar esta tecnología en este tipo de aplicaciones y el uso de la técnica de optimización propuesta.

## 2. DESARROLLO DE LOS ENSAYOS

### 2.1. INSTALACIÓN

Para realizar el presente trabajo se utilizó un demo de prueba preparado para tal fin. El mismo está compuesto por 2 medidores Coriolis en serie. En el punto intermedio entre ambos medidores se puede ingresar aire comprimido a través de una válvula reguladora. El líquido utilizado para el ensayo es agua potable. El medidor de referencia es siempre el medidor aguas arriba (medidor 1). A continuación un dibujo esquemático de la instalación y una foto del demo:



**Fig. 2.** Instalación sin mezclador.

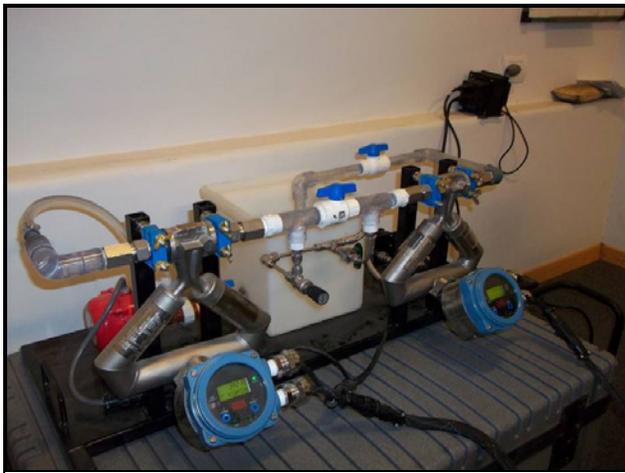


Fig. 3. Demo utilizado en los ensayos.

### 2.2. ENSAYOS SIN MEZCLADOR

Se realizó una primera prueba que consistió en comparar las mediciones de masa y volumen de agua en ambos equipos, con distintas cantidades de aire comprimido inyectado, sin un mezclador estático. Para esto se conectaron dos computadoras, a uno y otro medidor, se sincronizaron y se hicieron sendos históricos de datos.

Los resultados obtenidos se pueden observar en los siguientes gráficos, expresados con valores promedio:

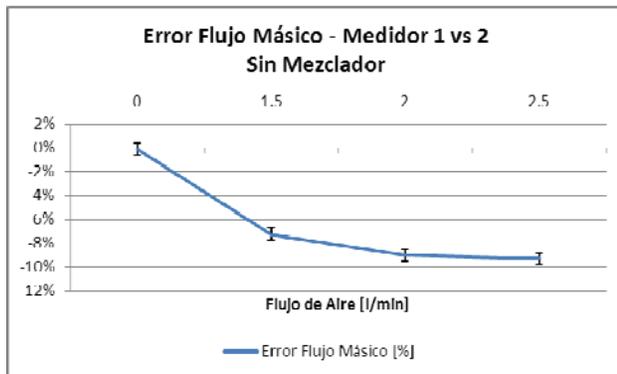


Fig. 4. Curva Error porcentual Flujo Másico sin mezclador.

En la figura 4 se observa que la medición de masa en ambos medidores coincide perfectamente en ausencia de aire, luego a medida que aumenta la inyección de aire comienza a aparecer una pequeña diferencia que con la inyección máxima de aire 2,5 l/min (relación del 55 % en volumen) llega a 9,3 %.

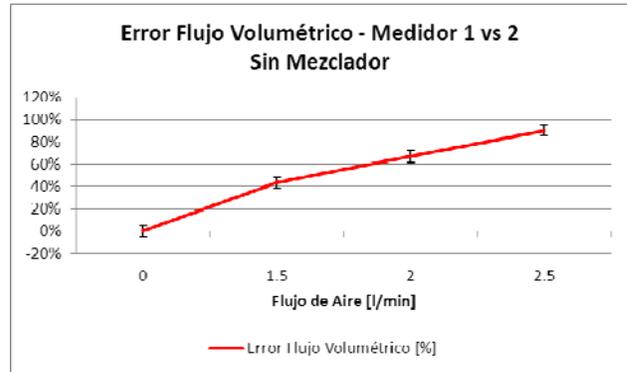


Fig. 5. Curva Error porcentual Flujo Volumétrico sin mezclador.

En la figura 5 se observa que la medición de volumen también coincide sin presencia de aire pero, a diferencia de lo que sucede con la medición de masa, las diferencias resultan muy grandes a medida que se incrementa la cantidad de aire inyectado. En este caso la diferencia porcentual correspondiente a una inyección de aire máxima de 2,5 l/min (relación del 55 % en volumen) es de 90,3 %. Lo cual es un comportamiento inaceptable.

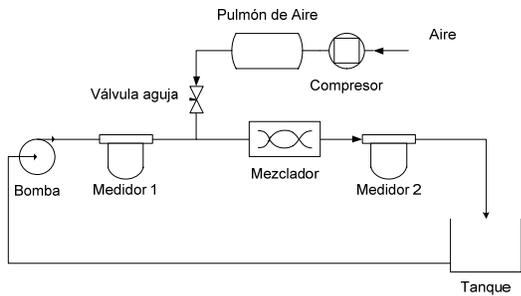
### 2.3. ENSAYOS CON MEZCLADOR

Se realizó una nueva prueba que, al igual que la primera, consistió en comparar las mediciones de masa y volumen de ambos equipos, con distintas cantidades de aire comprimido inyectado pero luego de intercalar un mezclador estático entre el punto de inyección de aire y el segundo medidor. El mezclador estático es un dispositivo pasivo que se introduce dentro de la cañería a fin de homogeneizar la mezcla del fluido, como se muestra en la siguiente figura:



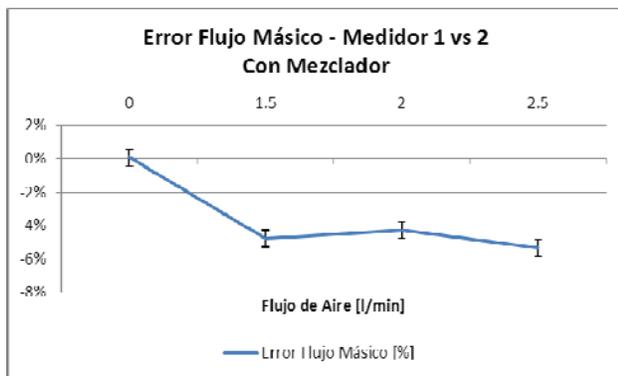
Fig. 6. Imagen del Mezclador estático.

En la figura 7 puede verse el nuevo esquema con la inclusión del mezclador.



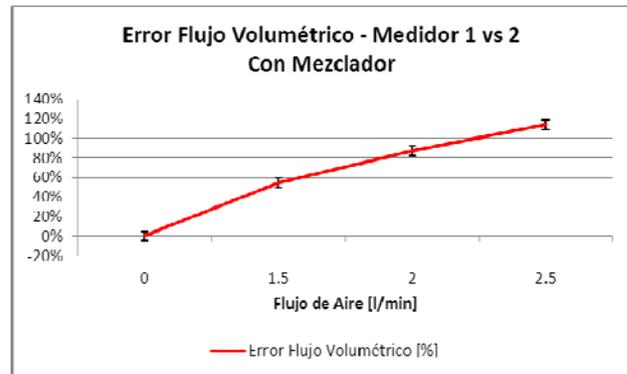
**Fig. 7.** Instalación con Mezclador.

Los resultados obtenidos se pueden observar en los siguientes gráficos, expresados con valores promedio



**Fig. 8.** Curva Error porcentual Flujo Másico con Mezclador.

En la figura 8 se observa que comparando las mediciones en masa de ambos caudalímetros, las diferencias resultan aún más pequeñas que las observadas en las primeras pruebas. Para una inyección de aire de 2,5 l/min (relación del 55 % en volumen) la diferencia resulta de 5,35 %. (Muy buen comportamiento). Esto se debe a que en esta oportunidad el mezclador estático mejora la homogeneidad de la mezcla agua-aire, proporcionando al medidor una mejor condición de trabajo.



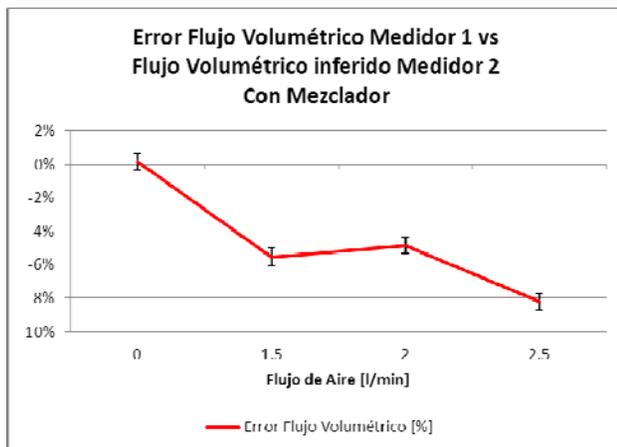
**Fig. 9.** Curva Error porcentual Flujo Volumétrico con Mezclador.

En la figura 9 se observa que las mediciones volumétricas arrojan diferencias mayores con el uso del mezclador estático. Estas deben interpretarse como más reales ya que al mejorar la homogeneidad con el mezclado, el caudalímetro posee una mejor condición de trabajo. Para una inyección de aire de 2,5 l/min (relación del 55 % en volumen) la diferencia resulta de 114,1 %. (Inaceptable).

#### 2.4. TECNICA DE CORRECCIÓN PARA LA MEDICIÓN VOLUMÉTRICA

Finalmente, considerando que la medición de masa de caudalímetros tecnología coriolis se ve muy poco influida por la presencia de grandes cantidades de fluido gaseoso, realizamos pruebas infiriendo el volumen de líquido contenido en la mezcla agua-aire (medidor 2) utilizando la masa medida y una densidad fija correspondiente a la del líquido exclusivamente, comparándola con la medición volumétrica del medidor 1, sin presencia de aire. Para estas pruebas se utilizó como densidad fija, la indicada por el medidor 1 (0.9981 g/cm<sup>3</sup>).

En la instalación se incluyó el mezclador estático.



**Fig. 10.** Curva Error porcentual Flujo Volumétrico utilizando técnica de corrección.

En la figura 10 se puede observar que utilizando esta técnica resulta posible medir, con un error muy aceptable, el volumen de líquido contenido en una mezcla de líquido-gas. En este caso, considerando un volumen de aire inyectado de 2,5 l/min (relación del 55 % en volumen) la diferencia es de 8,2 %.

Cabe destacar que esta proporción de gas en la mezcla es muy importante y no tan común en la mayoría de los casos reales. Si consideramos un porcentaje de aire en la mezcla entre el 36 % y 47 %, la diferencia se mantiene alrededor del 5 %.

### 3. CONCLUSIONES

Por lo antes expuesto, puede observarse que la medición de masa en un medidor Coriolis, ante la presencia de fluido gaseoso, se comporta en forma adecuada para una estimación del volumen. Cabe destacar que, si bien los errores obtenidos aplicando la técnica de corrección expuesta son altos (errores del orden del 5 %), estos resultan muy bajos, comparados con las mediciones volumétricas bifásicas directas (Errores del orden del 90%), ya sea con esta tecnología o con cualquier otra.

Existe un amplio campo de aplicaciones en mediciones de líquidos con alto contenido de gas que pueden cubrirse con esta técnica ya que son mediciones referenciales donde un error del 5% resulta absolutamente aceptable.

Cabe destacar que el ensayo ha sido realizado llevando la mezcla a una condición extrema, pero en la mayoría de las aplicaciones, el contenido de fluido gaseoso oscila entre el 1 y 5 %, obteniendo

entonces con esta técnica diferencias menores al 2 %.

Por otro lado, si se comparan los gráficos, podemos observar una disminución del error al agregar un mezclador que produzca una mejor emulsión y por lo tanto una distribución de las burbujas en ambos tubos internos del medidor.

Si bien este trabajo se realizó sobre un modelo específico, los resultados obtenidos son alentadores y permiten ampliar el campo de investigación a través de nuevos ensayos. En el futuro se pretende identificar que dependencias puede haber con la temperatura y presión del fluido líquido circulante.

Los valores promedio correspondientes a la peor condición de operación ensayada, es decir con un 55 % de aire inyectado y utilizados para realizar el último gráfico (técnica de corrección para la medición de volumen) surgen de 50 mediciones con los siguientes valores de desviación estándar:

Aguas arriba: 0,02 l/min

Aguas abajo con máx aire: 0,16 l/min

### AGRADECIMIENTOS

Se agradece al Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI) y en especial al Ingeniero Juan Forastieri por su colaboración y supervisión en el desarrollo de este trabajo.

### REFERENCIAS

- [1] API - American Petroleum Institute, "Manual of Petroleum Measurement Standards, Chapter 14.6, Continuous Density Measurement", última revisión.
- [2] API - American Petroleum Institute, "Manual of Petroleum Measurement Standards, Chapter 5.6, Measurement of Liquid Hydrocarbons by Coriolis Meters", última revisión.
- [3] INTI – CEFIS - "Guía para la expresión de las incertidumbres de medición INTI" - Cefis, 1999.
- [4] S. Lupo-J. Forastieri – J.C. Cirvini, "Evaluación de resultados obtenidos en la medición de medidores másicos utilizando fluidos de densidades diferentes", Simposio de Metrología México 2006.

- [5] S. Lupo-J. Forastieri – J.C. Cirvini – M. Sottano, “*Comportamiento de medidores coriolis en la medición de productos de diferentes densidades*”, Simposio de Metrología México 2010.
- [6] Norma ISO 17025 - “*Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración*”, 2005.
- [7] EnviroControl “*Procedimiento de calibración específico de para la determinación de masa y densidad en medidores coriolis*” 2009.
- [8] INTI- “*Red de laboratorios de calibración/medición supervisados..*” <[www.inti.gob.ar/sac](http://www.inti.gob.ar/sac)>.
- [9] W. Woger, “*Remarks on the En – Criterio Used in Measurement Comparison*”, 1998.

# CORRECCIÓN POR RESOLUCIÓN EN EL AJUSTE DEL MENISCO EN RECIPIENTES VOLUMÉTRICOS CON FORMA CÓNICA

Omar J. Purata<sup>a</sup>, Elvia Funes<sup>b</sup>, José A. Echavarrí<sup>b</sup> y Haideé L. González<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Universidad de Guanajuato

Fracc. I, El Establo, C.P. 36250, Guanajuato, Gto.

(473) 735 2900 ext. 2653, [opurata@ugto.mx](mailto:opurata@ugto.mx)

<sup>b</sup>CIATEC, A.C.

Omega 201, Fracc. Delta, C.P. 37545, León, Gto.

(477) 710 0011, [efunes@ciatec.mx](mailto:efunes@ciatec.mx), [jechavarrí@ciatec.mx](mailto:jechavarrí@ciatec.mx), [hgonzalez@ciatec.mx](mailto:hgonzalez@ciatec.mx)

**Resumen:** En la literatura disponible públicamente se pueden hallar valores del diámetro interno de diversos recipientes volumétricos normalizados. Dichos valores son necesarios para la estimación de la incertidumbre de la medición del volumen a 20 °C. Por otra parte, es frecuente encontrarse en la industria con otro tipo de recipientes volumétricos, no normalizados, de los que no se tienen disponibles datos de los diámetros internos. Se evalúan tres alternativas para determinar la corrección por resolución en el ajuste del menisco en la que no es necesario medir el diámetro interno, en cada punto a calibrar, de los recipientes volumétricos no normalizados con forma cónica.

## 1. INTRODUCCIÓN

Durante la calibración del volumen a 20 °C de recipientes volumétricos por el método gravimétrico, en la estimación de la incertidumbre de la medición, se cuantifican diversas aportaciones, entre las que se encuentra la corrección por resolución en el ajuste del menisco del instrumento bajo calibración. Se trata de una incertidumbre del tipo B que depende principalmente del error en la ubicación del menisco y del diámetro interno del recipiente en la línea de aforo [1, 2].

Existen normas internacionales en las se reportan valores típicos del error en la ubicación del menisco [3], el cual dependerá de la destreza del operador y de los equipos auxiliares visuales de que se disponga en el laboratorio. Por otro lado, los valores de los diámetros internos de algunas clases de recipientes volumétricos (matraces volumétricos, pipetas volumétricas y graduadas, buretas, etc.) se especifican en normas particulares [4, 5, 6, 7, 8]. Conocer el diámetro interno de los instrumentos permite calcular la contribución por resolución en el ajuste del menisco, tal como lo ilustran las Tablas B.2, de [2, 3].

Si bien los recipientes mencionados en el párrafo anterior tienen sus marcas de graduación en secciones cilíndricas del instrumento, es común encontrar en la industria otros recipientes volumétricos, no normalizados, cuyas marcas de graduación se ubican mayormente en secciones

cónicas del instrumento (conos Imhoff, tubos para centrífuga, trampas para agua, etc.), de las que no se encontraron datos publicados de sus diámetros internos.

En este trabajo se presenta una alternativa en la que no es necesario medir el diámetro interno del recipiente volumétrico, en cada punto de calibración, para determinar la corrección por la resolución en el ajuste del menisco. Los resultados obtenidos se compararon con los que se obtienen al realizar mediciones directas de los diámetros internos, según el método descrito en una publicación reciente de los autores [9].

## 2. METODOLOGÍA

### 2.1. Cálculo de la corrección por ajuste del menisco en recipientes volumétricos no normalizados con forma cónica. Método 1.

En la estimación de la incertidumbre de medición, durante el cálculo del volumen a 20 °C de recipientes volumétricos, se ha identificado una contribución llamada corrección por resolución en el ajuste del menisco del instrumento bajo calibración [1, 2, 3, 10]. En el caso de recipientes volumétricos normalizados (cuyo cuerpo tiene forma cilíndrica), se muestra que el cálculo de esta variable está dado por la fórmula del volumen de un cilindro:

$$C_{res} = \frac{\pi D^2 h}{4} \quad (1)$$

Donde:

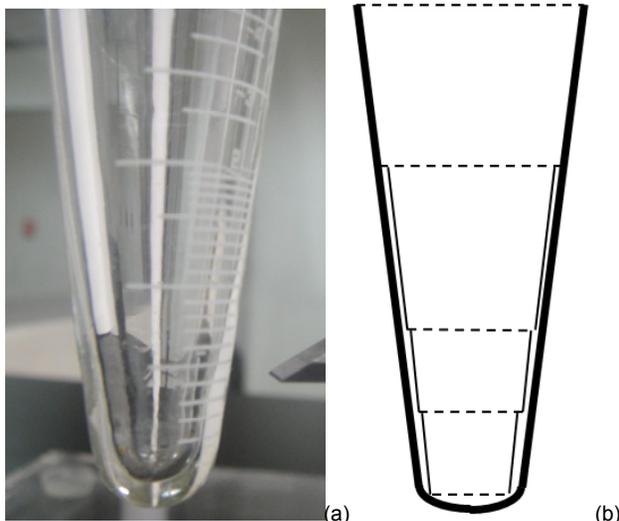
$C_{res}$  = Corrección por resolución en el ajuste del menisco del instrumento bajo calibración,  $cm^3$ ;  
 $D$  = Diámetro interno del instrumento en la posición del menisco,  $cm$ ;  
 $h$  = error en la posición del ajuste del menisco,  $cm$ ;  
 es la distancia vertical (abajo y arriba de la línea de aforo) que cubre el ajuste del menisco.

Ahora bien, en el caso de los recipientes no normalizados, es frecuente una forma o sección cónica en la mayor parte de la escala de medición [ver Figura 1 (a)], con lo que se podría aproximar el volumen contenido en un recipiente no normalizado al volumen de un cono circular recto (en adelante referido simplemente como cono). Por ejemplo, el volumen medido con un cono Imhoff se puede aproximar con la fórmula del volumen de un cono:

$$V = \frac{1}{3} \pi \frac{D^2}{4} a \quad (2)$$

Donde:

$V$  = Volumen a una determinada marca de aforo en el recipiente no normalizado,  $cm^3$ ;  
 $D$  = Diámetro interno del instrumento en la posición del menisco,  $cm$ ;  
 $a$  = altura medida desde la punta interna del cono hasta la marca de aforo,  $cm$ .



**Fig. 1.** (a) Punta de un cono Imhoff; (b) Cono Imhoff segmentado en secciones cónicas truncadas.

Se puede despejar  $D$  de la Ecuación (2) y sustituirlo en la Ecuación (1) para llegar a:

$$C_{res} = \frac{3Vh}{a} \quad (3)$$

Con lo que se tiene entonces la opción de medir la altura desde la punta del cono hasta la marca de aforo donde se ajuste el menisco (esto es, medir  $a$ ), y con ese dato calcular la corrección  $C_{res}$  sin necesidad de medir el diámetro interno del cono, cuya medición es más complicada cuando no se quiere hacer de forma burda [9].

### 2.2. Cálculo de la corrección por ajuste del menisco en recipientes volumétricos no normalizados con forma cónica. Método 2.

Como puede apreciarse en la Figura 1 (a), la punta del cono Imhoff no termina en vértice, sino más bien en un casquete curvo (irregular en los de vidrio), lo que en principio introduce un error al modelar los volúmenes contenidos a distintas marcas de aforo del cono Imhoff con la Ecuación (2). Se puede notar también que la pared del cono Imhoff no conserva un grosor uniforme a lo largo de todo el cuerpo, por lo que tal vez no sería adecuado modelar el cono Imhoff completo como un cuerpo cónico uniforme y continuo, si el ángulo entre la generatriz y el eje del cono no es constante.

Una forma de reducir el error mencionado es fraccionando los recipientes cónicos en una serie de conos truncados [Figura 1 (b)], con lo que los distintos diámetros internos pueden ser calculados de forma secuencial mediante la fórmula:

$$V_i^{sec} = \frac{1}{3} \pi \frac{\Delta a_i}{4} (D_{i+1}^2 + D_i^2 + D_{i+1} D_i) \quad (4)$$

Donde:

$V_i^{sec}$  = Volumen de una sección cónica truncada delimitada por dos marcas de aforo,  $i$  e  $i+1$ ,  $cm^3$ ;  
 $D_{i+1}$  = Diámetro interno del instrumento en la marca de aforo  $i+1$ ,  $cm$ ;  
 $D_i$  = Diámetro interno del instrumento en la marca de aforo  $i$ ,  $cm$ ;  
 $\Delta a_i$  = altura de la sección cónica truncada delimitada por dos marcas de aforo,  $i$  e  $i+1$ ,  $cm$ .

Se puede iniciar los cálculos de los diámetros internos desde la boca del cono hacia la punta, o viceversa. En el primer caso, se deberá medir el

diámetro interno en la marca de aforo superior (alcance) del cono. Este dato corresponderá al valor de  $D_{i+1}$  en la Ecuación (4), con lo que ubicando la marca de aforo inferior en la que se quiere delimitar la primera sección cónica truncada, se puede conocer el valor de  $V_i^{sec}$ , y con las mediciones de  $a$  para las dos marcas de aforo, se puede conocer  $\Delta a_i$ . La Ecuación (4) se transformará entonces en una ecuación de segundo grado en  $D_i$ . Una de las raíces es negativa y carece de sentido físico, la otra raíz corresponde al valor del diámetro  $D_i$ , que a su vez se convertirá en el  $D_{i+1}$  de la siguiente sección cónica truncada, con lo que se reinicia el ciclo de cálculo y se continua hasta llegar a la punta del cono.

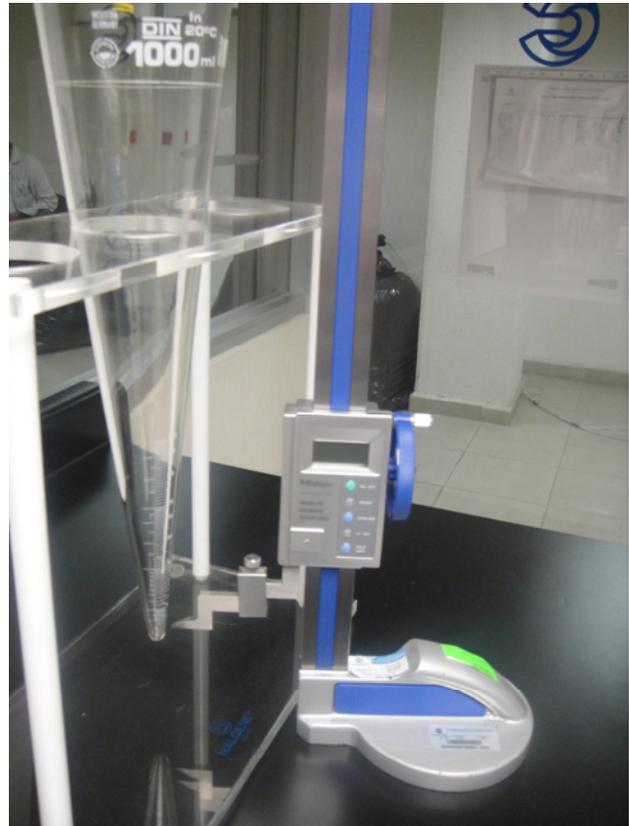
Para el cálculo en el sentido punta – boca del cono, no se requiere medición de diámetro alguno, puesto que se trata de una variante refinada del Método 1. La primera sección modelada será un cono recto y a partir de la segunda se tendrá el modelado de secciones cónicas truncadas. La Ecuación (4) se usa de forma idéntica a la descrita en el párrafo anterior, sólo que esta vez se irá conociendo  $D_i$  y se irá calculando  $D_{i+1}$ . Los cálculos empiezan tomando  $D_i = 0$ , que corresponde a la punta del cono.

En el caso en que se requiere medir el diámetro interno en la marca de aforo superior, se puede medir fácilmente el diámetro externo en la marca de aforo de mayor volumen y luego restar dos veces el espesor promedio de la pared del cono, para tener una buena aproximación del diámetro interno en esa marca de aforo. Téngase en cuenta también que en este Método 2 se deben conocer los valores de las alturas a las distintas marcas de aforo donde se quiere conocer la corrección por resolución en el ajuste del menisco, con el fin de poder calcular las alturas de las secciones cónicas truncadas ( $\Delta a_i$ ). Una vez calculado el diámetro interno en todas las marcas de aforo en que se requiera, se deberá hacer uso de la Ecuación (1) para calcular la corrección por resolución en el ajuste del menisco.

### 2.3. Medición de la altura desde la punta a una marca de aforo en un recipiente con forma cónica

Para la medición de la altura  $a$ , se utilizó un medidor de alturas con una resolución del visualizador de 0,01 mm y alcance de 600 mm. La medición se realizó según el procedimiento de un laboratorio acreditado bajo la norma NMX-EC-17025-IMNC-2006 [11]. El procedimiento consiste en fijar el cono en posición vertical, utilizando un aditamento y un

nivel de burbuja para su correcta alineación. Luego se fija como altura cero la parte inferior interna del cono y enseguida se toma la lectura de la altura a la marca de aforo en cuestión (Figura 2).



**Fig. 2.** Medición de la variable  $a$  con el medidor de alturas (cono Imhoff).

### 2.4. Incertidumbre de la medición de altura

Se consideraron los siguientes contribuyentes de la incertidumbre:

1. Incertidumbre del patrón de medida.
2. Incertidumbre por resolución del instrumento.
3. Incertidumbre de las diferencias de temperatura entre el patrón de medida y el mensurando.
4. Incertidumbre del coeficiente de expansión térmica.
5. Incertidumbre de las diferencias de temperatura entre el ambiente y el mensurando.
6. Incertidumbre por diferencias del coeficiente de expansión térmica entre el patrón de medida y el mensurando.
7. Incertidumbre por repetibilidad.

Todas las aportaciones fueron evaluadas. Sin embargo, solamente las aportaciones 1, 2 y 7 presentan contribuciones significativas, del orden del 52,0 %, 19,0 % y 28,8 %, respectivamente. En la sección de resultados se presentan los valores numéricos de la medición y su incertidumbre asociada.

**2.5. Valores de referencia del diámetro interno de los recipientes con forma cónica**

En otro trabajo de los autores, se han reportado mediciones directas del diámetro interno de recipientes volumétricos no normalizados, hechas con un comparador óptico [9]. Con la idea de tener valores de referencia para evaluar los resultados que se podrían obtener utilizando la Ecuación (3) y los dos Métodos propuestos, se siguió el procedimiento descrito en [9] para hacer mediciones directas del diámetro interno de los recipientes con forma cónica. En la referencia citada se explica la determinación de la incertidumbre de la medición del diámetro interno con el comparador óptico, por lo que no se duplicará aquí tal información.

**3. RESULTADOS**

**3.1. Resultados obtenidos con un cono Imhoff**

En la Tabla 1 se muestran los valores medidos de  $a$ , así como la incertidumbre asociada a cada uno de ellos. La altura medida es el promedio de tres lecturas corregido.

Volumen de aforo $V / \text{cm}^3$	Altura medida $a /$ $\text{mm}$	Incertidumbre expandida $(k = 2) / \text{mm}$
0,1	4,60	0,037
1	18,89	0,057
10	64,43	0,061
100	163,62	0,063
1 000	382,64	0,120

**Tabla 1.** Medición de  $a$  e incertidumbres asociadas.

La Tabla 2 contiene los resultados del cálculo de  $C_{res}$  mediante la Ecuación (3) para un valor de  $h = 0,05$  mm, comparados contra los valores que se obtienen con una medición directa del diámetro interno del cono Imhoff utilizando un comparador óptico, como se indica en [9].

La Tabla 3 presenta los resultados del cálculo de  $C_{res}$  con la Ecuación (1), una vez que se ha calculado el valor de  $D$  con la Ecuación (4), como

$D_{i+1}$ , para un valor de  $h = 0,05$  mm. Se muestra la comparación contra los mismos valores de comparador óptico de la Tabla 2.

En la Tabla 4 están los resultados del cálculo de  $C_{res}$  con la Ecuación (1), una vez que se ha calculado el valor de  $D$  con la Ecuación (4), como  $D_i$ , para un valor de  $h = 0,05$  mm. Se muestra la comparación contra los mismos valores de comparador óptico de la Tabla 2.

Línea de aforo / $\text{cm}^3$	$C_{res}$ medidor de alturas (cono recto) / $\text{cm}^3$	$C_{res}$ con comparador óptico / $\text{cm}^3$	Diferencia / %
0,1	0,003 261	0,000 923	253,3
1	0,007 941	0,003 335	138,1
10	0,023 281	0,016 359	42,3
100	0,091 676	0,072 081	27,2
1 000	0,392 013	0,378 266	3,6

**Tabla 2.**  $C_{res}$  ( $h = 0,05$  mm) calculado con el Método 1 (conos rectos).

Línea de aforo / $\text{cm}^3$	$C_{res}$ medidor de alturas, (conos truncados) / $\text{cm}^3$	$C_{res}$ con comparador óptico / $\text{cm}^3$	Diferencia / %
0,1	0,003 261	0,000 923	253,3
1	0,003 039	0,003 335	- 8,9
10	0,019 006	0,016 359	16,2
100	0,078 476	0,072 081	8,9
1 000	0,367 974	0,378 266	- 2,7

**Tabla 3.**  $C_{res}$  ( $h = 0,05$  mm) calculado con el Método 2 (conos truncados), iniciando desde la punta del cono Imhoff.

Línea de aforo / $\text{cm}^3$	$C_{res}$ medidor de alturas, (conos truncados) / $\text{cm}^3$	$C_{res}$ con comparador óptico / $\text{cm}^3$	Diferencia / %
0,1	0,005 841	0,000 923	532,8
1	0,001 087	0,003 335	- 67,4
10	0,023 503	0,016 359	43,7
100	0,071 583	0,072 081	- 0,7
1 000	0,379 894	0,378 266	0,4

**Tabla 4.**  $C_{res}$  ( $h = 0,05$  mm) calculado con el Método 2 (conos truncados), iniciando desde la boca del cono Imhoff.

### 3.2. Resultados obtenidos con un tubo para centrífuga

En la Figura 3 se muestra el arreglo experimental utilizado en las mediciones realizadas en un tubo para centrífuga. El procedimiento, equipo e instalaciones son las indicadas en la Sección 2.3.



**Fig. 3.** Medición de la variable  $a$  con el medidor de alturas (tubo para centrífuga).

En la Tabla 5 se muestran los valores medidos de  $a$ , en el tubo para centrífuga, así como la incertidumbre asociada correspondiente. La altura medida es el promedio de tres lecturas corregido.

Volumen de aforo $V / \text{cm}^3$	Altura medida $a / \text{mm}$	Incertidumbre expandida $(k = 2) / \text{mm}$
0,05	4,64	0,037
0,25	11,95	0,043
2,5	33,92	0,047
10	58,77	0,051
25	83,94	0,054

**Tabla 5.** Medición de  $a$  en el tubo para centrífuga.

La Tabla 6 muestra los resultados del cálculo de  $C_{res}$  mediante la Ecuación (3) para un valor de  $h = 0,05 \text{ mm}$ , comparados contra los valores que se obtienen con una medición directa del diámetro interno del cono Imhoff utilizando un comparador óptico, como se indica en [9].

Línea de aforo $/ \text{cm}^3$	$C_{res}$ medidor de alturas (cono recto) $/ \text{cm}^3$	$C_{res}$ con comparador óptico $/ \text{cm}^3$	Diferencia $/ \%$
0,05	0,001 616	0,000 582	177,7
0,025	0,003 139	0,001 548	102,8
2,5	0,011 056	0,007 564	46,2
10	0,025 524	0,019 466	31,1
25	0,044 677	0,036 919	21,0

**Tabla 6.**  $C_{res}$  ( $h = 0,05 \text{ mm}$ ) calculado con el Método 1 (conos rectos). Tubo para centrífuga.

La Tabla 7 presenta los resultados del cálculo de  $C_{res}$  con la Ecuación (1), una vez que se ha calculado el valor de  $D$  mediante la Ecuación (4), como  $D_{i+1}$ , para un valor de  $h = 0,05 \text{ mm}$ . Se muestra la comparación contra los mismos valores de comparador óptico de la Tabla 6.

Línea de aforo $/ \text{cm}^3$	$C_{res}$ medidor de alturas, (conos truncados) $/ \text{cm}^3$	$C_{res}$ con comparador óptico $/ \text{cm}^3$	Diferencia $/ \%$
0,05	0,001 616	0,000 582	177,7
0,25	0,001 137	0,001 548	- 26,6
2,5	0,010 732	0,007 564	41,9
10	0,019 919	0,019 466	2,3
25	0,040 927	0,036 919	10,9

**Tabla 7.**  $C_{res}$  ( $h = 0,05 \text{ mm}$ ) calculado con el Método 2 (conos truncados), iniciando desde la punta del tubo para centrífuga.

En la Tabla 8 están los resultados del cálculo de  $C_{res}$  con la Ecuación (1), una vez que se ha calculado el valor de  $D$  con la Ecuación (4), como  $D_i$ , para un valor de  $h = 0,05 \text{ mm}$ . Se muestra la comparación contra los mismos valores de comparador óptico de la Tabla 6.

Línea de aforo / cm <sup>3</sup>	$C_{res}$ medidor de alturas, (conos truncados) / cm <sup>3</sup>	$C_{res}$ con comparador óptico / cm <sup>3</sup>	Diferencia / %
0,05	0,002 711	0,000 582	365,9
0,25	0,000 381	0,001 548	- 75,4
2,5	0,012 774	0,007 564	68,9
10	0,017 532	0,019 466	- 9,9
25	0,044 071	0,036 919	19,4

**Tabla 8.**  $C_{res}$  ( $h = 0,05$  mm) calculado con el Método 2 (conos truncados), iniciando desde la boca de la sección cónica del tubo para centrífuga.

#### 4. DISCUSIÓN

Cuando se calcula el diámetro  $D$ , con la Ecuación (2), para los distintos valores de  $V$  y  $a$  de las Tablas 1 y 5, y se encuentran las relaciones del radio ( $D/2$ ) a la altura medida  $a$ , se obtienen los valores mostrados en las Tablas 9 y 10, respectivamente. Para un cono circular recto, la relación  $D / 2a$  corresponde a la tangente del ángulo entre la generatriz y el eje, la cual es constante.

Altura medida ( $a$ ), mm	Diámetro ( $D$ ), mm	$D / 2^a$
4,60	9,112	0,990 5
18,89	14,220	0,376 4
64,43	24,348	0,189 0
163,62	48,317	0,147 6
382,64	99,913	0,130 6

**Tabla 9.** Relación radio / altura en el cono Imhoff.

Altura medida ( $a$ ), mm	Diámetro ( $D$ ), mm	$D / 2^a$
4,64	3,849	0,414 6
11,95	6,279	0,262 8
33,92	13,879	0,204 6
58,77	22,264	0,189 4
83,94	30,662	0,182 6

**Tabla 10.** Relación radio / altura en el tubo para centrífuga.

Los valores de la tangente en ambas tablas nos indican que haber modelado la forma real del cono Imhoff o del tubo para centrífuga como un cono circular recto parece ser más adecuado en valores de aforo más grandes, lo que tiene sentido al observar que el espesor de las paredes del cono

Imhoff es más uniforme en los aforos mayores (ver Figuras 1 y 2). Algo similar sucede con el tubo para centrífuga. Esta uniformidad se refleja también en la constante disminución de las diferencias (terceras columnas) de las Tablas 2 y 6, conforme los valores de aforo aumentan.

En los resultados de las Tablas 3 y 7 debe recordarse que el modelado parte de la punta del cono, por lo cual el primer resultado del diámetro (y por consiguiente el de  $C_{res}$ ) es idéntico al del Método 1. Sin embargo, a partir del segundo diámetro calculado con la Ecuación (4) se tienen mucho mejores estimados de  $C_{res}$  que los obtenidos con el Método 1.

Los valores de  $C_{res}$  de las Tablas 4 y 8 tienen las diferencias más pequeñas para los primeros dos aforos (desde la boca hacia la punta), pero debe recordarse que el primero corresponde en realidad a una medición directa, mientras que el segundo sí es un cálculo con la Ecuación (4). Hacia aforos menores, los resultados presentan diferencias cada vez más grandes, debido a que la simplificación del modelado no contempla ni las irregularidades del espesor de las paredes del cono ya comentadas. Además, el modelado boca-punta supone una terminación del instrumento en punta (diámetro cero).

#### 5. CONCLUSIONES

No se dispone públicamente de los valores del diámetro interno de recipientes volumétricos no normalizados en las distintas marcas de aforo. La falta de esta información dificulta a los laboratorios la calibración de dichos recipientes volumétricos, abundantes en la industria nacional.

Se realizaron mediciones de la altura entre varias marcas de aforo de recipientes no normalizados, mediante un sistema de medición confiable, en un laboratorio acreditado. Adicionalmente se recurrió a una única medición de diámetro externo y estimación de grosor de paredes del recipiente en el aforo de mayor valor.

Con esa información experimental fue posible estimar los valores correspondientes de la corrección por resolución en el ajuste del menisco. Se ensayaron dos métodos, el segundo con dos variantes de modelado. Los mejores valores se obtuvieron con el Método 2, modelando desde la punta hacia la boca del cono. Con ninguna de las

tres opciones ensayadas se logra una buena estimación de la corrección por resolución en el ajuste del menisco para el aforo menor, la cual se sugiere estimar haciendo una medición directa del diámetro interior, bien sea con un calibrador o usando un comparador óptico, según se indica en [9].

La principal fuente de disparidad de los valores con los métodos propuestos, respecto de una medición directa con un comparador óptico, se atribuye a que ambos instrumentos usados en el experimento (cono Imhoff y tubo para centrífuga) son de vidrio y como tal no tiene paredes de espesor uniforme a lo largo del cuerpo cónico. Se presume que en el caso de recipientes cónicos de plástico, las diferencias obtenidas serían menores.

## REFERENCIAS

- [1] CENAM-ema, Guía técnica sobre trazabilidad e incertidumbre en los servicios de calibración de recipientes volumétricos por el método gravimétrico, <http://www.cenam.mx>, 2009.
- [2] NMX-CH-4787-IMNC-2010, Cristalería de laboratorio – Instrumentos volumétricos – Métodos para la calibración de su capacidad y uso, Instituto Mexicano de Normalización y Certificación, A.C. (Distrito Federal, México).
- [3] ISO 4787:2010(E), Laboratory glassware – Volumetric instruments – Methods for testing of capacity and for use, International Organization for Standardization (Ginebra, Suiza).
- [4] ISO 385:2005(E), Laboratory glassware – Burettes, International Organization for Standardization (Ginebra, Suiza).
- [5] ISO 648:2008(E), Laboratory glassware – Single-volume pipettes, International Organization for Standardization (Ginebra, Suiza).
- [6] ISO 835:2007(E), Laboratory glassware – Graduated pipettes, International Organization for Standardization (Ginebra, Suiza).
- [7] ISO 1042:1998(E), Laboratory glassware – One-mark volumetric flasks, International Organization for Standardization (Ginebra, Suiza).
- [8] ISO 4788:2005(E), Laboratory glassware – Graduated measuring cylinders, International Organization for Standardization (Ginebra, Suiza).
- [9] O. J. Purata, J. A. Echavarri, H. L. González y E. Funes, “Nomogramas para la estimación de la incertidumbre de medida del volumen a 20 °C en la calibración de recipientes volumétricos no normalizados”, 9. Simposio Internacional “Metrología 2014”, La Habana, Cuba.
- [10] EURAMET cg-19:2012, Guidelines on the determination of uncertainty in gravimetric volume calibration, European Association of National Metrology Institutes (Braunschweig, Alemania).
- [11] NMX-EC-17025-IMNC-2006, Evaluación de la conformidad – Requisitos generales para la competencias de los laboratorios de ensayo y de calibración, Instituto Mexicano de Normalización y Certificación, A.C. (Distrito Federal, México).

# DESCRIPCIÓN DE LAS CAPACIDADES DE MEDICIÓN Y CALIBRACIÓN EN EL PATRÓN NACIONAL DE FLUJO DE LÍQUIDOS DE MEXICO

Arias R. R; Maldonado R.M.  
 CENAM; Dirección de Flujo y Volumen  
 km 4.5 Carr. a los Cués; El Marqués, Qro.; México  
[rarias@cenam.mx](mailto:rarias@cenam.mx); 442-2110571

**Resumen:** Se presenta una amplia descripción del funcionamiento del Patrón Nacional de Flujo de Líquidos; incluyendo el análisis de la incertidumbre de medición para los diferentes modos de operación del patrón, de acuerdo con los procedimientos recomendados en el documento JCGM 100: 2008. Las principales fuentes de incertidumbre se refieren a la calibración del sistema de medición de masa (compuesto por un conjunto de tres celdas de carga) y a la caracterización de la válvula desviadora de flujo. Los valores de incertidumbre expandida referente al flujo másico se sitúan alrededor de 0.030 %; mientras que para el flujo volumétrico la incertidumbre expandida es del orden de 0.04 %.

## 1. INTRODUCCIÓN

El Patrón Nacional de Flujo de Líquidos (PNFL) instalado en el CENAM es usado para satisfacer las necesidades de trazabilidad en las mediciones de flujo de líquidos en México y otras regiones internacionales. Fue puesto en funcionamiento en 1996, y desde entonces se usa para la calibración de medidores de flujo de diversos principios (por ejemplo: electro-magnetismo, aceleración de coriolis, ultrasonido, presión diferencial, desplazamiento positivo, entre otros). Los clientes de este patrón nacional son muy diversos; los hay ligados a la industria petrolera, de la producción de energía eléctrica, de la industria textil, de los alimentos, de las bebidas, de la distribución del agua potable, entre muchas otras.

La técnica de calibración que con mayor frecuencia se usa en el PNFL es la conocida como “*arranque y paro en modo dinámico*” (del inglés: *flying start and stop*); mediante su aplicación, el flujo no se interrumpe en ningún momento durante la comparación entre el PNFL y el medidor bajo calibración, minimizando con ello una de las amenazas a la repetibilidad del resultado de calibración.

El intervalo de medición de caudal volumétrico en el PNFL va desde 6 m<sup>3</sup>/h hasta 720 m<sup>3</sup>/h, usando agua limpia como fluido de trabajo. El control del caudal se logra mediante tres mecanismos independientes: a) variación de frecuencia del motor eléctrico que mueve a la bomba vertical, b) recirculación y c) estrangulación. Mediante el control por variación de frecuencia se evita también el calentamiento del agua y se minimiza el consumo de energía eléctrica.

El mecanismo de control de caudal por recirculación tiene además el propósito de brindar seguridad en la operación del sistema al evitar la ocurrencia de golpes de ariete. Finalmente, el control de caudal por estrangulación cumple también con la finalidad de establecer un valor de presión del fluido adecuado para evitar el fenómeno de cavitación.

La trazabilidad de los resultados de medición de flujo másico, flujo volumétrico, cantidad de masa o cantidad de volumen se asegura a través de la ejecución estricta de programas de calibración y verificación periódicos de los sistemas de medición que integran el PNFL: masa, tiempo, densidad, temperatura, presión y humedad relativa.

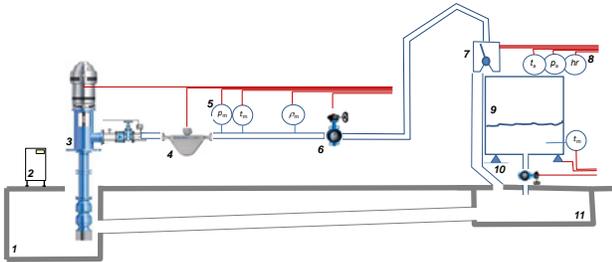
## 2.- DESCRIPCIÓN DEL PNFL

### 2.1 Sistema de bombeo

El PNFL cuenta con dos bombas verticales tipo turbina para impulsar el agua a través del sistema de tuberías que lo integran; la mayor, con tres impulsores abiertos, con capacidad para impulsar hasta 900 m<sup>3</sup>/h, a una presión máxima de descarga de 1 MPa; mientras que la bomba más pequeña, también vertical tipo turbina de impulsor sencillo, tiene una capacidad de bombeo de 2.5 m<sup>3</sup>/h, a una presión máxima de descarga de 0.6 MPa. La descarga de ambas bombas se conecta a un múltiple de descarga de 500 mm de diámetro.

El depósito de bombeo tiene una capacidad de almacenamiento de 280 m<sup>3</sup>, y el agua que se deposita en el mismo es tratada a través de un sistema suavizador instalado en el sitio.

Los motores eléctricos de ambas bombas son conectados a variadores de frecuencia para mantener un control de la velocidad de operación de las bombas. Este mecanismo de control es ideal para lograr el llenado del sistema a condiciones de caudal bajo, facilitando la eliminación del aire a través de los diversos puertos de extracción a lo largo del sistema.



**Fig.1 Diagrama esquemático del PNFL.**

Componentes: **1** cáramo de bombeo, **2** Variador de frecuencia (2), **3** bomba (2), **4** medidor bajo prueba, **5** instrumentación en línea de prueba, **6** válvulas de control de flujo (4), **7** válvula desviadora (2), **8** instrumentación para condiciones ambientales, **9** tanque de pesado (2), **10** celdas de carga para medición de masa (2), **11** sistema de drenado

**2.2 Sistema de conducción.**

En el PNFL pueden ser instalados medidores de flujo con diámetros desde 25 mm hasta 250 mm en cualquiera de dos líneas de calibración: una de 100 mm, y la segunda de 200 mm de diámetro. Todas las tuberías de conducción son fabricadas en acero inoxidable con el propósito de evitar la ocurrencia de corrosión a lo largo del sistema; después de 18 años de trabajo ininterrumpido, las tuberías que integran el PNFL no presentan señales de corrosión en ninguna zona.

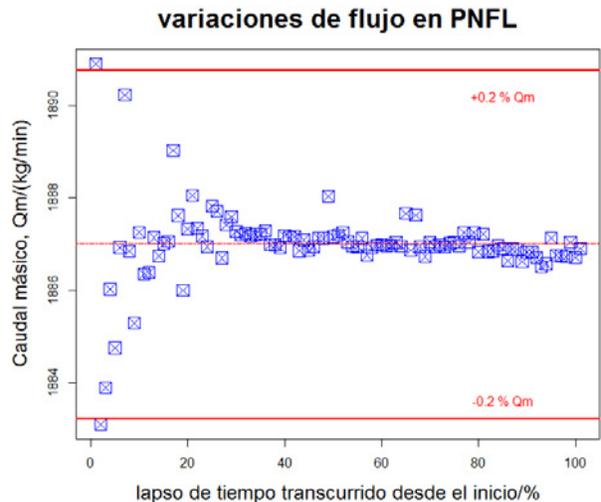
La longitud de tubería recta disponible para la instalación de los medidores bajo calibración es de 34 metros; longitud suficiente para que la propia rugosidad superficial de la tubería actúe como acondicionador de flujo; esta longitud de tubería recta disponible representa más de 130 veces el diámetro de un medidor de 250 mm.

En las líneas de prueba se encuentran instalados sensores de presión, temperatura y densidad, cuyos resultados se usan para evaluar los factores de corrección aplicables.

**2.3 Sistema de control de caudal**

La regulación del caudal a través del PNFL es una de las cualidades más importantes de este patrón nacional; no solamente es necesario obtener condiciones adecuadas de repetibilidad sino también mantener condiciones estables de flujo; típicamente, durante una corrida de calibración la variación en el caudal másico es menor que  $\pm 0.2\%$  respecto del valor del caudal. La fig. 1 muestra las variaciones de caudal en un medidor bajo calibración durante el periodo de comparación contra el patrón de referencia. Se aprecia en esta imagen que el PNFL posee excelentes condiciones de estabilidad, para una corrida de calibración que tuvo una duración de 280 s, a un caudal cercano a 1900 kg/min.

El control de caudal por el mecanismo de estrangulación se realiza mediante un arreglo en derivación (válvulas instaladas en paralelo) para emplear dos válvulas de control en cada una de las dos líneas de prueba. La línea de 200 mm de diámetro cuenta con válvulas de control tipo bola de 200 mm y 50 mm de diámetro; mientras que en la línea de prueba de 100 mm de diámetro se encuentran instaladas válvulas de 100 mm y 25 mm de diámetro.

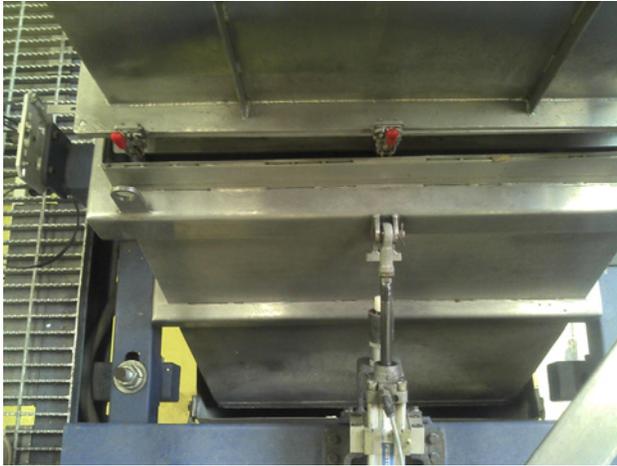


**Fig. 2 Variaciones de flujo en el PNFL durante una corrida de comparación entre el medidor bajo prueba y el PNFL.**

**2.4 Sistema de desviación del flujo**

Durante una corrida de calibración, una vez que el agua ha pasado a través del medidor bajo

calibración entonces se direcciona hacia la zona de los tanques de pesado; si se reúnen las condiciones de estabilidad para iniciar una comparación entre el medidor bajo calibración y el PNFL, entonces el agua debe ser direccionada hacia el interior del tanque de pesado; esta operación se realiza usando una válvula de 2 vías en forma de pantalón (conocida como válvula diverter) y un pistón neumático que le da movimiento (ver fig. 3).



**Fig. 3** Vista superior de la válvula desviadora (diverter) del tanque de pesado de 10 000 kg. A la izquierda se aprecian los sensores ópticos de posición.

El tiempo de operación de la válvula desviadora es del orden de 0.250 s desde la posición de reposo hasta la posición de fin de carrera. De acuerdo con la caracterización del movimiento de esta válvula, la diferencia entre los tiempos de ida y vuelta es del orden de 20 ms; esta diferencia en los tiempos de accionamiento de la válvula representa una de las principales fuentes de incertidumbre del PNFL.

#### 2.4 Sistema de medición de masa

El PNFL cuenta con dos tanques de pesado: uno de 10 000 kg y el segundo de 1500 kg de capacidad; con resolución de 10 g y 5 g, respectivamente. Cada tanque de pesado cuenta con tres celdas de carga, cuyas respuestas son enviadas a un dispositivo indicador HBM DK38.

El sistema de pesado es calibrado periódicamente usando pesas de 50 kg y 500 kg, que a su vez son calibradas en el Laboratorio de Grandes Masas del CENAM. La calibración de ambos puentes de pesado se realiza en forma manual; es decir, las

masas de referencia son colocadas, una por una, en los compartimientos diseñados para este propósito.



**Fig. 4** Vista parcial del sistema de pesado para el tanque de 10 000 kg.

### 3.- CALIBRACIÓN DE MEDIDORES DE FLUJO

El PNFL puede emplearse para calibrar medidores de flujo, midan éstos con principios másico o volumétrico. En las secciones siguientes se muestran los modelos matemáticos empleados para obtener los resultados de calibración; siendo el mensurando el factor de corrección adimensional  $FM$ , o bien la constante de calibración  $K_m$  (o  $K_v$  para una calibración en modo de volumen).

#### 3.1 Calibración de medidores del tipo Coriolis

Los equipos de medición de flujo que hacen uso de la aceleración de Coriolis como mecanismo para producir una respuesta al flujo de fluido que circula a su través, son quizás los medidores de mayor uso en la actualidad. Estos instrumentos son ampliamente usados en la industria debido a su notable versatilidad (pueden ser usados para medir la velocidad o la cantidad de fluido en modo masa o en modo volumen, y son capaces de medir la densidad del fluido). Dotándolos de señales de medición de temperatura y presión, los medidores por el principio de Coriolis pueden realizar correcciones a la rigidez del tubo de medición.

Cuando uno de estos equipos se compara con el PNFL, el modelo empleado para calcular su constante de calibración es el siguiente:

$$K_m = \frac{N_m}{\frac{t_m}{t_{ref} + C_{div}} \left[ (m_f + C_{cal,mf} - m_i - C_{cal,mi}) \cdot \frac{\rho_p - \rho_a}{\rho_p} \cdot \frac{\rho_{A,r} + C_{cal,\rho}}{\rho_{A,r} + C_{cal,\rho} - \rho_a} + (V_f \cdot \rho_{A,i,f} - V_i \cdot \rho_{A,i,i}) \right]} + C_{rep} \tag{1}$$

Donde,  $K_m$  es la constante de calibración (mensurando);  $N_m$  representa la cantidad de pulsos emitidos por el medidor durante el periodo de colección de agua;  $t_m$  es el tiempo transcurrido para emitir  $N_m$  pulsos enteros;  $t_{ref}$  el tiempo transcurrido desde la actuación del sensor óptico de inicio hasta el de finalización;  $C_{div}$  representa la corrección a las mediciones de tiempo por imperfecciones en los movimientos de la válvula desviadora ( $C_{div} = f(q_v)$ );  $m_f$  y  $m_i$  representan las indicaciones de masa al final e inicio del periodo de colección de agua;  $C_{cal,mf}$  y  $C_{cal,mi}$  son las correcciones a las indicaciones de masa final e inicial, de acuerdo con los valores establecidos en el certificado de calibración del sistema de pesado;  $\rho_a$  es la densidad del aire atmosférico en las proximidades del tanque de pasado, y estimada con la ecuación propuesta por Arias [1];  $\rho_{A,m}$  es la densidad del agua, evaluada a las condiciones de temperatura y presión del medidor, usando la ecuación de estado obtenida a partir de los resultados de medición de la densidad del agua contenida en el PNFL;  $\rho_{A,r}$  es la densidad del agua, evaluada a las condiciones del tanque de pesado;  $C_{cal,\rho}$  es la corrección por trazabilidad de las mediciones de densidad, de acuerdo con la caracterización del agua realizada en el laboratorio de densidad del CENAM;  $\rho_p$  es la densidad de las pesas de referencia usadas para calibrar el sistema de pesado, este valor y su incertidumbre son informados en el certificado de calibración de las pesas;  $V_f$  y  $V_i$  representan el volumen de inventario entre el medidor bajo calibración y el sistema de pesado a las condiciones finales e iniciales de presión y temperatura; este volumen se estima a partir de las dimensiones de las tuberías y accesorios instalados,  $\rho_{A,i,f}$  y  $\rho_{A,i,i}$  representan la densidad del agua a las condiciones del volumen de inventario al final y al inicio de la comparación.

La densidad del agua se calcula a partir de la temperatura y presión a que se encuentre el fluido, usando para este propósito el modelo siguiente:

$$\rho_A = a_5 \left[ 1 - \frac{(a_1 + \vartheta)^2 \cdot (a_2 + \vartheta)}{a_3 \cdot (a_4 + \vartheta)} \right] \tag{2}$$

Donde  $\vartheta$  en °C es la temperatura del agua. La ecuación 2 tiene la misma estructura que la ecuación propuesta por Tanaka y colaboradores [3] para calcular la densidad del agua en función de la temperatura; con validez exclusiva para las muestras de agua obtenidas del PNFL, las constantes de dicha ecuación tienen los siguientes valores

$$\begin{aligned} a_1/^\circ\text{C} &= -3.722\ 605\ 37 \\ a_2/^\circ\text{C} &= 301.797 \\ a_3/^\circ\text{C}^2 &= 522\ 528.9 \\ a_4/^\circ\text{C} &= 69.348\ 81 \\ a_5/(\text{kg}/\text{m}^3) &= 1\ 000.420\ 7 \end{aligned}$$

Los valores para  $a_1$  y  $a_5$  fueron obtenidos por la aplicación de un algoritmo de regresión no lineal por mínimos cuadrados [2] a los valores obtenidos en el laboratorio de densidad; la desviación típica de los residuales obtenidos mediante la aplicación de la ecuación 2 es igual a 0.03 kg/m<sup>3</sup>.

En el modelo 1,  $C_{div}$  representa la corrección que se aplica a las mediciones del tiempo transcurrido desde el principio hasta el fin de llenado del tanque; su cálculo se basa en la ejecución de las recomendaciones establecidas en la norma internacional ISO 4185:1980 [4], en la cual se establece el siguiente modelo matemático:

$$C_{div} = \frac{t}{n-1} \left[ \frac{q}{q'} \times \frac{\frac{\sum_1^n \Delta m_i}{\sum_1^n t_i}}{(m_1 - m_0)/t} - 1 \right] \tag{3}$$

Donde  $q$  y  $q'$  corresponden a los caudales medidos bajo condiciones normales de operación  $q$ , y al promedio de los  $n$  lotes,  $q'$ , que se introducen en el tanque, hasta completar la masa que se colecta en una corrida normal ( $= m_1 - m_0$ ).

$x_i$	$u_i(K_m)$ /(pulsos/kg)	%
$C_{den}/(\text{kg}/\text{m}^3)$	0.00	0.00
$\vartheta_{ref}/^\circ\text{C}$	0.000	0.00
$\vartheta_m/^\circ\text{C}$	0.00	0.00
$p_m/\text{MPa}$	0.00000	0.000
$\vartheta_a/^\circ\text{C}$	0.00264	0.08
$p_b/\text{hPa}$	-0.00077	0.01
$hr/\%$	0.00015	0.00
$d_{ref}/\text{m}$	0.00001	0.000
$l_{ref}/\text{m}$	0.00015	0.00
$e/\text{m}$	0.00000	0.00
$E/\text{MPa}$	0.00000	0.00
$\alpha/^\circ\text{C}^{-1}$	-0.00001	0.00
$p_{ii}/\text{MPa}$	0.00026	0.001
$\vartheta_{ii}/^\circ\text{C}$	-0.00877	0.88
$p_{if}/\text{MPa}$	-0.00026	0.00
$\vartheta_{if}/^\circ\text{C}$	0.00880	0.89
$m_i/\text{kg}$	0.01219	1.70
$m_f/\text{kg}$	-0.07690	67.7
$t_{ref}/\text{s}$	0.03949	17.9
$t_m/\text{s}$	-0.00673	0.52
$N/\text{pulsos}$	0.00135	0.02
$\rho_b/(\text{kg}/\text{m}^3)$	-0.00025	0.00
$C_{rep}/(\text{pulsos}/\text{kg})$	0.030	10.31
	$\Sigma$	100.0
$u(K_m)$ /(pulsos/kg)		0.083
$U(K_m)$ /(pulsos/kg)		0.166
$U(K_m)/\%$		0.028

**Tabla 1** Presupuesto de incertidumbre correspondiente a la calibración de un medidor tipo Coriolis en modo masa contra el PNFL.

$C_{div}$  es obtenido a diferentes caudales, con la finalidad de corregir las mediciones de los intervalos de tiempo, a cualquier caudal; ésta es una actividad que forma parte de la continua caracterización del PNFL, y se realiza una vez por año. La incertidumbre en el valor de  $C_{div}$  considera las variaciones obtenidas durante la caracterización, así como las correspondientes a la trazabilidad de los resultados de medición de los intervalos de tiempo, como a la reproducibilidad de largo plazo.

Se aprecia en la tabla 1 que las tres principales contribuciones a la incertidumbre de  $K_m$  son: a) la medición de masa final  $m_f$ , del agua colectada en el tanque, b) la medición del periodo de tiempo transcurrido entre los disparos de arranque y paro (incluida la corrección por la operación de la válvula desviadora  $C_{div}$ ) y c) la repetibilidad del proceso de calibración. La contribución por repetibilidad del proceso de calibración es calculada a partir de la desviación típica de la media del factor  $K_m$  obtenido para cada valor de caudal.

Es de interés resaltar que las contribuciones a la incertidumbre relacionadas con las mediciones de temperatura son muy pequeñas, y sólo aquellas relacionadas con las variaciones del volumen de inventario toman valores que puedan considerarse medianamente significativos; como se verá más tarde, ésta no será la situación para la calibración de medidores de flujo en modo de volumen.

### 3.2 Calibración de medidores de caudal en modo volumen

La mayoría de los equipos de medición de flujo funcionan con principios de medición a través de los cuales se infiere la velocidad de circulación del fluido; de tal manera que combinando la velocidad del fluido con la sección transversal a través de la cual fluye el fluido, se obtiene el caudal volumétrico. Medidores como las turbinas, electromagnéticos, por ultrasonido, o por generación de vórtices, entre otros, funcionan con esta filosofía. La calibración de estos medidores se refiere entonces a la determinación de la cantidad de pulsos que emite el medidor por unidad de volumen,  $K_v$ .

El modelo matemático empleado para determinar  $K_v$  es muy parecido a aquél usado para determinar  $K_m$ ; sin embargo, como podrá apreciarse más tarde en este documento, el valor de la densidad del agua si juega un rol más importante en lo que se refiere a la incertidumbre del mensurando,  $K_v$ .

$$K_v = \frac{N_m}{\frac{t_m}{t_{ref} + C_{div}} \left[ (m_f + C_{cal,mf} - m_i - C_{cal,mi}) \cdot \frac{\rho_p - \rho_a}{\rho_p} \cdot \frac{1}{\rho_{A,m}} \cdot \frac{\rho_{A,r} + C_{cal,\rho}}{\rho_{A,r} + C_{cal,\rho} - \rho_a} + \frac{(V_f \cdot \rho_{A,i,f} - V_i \cdot \rho_{A,i,i})}{\rho_{A,m}} \right] + C_{rep}} \quad (4)$$

$x_i$	$u_i(K_v)/(pulsos/m^3)$	%
$C_{den}/(kg/m^3)$	49.86	20.26
$\vartheta_{ref}/^{\circ}C$	-0.016	0.00
$\vartheta_m/^{\circ}C$	-33.00	8.88
$p_m/MPa$	0.061	0.000
$\vartheta_a/^{\circ}C$	2.624	0.06
$p_b/hPa$	-0.731	0.00
$hr/\%$	0.177	0.00
$d_{ref}/m$	0.000	0.000
$l_{ref}/m$	-0.011	0.00
$e/m$	0.002	0.00
$E/MPa$	0.001	0.00
$\alpha/^{\circ}C^{-1}$	0.000	0.00
$p_{if}/MPa$	0.254	0.001
$\vartheta_{if}/^{\circ}C$	-9.13	0.68
$p_{rf}/MPa$	-0.254	0.00
$\vartheta_{rf}/^{\circ}C$	9.13	0.68
$m_i/kg$	12.15	1.20
$m_r/kg$	-76.6	47.8
$t_{ref}/s$	39.5	12.7
$t_m/s$	-6.73	0.37
$N/pulsos$	1.34	0.01
$\rho_b/(kg/m^3)$	-0.25	0.00
$C_{rep}/(pulsos/l)$	30.01	7.34
	$\Sigma$	100.00
$u(K_v)/(pulsos/m^3)$		102
$U(K_v)/(pulsos/m^3)$		204
$U(K_v)/\%$		0.034

**Tabla 2** Presupuesto de incertidumbre correspondiente a la calibración de un medidor de caudal en modo de volumen contra el PNFL.

Se aprecia en el presupuesto de incertidumbre relacionado con la calibración de un medidor de caudal en modo de volumen que la densidad del agua tiene un rol importante; de acuerdo con la tabla 2, es ésta la segunda mayor contribución a la incertidumbre de  $K_v$ ; de igual forma, la temperatura del agua  $\vartheta_m$ , contribuye ahora de forma más importante a la incertidumbre de  $K_v$ , en comparación con su despreciable contribución a la incertidumbre de  $K_m$ . En virtud de la relevancia de las mediciones de densidad del agua en las calibraciones de medidores de caudal volumétrico, el PNFL cuenta con equipo de medición de densidad conectado en forma permanente a las tuberías del PNFL; este densitómetro usa el fenómeno de resonancia para relacionar el periodo de vibración del tubo en resonancia con la densidad del fluido. Este equipo es usado para dar seguimiento a las variaciones de densidad del agua respecto del tiempo.

#### 4 RESULTADOS TÍPICOS DE CALIBRACIÓN

Con el propósito de ilustrar el desempeño típico de un medidor de flujo del tipo Coriolis a diferentes caudales, en esta sección se muestran los resultados de calibración de un medidor de 25 mm de diámetro, calibrado en modo de medición de masa por comparación contra el PNFL.

Antes de la iniciar la comparación de resultados entre el PNFL y el medidor tipo Coriolis, se realiza una verificación del desempeño del medidor en condiciones de flujo nulo; para lograr este propósito, una vez que se ha permitido la circulación de fluido a través del medidor por espacio de 30 minutos, se cierra una válvula de bloqueo instalada aguas abajo del medidor. Si la respuesta del medidor bajo condiciones de flujo cero excede las especificaciones del fabricante, entonces se procede a realizar el ajuste o “reconocimiento” del cero. Normalmente, los fabricantes de este tipo de instrumentos de medición disponen de una aplicación para cumplir con este propósito.

a	b	c	d	E	f	g	h
Caudal másico $q_m/(kg/min)$	Pulsos $N/pulsos$	$t/^\circ C$	Masa patrón $m/kg$	Factor $K_m/(pulsos/kg)$	Repetibilidad $s(K_m)$	Error $e/\%$	$U(K_m)$ (%)
301	3 011 236	26.4	1 505.40	2 000.3	$7.85 \cdot 10^{-6}$	0.01	0.028 $k_p = 2.05$ $v_{ef} = 51$ $p \approx 95\%$
251	3 010 082	26.4	1 505.14	1 999.9	$2.12 \cdot 10^{-5}$	-0.01	
201	2 998 341	26.3	1 498.88	2 000.4	$3.22 \cdot 10^{-5}$	0.02	
150	3 000 987	26.4	1 500.26	2 000.3	$4.01 \cdot 10^{-5}$	0.02	
101	3 027 142	26.5	1 513.09	2 000.6	$1.87 \cdot 10^{-5}$	0.03	
51	1 904 468	26.6	951.90	2 000.7	$8.26 \cdot 10^{-5}$	0.04	
25	1 972 986	26.6	986.10	2 000.8	$7.55 \cdot 10^{-5}$	0.04	

**Tabla 3** Resultados de calibración de un medidor tipo Coriolis, por comparación contra el PNFL. Los valores promedio reportados en esta tabla están referidos a la temperatura de prueba.

Son diversos los puntos de interés alrededor de resultados que se ilustran en la tabla anterior: a) las variaciones de temperatura durante el proceso de calibración fue de  $0.3^\circ C$ , hecho que revela una excelente condición de estabilidad térmica, b) la variación entre los valores mínimo y máximo correspondientes a  $K_m$  es menor que  $0.05\%$ , lo cual evidencia una excelente linealidad del medidor en el intervalo de calibración [25;301] kg/min, c) la desviación típica experimental del factor  $K_m$  es notablemente pequeña, lo cual significa que tanto el desempeño del medidor como del PNFL fue óptimo, en términos de la variabilidad exhibida.

## 5. DISCUSIÓN

De acuerdo con la información presentada en las tablas 1 y 2, el PNFL posee capacidades de calibración en el orden de  $0.028\%$  y  $0.034\%$  para calibración de medidores de flujo, en los modos de masa y volumen, respectivamente. Estos valores son ligeramente menores que los valores de incertidumbre que actualmente se encuentran publicados en la Base de Datos de la Oficina Internacional de Pesas y Medidas (del francés, *Bureau International des Poids et Mesures*) [5] como las capacidades de medición y calibración del CENAM en relación a la magnitud de flujo de líquidos.

La caracterización del PNFL en lo que respecta a la medición del tiempo representa una de las mejores oportunidades de mejora para una eventual disminución de la incertidumbre de medición; esto queda de manifiesto en los presupuestos de incertidumbre presentados en las tablas 1 y 2, correspondientes a la calibración de medidores de flujo en los modos de masa y volumen. Una disminución en la incertidumbre asociada a la variable  $C_{div}$  está vinculada con un mejor posicionamiento de los sensores ópticos de inicio y paro, además de la minimización de los tiempos de actuación de la válvula desviadora.

Las bondades del PNFL en lo que respecta al control del caudal quedan de manifiesto en los valores de repetibilidad tan pequeños que son alcanzados durante los servicios de calibración (ver columna f de la tabla 3); siendo ésta una de las principales virtudes del PNFL; los valores informados en la columna f representan la desviación típica experimental de los valores de  $K_m$ . El número de réplicas en cada caudal es igual o mayor que 4.

## 6. CONCLUSIONES

- El Patrón Nacional de Flujo de Líquidos (PNFL) instalado en el CENAM es apto para la calibración de medidores de caudal másico y

volumétrico en el intervalo [6; 720] m<sup>3</sup>/h, con incertidumbres de medición del orden de 0.03 % (con una probabilidad de cobertura del 95 %).

▪ Las principales fuentes de incertidumbre del PNFL corresponde a la medición de la masa de agua que se colecta en los tanques, a la corrección en las mediciones de tiempo y a la densidad del agua.

▪ De acuerdo con la información publicada en la base de datos BIPM-KCDB, el desempeño del PNFL es comparable a los patrones nacionales del mismo tipo que funcionan en países como Estados Unidos de Norteamérica, Reino Unido, Alemania, Corea, Japón, entre otros.

## 7. REFERENCIAS

- [1] Arias R., “Ampliación del alcance de aplicación de la ecuación simple sugerida en OIML R111-1 para el cálculo de la densidad del aire”, Simposio de Metrología 2012.
- [2] Bates, D. M. and Watts, D. G. “*Nonlinear Regression Analysis and Its Applications*”, Wiley, 1988
- [3] Tanaka M.. et. al., “*Recommended table for the density of water between 0 °C and 40 °C based on recent experimental reports*”, *Metrologia*, 2001, **38**, 301-309.
- [4] ISO 4185:1980, “*Measurement of liquid flow in closed conduits – Weighing method*”;
- [5] BIPM-KCDB, “*Key Comparison Data Base*” – Appendix C, <http://kcdb.bipm.org/AppendixC/default.asp>

# DISEÑO DEL SISTEMA DE MEDICIÓN DE FLUJO DE GAS A BAJA PRESIÓN EN EL INTERVALO DE (0.8 A 6 500) m<sup>3</sup>/h COMO PATRÓN DE REFERENCIA

Gervacio Sánchez Juan Carlos, Arias Romero Roberto y Ruelas Hernández Daniel Santiago  
 Centro Nacional de Metrología  
 Km 4.5 Carretera a los Cués, El marqués, Querétaro  
 442 2110500 ext. 3813/3765/3763; [jgervaci@cenam.mx](mailto:jgervaci@cenam.mx), [rarias@cenam.mx](mailto:rarias@cenam.mx), [druelas@cenam.mx](mailto:druelas@cenam.mx)

**Resumen:** En este documento se describe el diseño del sistema de referencia para la calibración de medidores de flujo de gas a baja presión en el intervalo de medida de (0.8 a 6 500) m<sup>3</sup>/h en el laboratorio de flujo de gas del CENAM. El diseño consiste en un arreglo de 9 medidores del tipo turbina, rotativos-duos y venturi en régimen crítico (toberas sónicas), estrategia que facilitara el establecimiento de diferentes valores de caudal para la calibración de medidores de gas. Se presenta el diseño conceptual, detalles de la construcción y los elementos que integraran el sistema de medición, tomando como referencias normas internacionales y la experiencia adquirida en estos 20 años de trabajo en establecimientos, rediseños y calibración de patrones de referencia nacional e internacional, en donde el personal de la Dirección de Flujo y Volumen ha participado.

## 1. INTRODUCCIÓN

México produce un promedio de 106 millones de m<sup>3</sup>/d de gas natural seco y transporta un promedio de 139 millones de m<sup>3</sup>/día de gas natural; estos productos los vende a un total de 838 clientes de gas natural y 768 de gas licuado [[www.gas.pemex.com.mx/PGPB](http://www.gas.pemex.com.mx/PGPB)]. En 2010 México tuvo un consumo de gas natural cerca de 62 420 millones de metros cúbicos y en 2012 (tal como se observa en la Figura 1) experimentó un crecimiento en el consumo de cerca del 2%. La distribución sectorial del consumo de gas natural, quedo estructurada en 36% por el sector eléctrico, 25% el sector petrolero, 15% las recirculaciones de Pemex Exploración y Producción, 16% el sector industrial, 6% el sector residencial y servicios, y el 2% correspondió al sector transporte (auto-generador). Se estima que en los próximos años, la demanda nacional de Gas Natural experimentará un crecimiento promedio anual de cerca de 2.4% [[www.energía.gob.mx/prospectivadelmercadodegasnatural2010-2025](http://www.energía.gob.mx/prospectivadelmercadodegasnatural2010-2025)].

En materia de servicios de calibración, las aplicaciones industriales que pueden ser atendidas con la infraestructura actualmente instalada en el CENAM (ver Figura 2) se encuentran; la distribución de gas natural en el sector doméstico, el consumo de gas en quemadores en la industria de electrodomésticos, inyección de gases en el procesamiento de metales de la industria metalúrgica, medición de gases de combustión que se emiten hacia la atmosfera, y su consecuente

disminución para contribuir a la reducción de los efectos del calentamiento global, medición del caudal de gas que se inyecta a los reactores en la producción de farmacéuticos, evaluación de la hermeticidad de los dispositivos de conducción de gases de escape en la industria automotriz, entre otros con un intervalo de medición de (0.003 a 1600) m<sup>3</sup>/h (0.05 L/min a 26 667 L/min).

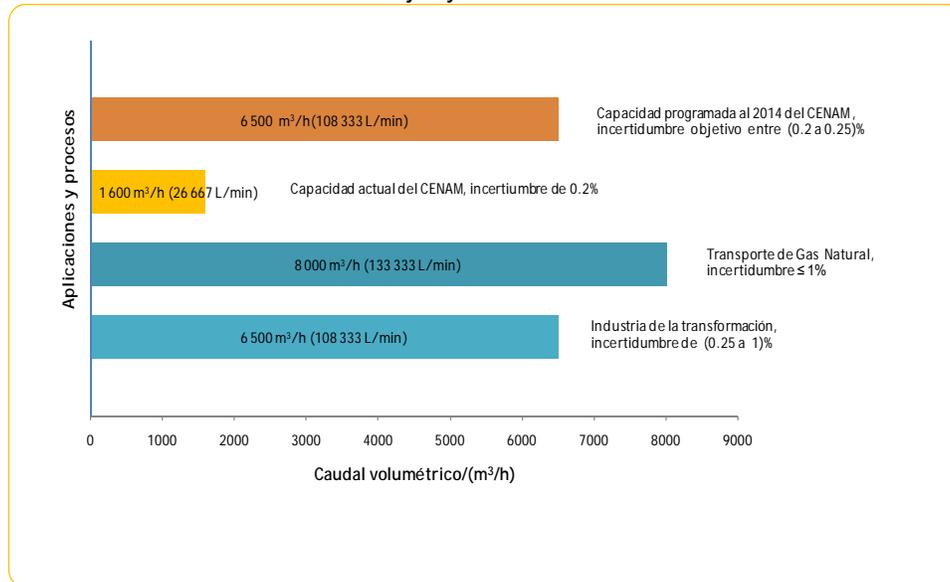


**Fig. 1.-** Gráfico que muestra el consumo de gas natural en la industria Mexicana en el 2012.

Desde el 2010 se viene gestando en la Dirección de Flujo y Volumen la necesidad de desarrollar un "Sistema de Medición de Flujo de Gas a Baja Presión" (SMFGBP) y a principios del 2012 se inició su ejecución. Hoy en día se ha realizado el diseño conceptual y de detalle del SMFGBP, adquisición de los medidores de referencia e instrumentación asociada y de control, así como el inicio de la ampliación del laboratorio para su instalación. En el desarrollo de este proyecto hemos considerado los buenos resultados que otros centros internacionales

han obtenido en el diseño y establecimientos de sistemas similares (PTB de Alemania, CEM de España, NMI de Holanda, CDT Gas de Colombia), como la experiencia adquirida en estos 20 años de trabajo del personal de la Dirección de Flujo y

Volumen en el diseño y establecimiento de otros patrones de medición de flujo de fluidos (gas, agua e hidrocarburo) nacional e internacional donde hemos participado como asesores.



**Fig. 2.-** Requerimientos de la industria nacional vs capacidad instalada en el CENAM en calibración de medidores de caudal de gas.

La necesidad de disponer del SMFGBP presión está en tres principales razones:

1. Resolver la demanda de calibración de: laboratorios acreditados, del sector industrial, CFE, PEMEX y distribuidoras de gas, así como institutos de servicios y de investigación.
2. Reducir costos de traslado, tiempo de traslado y de prueba, que se invierte al enviar sus instrumentos a calibrar al extranjero.
3. Agregarse a los Institutos de Metrología que cuentan con un Sistema de medición de este tipo de tecnología.

**1.1 Abreviaturas**

CENAM: Centro Nacional de Metrología  
 PTB: Physikalisch-Technische-Bundesanstalt  
 CEM: Centro Español de Metrología  
 NMI: Netherlands Mediation Institute  
 CDT: Centro Desarrollo Tecnológico de Colombia  
 PEMEX: Petróleos Mexicanos  
 PGPB: Pemex Gas y Petroquímica Básica  
 SNG: Sistema Nacional de Gasoducto

CFE: Comisión Federal de Electricidad  
 AMGN: Asociación Mexicana de Gas Natural  
 MBC: Medidor Bajo Calibración  
 MR: Medidor de referencia

**2. Diseño del SMFGBP.**

El alcance de medición y la capacidad operativa del SMFGBP se definió en función de los tipos de medidores que actualmente se encuentran instalados en sistemas de medición de gas en la industria nacional, en laboratorios secundarios como patrones de referencia y en los tipos de medidores de flujo de gas existentes en el mercado, así como la perspectiva de cambio que pretenden en el futuro.

**2.1 Medidores bajo calibración (MBC)**

En la infraestructura del SNG de PEMEX y de las empresas distribuidoras de gas, cuatro principales técnicas se encuentran instalados en sus sistemas de medición de volumen de gas natural que se usan para realizar la compra-venta (transferencia de custodia) del fluido:

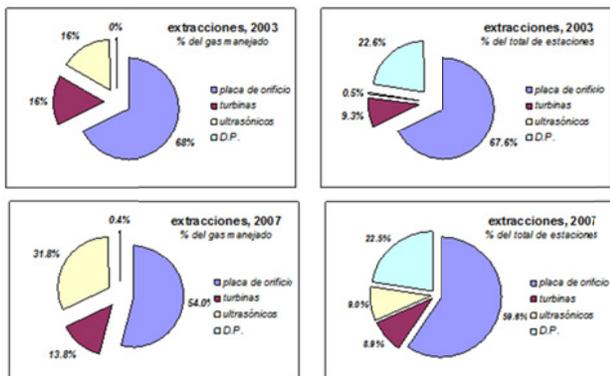
- a) medidores de desplazamiento positivo (rotativos)
- b) turbinas

- c) ultrasónicos
- d) placas de orificio (en proceso de reemplazo)

Los elementos primarios instalados en los sistemas de medición del SNG de PEMEX, sin incluir las placas de orificio, suman alrededor de 170 unidades; de los cuales 10% corresponden a medidores de desplazamiento positivo, 40% turbinas y 50% de medidores tipo ultrasónico. La presión de operación más representativa es de 5 000 kPa (725 psi) y el caudal volumétrico (referido a condiciones normalizadas) alcanza valores de hasta 28 mil m<sup>3</sup>/d.

La modernización de los sistemas de medición de caudal de gas instalados en los gasoductos que opera PGPB está en marcha. Los planes consideran la paulatina sustitución de las placas de orificio por medidores de tecnologías más modernas y confiables (e.g. ultrasónicos, ver Figura. 3).

En el sector distribución a diferencia de PEMEX, se manejan caudales desde (5 a 6 500) m<sup>3</sup>/h; la información que se tiene sobre el parque de medidores de flujo de gas, fue proporcionado por la AMGN y data desde el año 2005 (actualmente no han realizado el censo). Clasificados en medidores del tipo turbina/rotativo en 1 100 unidades y más de 185 000 del tipo diafragma. Sin embargo, se está revisando la evolución en el uso de medidores ultrasónicos para los caudales máximos y reducir paulatinamente el uso de placas de orificio.



**Fig. 3.** Evolución en el uso de los medidores de volumen de gas en los gasoductos de PGPB-PEMEX. Fuente: Gerencia de Sistemas de Control y Monitoreo Automatizados, PGPB

El diámetro de los medidores depende tanto del intervalo de medida y del tipo de medidor seleccionado, (e.g. turbina DN300 con q<sub>max</sub>= 10 000 m<sup>3</sup>/h vs ultrasónico DN300 con q<sub>max</sub>= 8 000 m<sup>3</sup>/h). En el SNG, empresas distribuidoras de gas y sector industrial los diámetros que se emplean en los

puntos de transferencia de custodia oscilan desde 50 mm hasta 609 mm (2 inch hasta 24 inch) y las presiones pueden variar desde 300 kPa a 5 000 kPa con conexiones bridadas tipo ANSI clase 150, 300 y 600.

## 2.2 Alternativas técnicas

En términos operativos, existen dos enfoques para el diseño de los sistemas de referencia secundarios:

- a) de **circuito cerrado**
- b) de **circuito abierto** usando gas natural a alta presión; o bien usando aire a baja presión (presión atmosférica) como fluido de trabajo.

Los sistemas de medición de circuito cerrado tienen como ventaja principal, la posibilidad de cambiar de fluido de trabajo según los requerimientos del servicio; el control del caudal y regulación de la presión se logra más rápida y sencilla. Disminuir el incremento de la temperatura del gas, generado por la operación de los sopladores puede ser una desventaja.

En un sistema de medición de circuito abierto el fluido pasa a través de la zona de calibración y abandona el sistema. Estos diseños contemplan el uso de:

1) **Gas Natural (opcional aire de sopladores)** de algún gasoducto a alta presión (SNG-PEMEX), con la ventaja principal de calibración del MBC con el fluido y presión de operación, así como alcanzar grandes caudales, sin embargo implementar un sistema de medición a alta presión requiere una alta inversión inicial en toda la infraestructura, costos elevado de mantenimiento y el costo de calibración de medidores de gas (cliente) es elevado con respecto a un sistema a baja presión.

2) **aire húmedo** como fluido de trabajo a presiones cercanas a la presión atmosférica, tendría las siguientes ventajas:

- ✚ La infraestructura del sistema de medición a baja presión es más económica en relación a un sistema de alta presión.
- ✚ la instrumentación asociada (presión, temperatura, humedad, válvulas y tubería) no requiere cumplir con requisitos de seguridad usando fluidos peligrosos y de alta presión, adicionalmente que elevan su costo;
- ✚ el fluido usado para la calibración tiene un bajo costo (aire húmedo tomado del laboratorio);

- ✚ la inversión inicial y de mantenimiento es mínima comparado con un sistema de calibración a alta presión (gas natural o aire);
- ✚ No requiere conectarse a un gasoducto, de unidades de regulación o limpieza del gas y/o tener sistemas de medición de la calidad del gas.
- ✚ La calibración a baja presión es más sensible y puede determinar el comportamiento de los rodamientos de los medidores.
- ✚ El costo de calibración de medidores de gas (cliente) es bajo con respecto a un sistema a alta presión
- ✚ Existen información suficiente sobre estudios y pruebas de calibración de medidores tipo turbinas y rotativos que han realizado instituciones como el PTB/Pigsar de Alemania, NMi de Holanda y CEESI de USA a diferentes valores de alta presión y a presión atmosférica usando aire y Gas Natural [6], con el objetivo de revisar su desempeño metrológico y estimar un factor de corrección a diferentes valores de de alta presión que aplique para corregir la curva de calibración obtenida a presión atmosférica.

Se revisaron diferentes alternativas de diseño y se seleccionó la mejor opción considerando algunos factores como requerimientos de instalación, volumen de inventario, así como otros requerimientos que solicita las normas internacionales ISO 9951, EN 12261, AGA Report 7, recomendaciones de fabricantes y la información de Institutos Nacionales de Metrología con resultados satisfactorios en el desarrollo de este tipos de sistemas de medición de flujo de gas.

El sistema de medición estará integrado por elementos primarios (medidores de referencia, tubos de medición y acondicionadores de flujo) e instrumentación asociada como los sensores de presión, temperatura y humedad, el sistema inductor de aire (extractor de etapas múltiples), el sistema de control de caudal (variador de frecuencia y válvulas de control) y un sistema de supervisión, control y adquisición de datos; todos ellos con características específicas que los hacen especiales.

**2.3 Medidores de referencia**

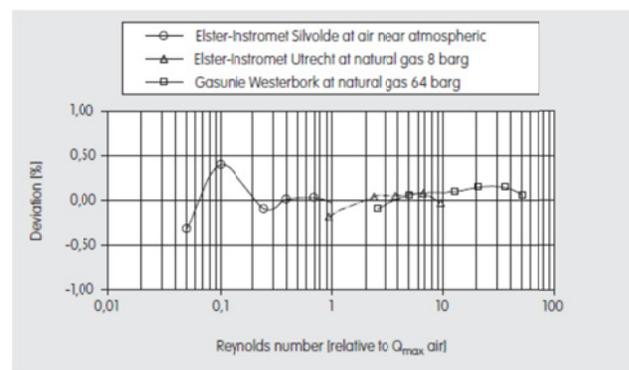
En la selección de los MR, se consideraron características importantes como linealidad, repetibilidad, estabilidad en el tiempo, relación de caudal, caída de presión, incertidumbre, señal de salida (alta o baja frecuencia), cero pulsaciones en el flujo y el reconocimiento a nivel internacional.

Pocos son los fabricantes que cumplen con los más altos requisitos metrológicos en su proceso de fabricación para un MR, que cuenten con el reconocimiento internacional y que sus medidores sean utilizados en sistemas de medición de Institutos Nacionales de Metrología como el PTB de Alemania, el NMi de Holanda o laboratorios como Transcanada Calibrations.

El sistema de medición consiste en un arreglo de medidores formado por turbinas, rotativos-duos y toberas tipo Venturi en régimen crítico con un intervalo de medida de (0.8 a 6 500) m<sup>3</sup>/h. El diseño permitirá utilizar en paralelo hasta 4 diferentes medidores con intervalo de medida de (200 a 6 500) m<sup>3</sup>/h en la zona de alta (turbinas) y de 4 medidores con intervalo de medida de (0.08 a 400) m<sup>3</sup>/h en la zona de baja (rotativos y toberas), tal como se observa en la Tabla 1 y Figura 4. Estrategia que facilitara el establecimiento de diferentes caudales en la calibración de medidores de caudal de gas de modelos G4000, G2500, G1600, G1000, G650, G400, G250, G160, G100 y G65 con diámetros correspondientes de 400 mm a 50 mm ((16 inch a 2 inch).

Técnica	modelo	Q <sub>max</sub> (m <sup>3</sup> /h)	relación	Diámetro/mm	Bridas/ANSI	Δp/Pa	cantidad
Turbina	G1600	2 500	1:20	DN200	150	370	2
Turbina	G1000	1 600	1:20	DN150	150	1 650	1
Turbina	G650	1 000	1:20	DN150	150	700	1
Rotativo	G250	400	1:50	DN100	150	300	1
Rotativo	G100	160	1:50	DN80	150	200	1
Rotativo	G40	65	1:80	DN50	150	150	1
Arreglo de toberas de flujo critico	dg0.125", dg0.088", dg0.063", dg0.044", dg0.031", dg0.022", dg0.016"	10	1:66	DN50	150	-	1

**Tabla 1. Medidores de referencia que integraran el SMFGBP**



**Fig. 4. Desempeño metrológico de los MR.**

**2.4 Instrumentación asociada**

En la medición de volumen de fluidos gaseosos es fundamental la medición de la presión, temperatura y humedad (cuando se usa aire húmedo) con el objeto de corregir por los cambios de densidad (expansión/compresión) en el aire y, realizar una correcta comparación de volumen entre el MR y el MBC. La instrumentación seleccionada contempla no solamente características metroológicas adecuadas a un sistema de referencia, sino también considera el reconocimiento internacional adquirido por los fabricantes en más de 35 años de estar en el mercado. En la Tabla 2 se observan las características metroológicas de los instrumentos asociados seleccionados.

Instrumentos	Intervalo de medida	Características
Transmisor de presión manométrica/ absoluta	(0 a 46) kPa / (0 a 100) kPa	*exactitud $\leq 0.04\%$ , estabilidad $\leq 0.05\%$ /año señal de salida de (4 a 20) mA
Sensor de temperatura tipo PT100	(0 a 30) °C	100 $\Omega$ , *exactitud $\leq 0.05\%$ , $\alpha = 0.00385 \Omega/\Omega/^\circ\text{C} \pm 0.000005 \Omega/\Omega/^\circ\text{C}$ , estabilidad $\leq 0.06\%$ /año, 4 hilos
Transmisor de humedad relativa y temperatura	(0 a 100) % , (0 a 30) °C	*exactitud de 1.7 % y de 0.2 °C en (0 a 40) °C, señal de salida de (4 a 20) mA

**Tabla 2.** Instrumentación asociada que formara parte del SMFGBP.

\***exactitud** considera los factores de “no linealidad”, “histéresis” y “repetibilidad” (manual del fabricante).

**2.5 Suministro de aire**

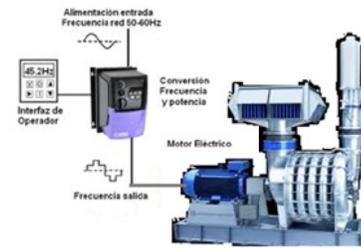
Durante el proceso de calibración se requiere inducir un flujo de aire a través del MBC y del (los) MR; los cuales, entregarán una señal de salida en frecuencia (pulsos) para inferir el volumen o caudal de gas que pasará a través de ellos. El volumen de aire empleado se tomará de la atmósfera que se tendrá en el laboratorio (en proceso de ampliación) y garantizará un caudal más uniforme con temperatura controlada y mínimos gradientes de temperatura en la zona de calibración.

Para proporcionar un flujo continuo y estable de aire se han considerado dos ventiladores extractores

centrífugos de etapas múltiples, el primero proporciona un caudal máximo de 1300 m<sup>3</sup>/h, mientras que el segundo induce un caudal máximo de 10 500 m<sup>3</sup>/h a una presión atmosférica de 80 kPa buscando lograr una estabilidad de caudal menor del 1%.

**2.6 Control del caudal y de bloqueo**

Para lograr una estabilidad menor que el 1% en el caudal inducido, los sopladores serán controlados por variadores de frecuencia, que a través de una conexión eléctrica permitirá el control preciso de la velocidad del motor acoplado al soplador, a través de la regulación de la frecuencia del voltaje (0 a 60 Hz).



**Fig. 5.** Diagrama de control de la velocidad del soplador, para obtener un caudal preciso.

Considerando que el sistema de medición es un arreglo en paralelo, necesario para establecer los diferentes valores de caudal a probar, mediante la selección del (los) MR que se usaran en un proceso de calibración de un MBC de determinado modelo, es necesario tener válvulas o dispositivos de bloqueo que nos ayuden a:

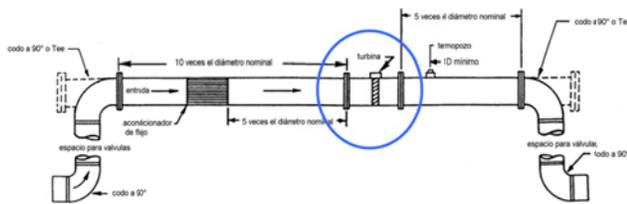
- ✚ Seleccionar el (los) MR,
- ✚ proteger las características físicas y metroológicas del MBC y MR (e.g. sobre velocidad del rotor de turbinas y rotativos)
- ✚ bloqueo del sistema para realizar la prueba de hermeticidad.

Para esta actividad se han seleccionado válvulas tipo mariposa bridadas tipo ANSI clase 150, con disco de hierro dúctil recubierto de Nylon11, vástago en acero inoxidable 416 y asiento elástico EPDM con actuador neumático para servicio de doble acción abre-cierra (on-off) que estarán instaladas en la zona de aguas arriba de los MR y válvulas con actuador eléctrico del tipo modulante con señal de salida de 4 a 20 mA, que estarán instaladas en la zona de aguas abajo.

**2.7 Requerimientos de instalación.**

Con el objeto de asegurar que el medidor ya instalado mantenga y/o mejore su desempeño metrológico, reduciendo o eliminado las distorsiones del flujo (remolinos, asimetría del perfil de velocidad, turbulencias, etc.) que podrían reflejarse en un incremento del error del medidor, el diseño se alineó a los requerimientos de instalación de longitudes mínimas de tubería aguas arriba y aguas abajo usando acondicionadores de flujo, especificados en las normas internacionales ISO 9951, EN 12261, AGA REPORT 7. El tipo de acondicionador de flujo seleccionado fue Akashi o Mitsubishi por los buenos resultados obtenidos en otros INM, recomendación del fabricante y análisis del flujo usando programas CAD.

Las longitudes y diámetros de los tubos de medición se han diseñado desde 50 mm (2 inch) hasta 200 mm (8 inch) para la zona de MR y de 50 mm (2 inch) hasta 400 mm (16 inch) para la zona de los MBC y se fabricarán en material de acero inoxidable para prevenir corrosión al usar aire atmosférico húmedo, con tolerancias estrictas de diámetro interno y rugosidad.



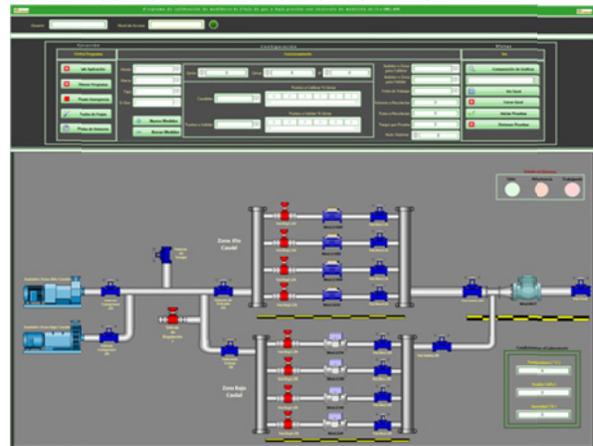
**Fig. 6.** *Requerimientos de instalación de un medidor tipo turbina, AGA Report 7.*

**2.8 Sistema de Control y Adquisición de Datos (SCADA).**

El sistema de medición operará de forma automática y/o semiautomática, para esto se ha seleccionado una plataforma robusta e intercambiable, utilizando protocolos de comunicación con medición de señales en tiempo real en el diseño del SCADA. Esta plataforma emplea módulos analógicos y digitales (llamado CompactRio de NI Labview) por ser una arquitectura embebida abierta con un tamaño pequeño, extrema robustez y módulos intercambiables y la arquitectura de E/S reconfigurable. El SCADA permitirá una operación flexible, confiable y segura del MR en la calibración de medidores de flujo de gas (en la Figura 6 se observa la interfaz principal).

**2.9 Diseño final**

Uno de los factores considerados en el diseño final del sistema fue el espacio disponible en el laboratorio, asegurando el cumplimiento con los requisitos de instalación contemplados en las normas internacionales [1, 2, 3 y 4], tanto en la zona de MR como en la zona de los MBC.



**Fig. 7.** *Interfaz principal del programa SCADA del SMFGBP.*

Las condiciones estables de presión y temperatura en el volumen de aire disponible es fundamental para obtener resultados repetibles y consistentes en el proceso de calibración de medidores de flujo de gas, de ahí la relevancia de la atención en el control del aire acondicionado para lograr condiciones ambientales de  $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$  de temperatura y  $P_{\text{atm}} \pm 50\text{ Pa}$ . Es importante minimizar la transferencia de energía entre el sistema de medición y la atmósfera del laboratorio principalmente durante las pruebas de calibración, para lograr pequeños o nulo cambios de densidad del volumen de aire entre el MBC y MR.

Después de revisar las diferentes propuestas en el diseño del sistema, y la evaluación de factores, tales como el espacio disponible, volumen de inventario (volumen entre el MBC y MR), económico, entre otros; finalmente se obtuvo el diseño mostrado en la Figura 8.

**3. Calibración de medidores de flujo de gas**

El método de calibración que aplica en estos sistemas de medición es por comparación directa. Esto es, la comparación del caudal másico que fluye a través del MBC y después a través del (los) MR

bajo condiciones específicas y estables de presión y temperatura, de tal forma de obtener un resultado que evalúe correctamente al MBC

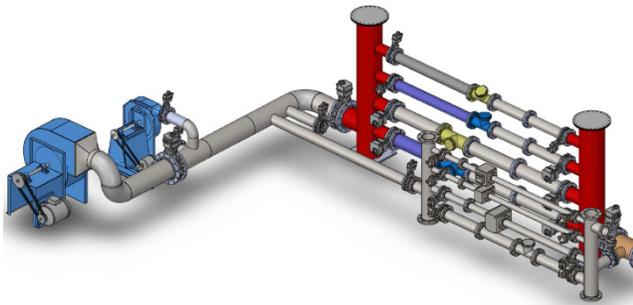


Fig. 8. Diagrama final del SMFGBP

**3.1 Modelo matemático**

El método de calibración es la aplicación del principio de conservación de la masa o energía, ecuaciones de estado y procesos correspondientes, representado por el siguiente modelo matemático:

$$0 = \frac{\partial}{\partial t} \int_V \rho \cdot dV + \int_A \rho \cdot \vec{v} \cdot d\vec{A} \tag{1}$$

La calibración de un medidor de gas consiste en obtener el error (desviación) del caudal másico del MBC con respecto al caudal másico del MR, empleando el siguiente modelo matemático:

$$E_{MBC} = \left[ \frac{qm_{MBC} - \sum_i^n qm_{MR}}{\sum_i^n qm_{MR}} \right] \times 100 \tag{2}$$

Dónde:

$$qm_{MR} = \left[ \sum_{i=1}^n \frac{NP_{MR} \times E_{MR} \times \rho_{MR}}{Kf_{MR} \times t_{MR}} \right] + \left[ \frac{V_I \times \Delta\rho_{MR}}{t_{MR}} \right] + [qv_{fuga} \times \Delta\rho_{fuga}] \tag{3}$$

$$qm_{MBC} = \left[ \sum_{i=1}^n \frac{NP_{MBC} \times \rho_{MBC}}{Kf_{MBC} \times t_{MBC}} \right] \tag{4}$$

La nomenclatura usada tiene la siguiente descripción:

$qm_{MBC} / (kg/s)$	Caudal másico del MBC
$qm_{MR} / (kg/s)$	Caudal másico del MR
$\sum_i^n$	Suma total del caudal de los MR empleados $i=1, n= 1, 2, 3$ y 4
$E_{MBC} / \%$	Error relativo del MBC
$NP_{MR} /$	Pulsos del MR
$Kf_{MR} / (pulsos/m^3)$	Factor K de calibración del MR
$Kf_{MBC} / (pulsos/m^3)$	Factor K de calibración del MBC
$t_{MR} / s$	Tiempo del MR invertido en coleccionar una masa de aire
$t_{MBC} / s$	Tiempo del MBC invertido en coleccionar una masa de aire
$E_{MR} / \%$	Error del MR (certificado de calibración)
$V_I / m^3$	Volumen de inventario (atrapado entre el MBC y el MR)
$qv_{fuga} / (m^3/h)$	Caudal de fuga entre el MBC y el MR
$\rho_{MR} / (kg/m^3)$	Densidad del aire en el MR [9]
$\rho_{MBC} / (kg/m^3)$	Densidad del aire en el MBC [9]
$\Delta\rho_{MR} / (kg/m^3)$	Cambio de densidad en la zona del volumen de inventario

### 3.2 Presupuesto de incertidumbre

Para la propuesta preliminar del valor de incertidumbre del error del medidor, se consideran las ecuaciones No. 2, 3 y 4. El proceso de cálculo se realizó conforme al documento: "JCGM 100:2008, Evaluation of measurement data – Guide to the expression of the uncertainty in measurement", GUM 1995 with minor corrections [3].

El valor de incertidumbre expandida de la medición se obtuvo multiplicando la incertidumbre estándar combinada por un factor de cobertura  $k=2$ , que asegura un nivel de confianza de aproximadamente 95%. En el proceso de cálculo de la incertidumbre de medición se consideran las incertidumbres tipo A y B [3] de cada una de las variables que intervienen en los modelos matemáticos No. 2, 3 y 4 y, cuya contribución (en %) se observan en la figura 9. Realizándose bajo las siguientes consideraciones:

- 1) Las variables de entrada se asumen mutuamente independientes.
- 2) La incertidumbre del error del MBC es el resultado de la combinación de:
  - a) La incertidumbre de calibración del MR, de los sensores de presión, de temperatura, de humedad y del tiempo.
  - b) Incertidumbre de la estabilidad (deriva), resolución, gradientes de los sensores de temperatura, de presión, de humedad.
  - c) La incertidumbre del tiempo es el resultado de la combinación de la incertidumbre de calibración del oscilador (reloj), accionamiento (inicio/paro) y deriva.
  - d) La incertidumbre de la señal de salida de frecuencia (pulsos) del MBC y MR, y su accionamiento (inicio/paro).
  - e) La incertidumbre por cambio de densidad en el volumen de inventario (atrapado entre el MBC y el MR).
  - f) La desviación estándar del error del MBC de las pruebas realizadas (repetibilidad).

### 4. RESULTADOS

Diseño final del Sistema de Medición de Flujo de Gas a Baja Presión en el intervalo de (0.8 a 6 500)  $m^3/h$  para su pronta fabricación e instalación, de tal

manera que en el año 2015 se establezca como sistema de referencia nacional.

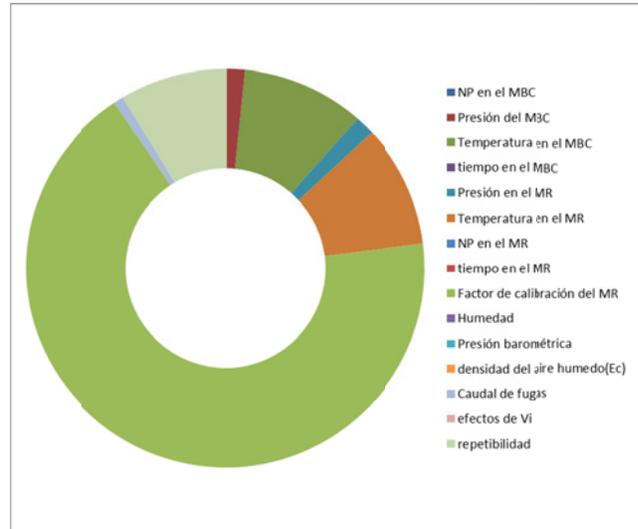


Fig. 9. Gráfico del presupuesto de incertidumbre del del MBC.

### 5. CONCLUSIONES

- El diseño y construcción del sistema de medición de flujo de gas, responde a las necesidades de calibración del sector industrial, compañías distribuidoras de gas, PEMEX, CFE y laboratorios secundarios, y como parte de nuestras responsabilidades de "establecer los patrones nacionales" para apoyar al desarrollo y competitividad de la industria nacional. En particular, la industria del gas natural vive un proceso de crecimiento que amerita, sin mayores postergaciones, el establecimiento del sistema de referencia nacional para la cubrir la demanda de servicios de calibración de medidores de caudal de gas.
- El diseño del sistema de medición de flujo de gas de circuito abierto usando aire húmedo y presión atmosférica se consideró la mejor opción para emplearlo como sistema de referencia. De tal manera, de se han iniciado los trabajos para su construcción y puesta en marcha a finales de esta año y principios del 2014 y llevar acabo su establecimiento como sistema de referencia nacional en la medición de caudal de gas en el intervalo de medida de (0.8 a 6 500)  $m^3/h$ , considerando las ventajas y desventajas que ello implica.

- En el diseño del sistema de flujo de gas a baja presión se consideraron los requisitos que marcan las normas internacionales [1, 2, 3 y 4], recomendaciones de fabricantes y de Institutos Nacionales de Metrología, y principalmente de la experiencia en desarrollo de patrones nacionales adquirida en estos 20 años del personal de la Dirección de Flujo y Volumen del CENAM.

## REFERENCIAS

- [1] OIML R137: 2006 "Gas Meters: Part 1 Requirements".
- [2] ISO 9951:1993 "Measurements of gas flow in closed conduits: turbine meters".
- [3] EN 12261:2002 "Gas Meter: Turbine Gas Meters".
- [4] AGA REPORT 7: 2006 "Measurements of Natural Gas by Turbine Meters".
- [5] Mijndert p. van der Beek and Iman J. Landheer, "Traceability of Gas Measurements under Operational Conditions", Advanced School of Metrology-Brazil, April 1997.
- [6] JCGM 100:2008 (GUM 1995 with minor corrections), Evaluation of measurement data — Guide to the expression of the uncertainty in measurement".
- [7] Abril H., Fuentes J. Reyes J., Ortiz J., Velosa J. "Low Pressure Verification ff Gas Ultrasonic Flow Meters As An Efficient Solution To The Metrological Confirmation Process Suggested In Iso 10012"
- [8] Luis Eduardo García S., Germán José Covelli S., "Desarrollo del banco de calibración para medidores de gas a alto caudal de la corporación CDT de gas", simposio de metrología 2010.
- [9] A Picard, R S Davis, M Gl"aser and K Fujii "Revised formula for the density of moist air (CIP 2007)", Metrologia 45 (2008) 149–155.

# DETERMINACIÓN DEL INTERVALO DE CALIBRACIÓN DE LOS PATRONES PRIMARIOS DE FUERZA DEL CENAM

Calixto Morales Aguillón  
Centro Nacional de Metrología, México.  
km 4.5 carretera a Los Cués, El Marqués, Querétaro.  
52+ (01) 4422110500 ext. 3751, [cmorales@cenam.mx](mailto:cmorales@cenam.mx)

**Resumen:** En este trabajo se describe el análisis de la deriva instrumental en los patrones nacionales primarios de fuerza con intervalo de medida máximo de 2.5 kN y 50 kN (MMS-2.5kN y MMS-50kN). Para tal efecto, se utilizan métodos de análisis con gráficas de control y procesamiento de datos registrados en los certificados de calibración de las masas de cada sistema de medida; ya que, son los instrumentos principales del sistema primario para la generación de la magnitud de fuerza otorgando la trazabilidad de la medida a los instrumentos calibrados en estos patrones nacionales.

## 1. INTRODUCCIÓN

Las máquinas de masas suspendidas como patrones primarios de fuerza, consisten básicamente en un marco de carga, en donde un conjunto de masas (de valor conocido) son apoyadas directamente sobre el instrumento a calibrar, quedando suspendidas y debido a la acción de la atracción por gravedad local en las masas, la magnitud de fuerza es realizada [1].

Como medida materializada, es el sistema de medida destinado a definir, realizar y reproducir la unidad derivada de la magnitud fuerza, y servir de referencia en la carta de trazabilidad del laboratorio. Estos patrones primarios son el eslabón de la trazabilidad a las mediciones realizadas por la red de laboratorios secundarios en México por medio de la calibración de celdas de carga, transductores de fuerza y anillos de carga de alta exactitud.

Trazabilidad Metrológica está definida como la *“propiedad de un resultado de medida por la cual el resultado puede relacionarse con una referencia mediante una cadena ininterrumpida y documentada de calibraciones, cada una de las cuales contribuye a la incertidumbre de medida”* [2].

Así en la carta de trazabilidad se muestran los elementos que constituyen la cadena de trazabilidad entre los sistemas de medición, sus incertidumbres de medida de acuerdo a la calibración y la referencia al documento que soporta cada una de estas, utilizándose como una herramienta para visualizar información relevante de manera resumida. Es útil, por ejemplo, para identificar los elementos de la trazabilidad, analizar la cadena de

trazabilidad, y mostrar la coherencia de los valores de las incertidumbres.

Para asegurar la coherencia y confiabilidad de medida en los patrones de masas suspendidas bajo la determinación de la incertidumbre de medición, se requiere de un mecanismo en el sistema de calidad para generar el control del equipo por lo que se puede hacer referencia a normas internacionales sobre la Confirmación Metrológica [4] o herramientas estadísticas.

## 2. OBJETIVO DE ESTUDIO

De acuerdo a [3], un aspecto importante de la operación eficiente de un sistema de confirmación es la determinación del máximo periodo entre confirmaciones sucesivas de patrones de medición y equipo de medición. De los factores que influyen la frecuencia para esta confirmación, podemos referenciar la tendencia de datos obtenidos de registros de calibración, así como la tendencia al desgaste y deriva instrumental del sistema de medida.

La base para la decisión inicial de este lapso de confirmación metrológica es la incertidumbre requerida en la medición bajo el estudio estadístico de la deriva instrumental de las masas de los patrones primarios de fuerza.

## 3. BASE TEÓRICA

Un aspecto importante para mantener la capacidad del laboratorio y generar la trazabilidad con resultados de medición confiables, es la

determinación del periodo máximo entre calibraciones sucesivas del patrón de trabajo e instrumentos auxiliares utilizados. Las normas internacionales tienen muy en cuenta este aspecto, por ejemplo:

ISO/IEC 17025:2005, contiene el siguiente requisito:

5.5.2: “Se deben establecer programas de calibración para las magnitudes o los valores esenciales de los instrumentos cuando dichas propiedades afecten significativamente a los resultados” [5].

ISO 9001:2008, contiene el siguiente requisito:

7.6: “Cuando sea necesario asegurarse de la validez de los resultados, el equipo de medición debe:

A) Calibrarse o verificarse, o ambos, a intervalos especificados o antes de su utilización, comparado con patrones de medición trazables a patrones de medición internacionales o nacionales; cuando no existan tales patrones debe registrarse la base utilizada para la calibración o la verificación” [6].

La capacidad de los instrumentos de medición que afectan la calidad del producto o servicio, deberá ser consistente con la capacidad de medición requerida.

Tomando de base que la calibración de los instrumentos se puede ver alterada por muchas cosas, incluyendo inicialización inadecuada por configuración o instalación inapropiada, contaminación, daños físicos o deriva en el tiempo.

Con la calibración del instrumento, uno de los propósitos es otorgar a los laboratorios, sobre todo durante la configuración de su sistema de calibración, orientación sobre la forma de determinar los intervalos de calibración, por medio de algún método disponible y conocido [3].

En este trabajo, se incluye específicamente el estudio de la deriva instrumental de las masas, las cuales, generan la fuerza de acuerdo a la segunda Ley de Newton.

La deriva instrumental está definida como:

“Variación continua o incremental de una indicación a lo largo del tiempo, debida a variaciones de las

características metrológicas de un instrumento de medida” [2].

Parte importante para el estudio de la deriva instrumental de las masas de los patrones primarios de fuerza es referenciada con los registros en los certificados de calibración por diferentes ocasiones de acuerdo al programa de calibración establecido en el laboratorio nacional de fuerza.

Para realizar el análisis estadístico se utiliza el método por cartas de control, con esta herramienta se pueden obtener mismos puntos de medida por cada calibración o confirmación metrológica, y los resultados se grafican con respecto al tiempo; de estas gráficas, se puede determinar la dispersión, deriva y estabilidad del instrumento.

Este es el método más recomendado para la determinación eficiente de lapsos de confirmación, tomando como referencia los límites de control [3].

#### 4. CRITERIO DE ACEPTACIÓN

La determinación del criterio de aceptación para las masas se describe como el límite del intervalo máximo de la hipótesis sobre incertidumbre de medida siguiente:

*“la incertidumbre combinada estándar declarada del patrón nacional primario”*

Estableciéndose como la hipótesis por experiencia y evidencia objetiva para la determinación de la próxima calibración de la masa en cuestión bajo el estudio de su deriva instrumental.

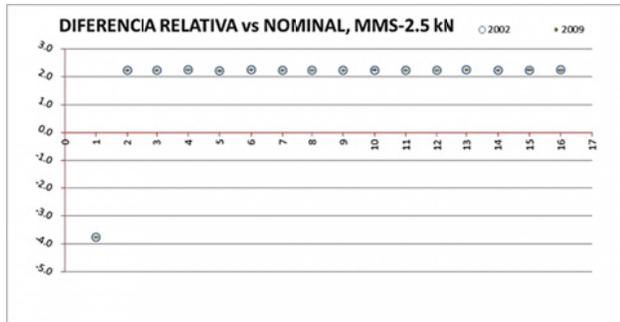
En este trabajo, entonces el límite de control se designará como criterio de aceptación cuando la deriva instrumental sea menor al 0.001 % de la lectura.

#### 5. ANÁLISIS DE DATOS Y RESULTADOS

En el análisis de datos con los registros del certificado de calibración de las masas, se muestran gráficas y tablas donde se puede observar la tendencia de los valores en masa y su deriva instrumental.

En las gráficas 1 y 2 siguientes, se observa como los valores en masa por cada calibración están relativamente sobrepuestos pudiendo entonces

determinar por inspección que existe una tendencia casi nula entre las masas de los sistemas de medición primario de fuerza.

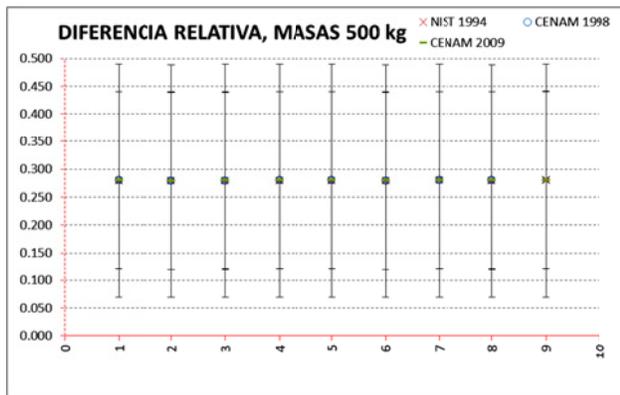
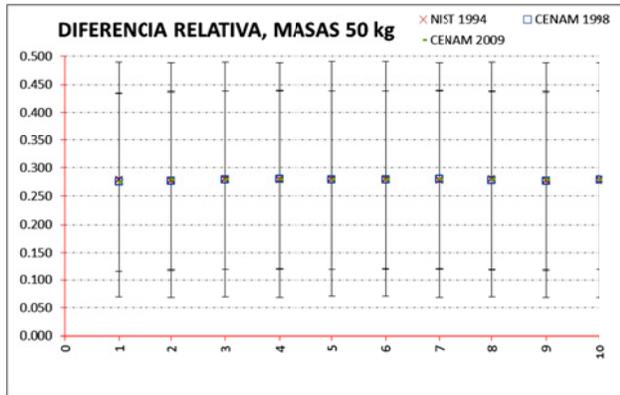


**Grafica 1.** Describe la diferencia relativa contra valor nominal de masa por cada masa del Patrón Nacional Primario de Fuerza de 2.5 kN incluida su incertidumbre relativa.

Ahora bien, bajo el análisis numérico de los datos registrados en certificados de calibración y su incertidumbre expandida, calculando la Deriva Instrumental de cada masa se observa que la tendencia entre el valor de masa por su calibración si tiene significancia tomando en cuenta el criterio de aceptación que se describe en este mismo documento.

Clasificación nominal	CNM-CC-730-091,122/2002		CNM-CC-730-023 al 026-031 al 034-044 al 051/2009		Deriva (%L) 2009 vs 2002
	MMS-003 kg	U <sub>masa</sub> (k=2) kg	MMS-003 kg	U <sub>masa</sub> (k=2) kg	
1	0.9624400	2.00E-06	0.9624457	2.50E-06	5.92E-04
2A	2.0446900	2.00E-06	2.0446752	5.30E-06	7.24E-04
2B	2.0447300	2.00E-06	2.0447336	5.10E-06	1.76E-04
Marco	5.1119695	3.20E-05	5.1120320	1.50E-05	1.22E-03
5	5.1101758	5.00E-06	5.1102950	1.50E-05	2.33E-03
10	10.2237140	5.00E-05	10.2237340	3.00E-05	1.96E-04
20	20.4472710	5.00E-05	20.4473060	5.50E-05	1.71E-04
25A	25.5589860	5.00E-05	25.5589440	7.50E-05	1.64E-04
25B	25.5591080	5.00E-05	25.5591480	7.50E-05	1.56E-04
25C	25.5591700	5.00E-05	25.5591930	7.50E-05	9.00E-05
25D	25.5590660	5.00E-05	25.5591140	7.50E-05	1.88E-04
25E	25.5590900	5.00E-05	25.5591380	7.50E-05	1.88E-04
25F	25.5592300	5.00E-05	25.5592260	7.50E-05	1.56E-05
25G	25.5588310	5.00E-05	25.5588550	7.50E-05	9.39E-05
25H	25.5591770	5.00E-05	25.5592320	7.50E-05	2.15E-04
25I	25.5601654	5.00E-05	25.5590950	7.50E-05	4.19E-03

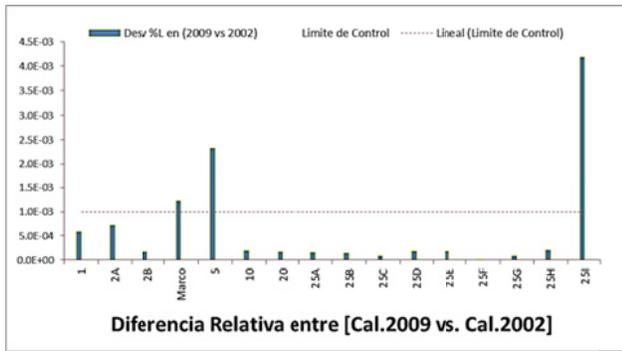
**Tabla 1.** Expone los datos registrados en certificados de calibración por masa y su correspondiente de la Deriva Instrumental de forma relativa.



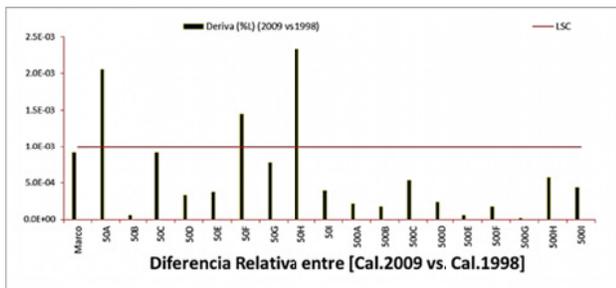
**Graficas 2 y 3.** Describe la diferencia relativa contra valor nominal de masa por cada masa del Patrón Nacional Primario de Fuerza de 50 kN.

Clasificación nominal	NIST 822/253408-94		CNM-CC-730-229,230/98		CNM-CC-730-068/2009 y 069/2009			
	MMS-050 kg	U <sub>masa</sub> (k=2) g	MMS-050 kg	U <sub>masa</sub> (k=2) g	Deriva (%L) (1998 vs 1994)	MMS-050 nominal kg	U <sub>masa</sub> (k=2) g	Deriva (%L) (2009 vs 1998)
Marco	50.13950	0.21	50.13777	0.16	3.45E-03	50.13731	0.16	9.17E-04
50A	50.13909	0.21	50.13830	0.16	1.58E-03	50.13933	0.16	2.05E-03
50B	50.13999	0.21	50.13950	0.16	9.77E-04	50.13953	0.16	5.98E-05
50C	50.13915	0.21	50.14001	0.16	1.72E-03	50.13955	0.16	9.17E-04
50D	50.14011	0.21	50.13927	0.16	1.68E-03	50.13944	0.16	3.39E-04
50E	50.14016	0.21	50.13972	0.16	8.78E-04	50.13953	0.16	3.79E-04
50F	50.13909	0.21	50.14025	0.16	2.31E-03	50.13952	0.16	1.46E-03
50G	50.13990	0.21	50.13904	0.16	1.72E-03	50.13943	0.16	7.78E-04
50H	50.13900	0.21	50.13813	0.16	1.74E-03	50.13930	0.16	2.33E-03
50I	50.13894	0.21	50.13928	0.16	6.78E-04	50.13948	0.16	3.99E-04
500A	501.398	2.20	501.4014	1.90	6.78E-04	501.4003	1.80	2.19E-04
500B	501.395	2.20	501.3975	2.30	4.99E-04	501.3984	1.80	1.79E-04
500C	501.397	2.20	501.3978	2.60	1.60E-04	501.4005	1.80	5.38E-04
500D	501.398	2.20	501.4022	2.40	8.38E-04	501.4010	1.80	2.39E-04
500E	501.398	2.20	501.4031	1.90	1.02E-03	501.4028	1.80	5.98E-05
500F	501.396	2.20	501.3978	2.00	3.59E-04	501.3987	1.80	1.79E-04
500G	501.399	2.20	501.4041	1.80	1.02E-03	501.4040	1.80	1.99E-05
500H	501.395	2.20	501.4015	2.30	1.30E-03	501.3986	1.80	5.78E-04
500I	501.399	2.20	501.4044	2.20	1.08E-03	501.4022	1.80	4.39E-04

**Tabla 2.** Expone los datos registrados en certificados de calibración por masa y su deriva de forma relativa.



**Gráfica 4.** Muestra el límite de control establecido de acuerdo al Criterio de Aceptación bajo la hipótesis de incertidumbre declarada del Patrón Nacional Primario de Fuerza de 2.5 kN.



**Gráfica 5.** Límite de control establecido de acuerdo al Criterio de Aceptación bajo la hipótesis de incertidumbre declara al Patrón Nacional Primario de Fuerza de 50 kN.

En la tabla 1 y la gráfica 4 se muestra como la Deriva Instrumental bajo el criterio de aceptación del 0.001 %L como límite de control incluida la diferencia relativa entre las dos últimas calibraciones, las masas clasificadas nominalmente como **Marco, 5 y 25I** no cumplen con la hipótesis de inclusión dentro de este límite de control; así mismo, en la tabla 2 y la gráfica 5 se muestra la Deriva Instrumental bajo el mismo criterio de aceptación y donde se identifican las masas clasificadas nominalmente como **50A, 50F y 50H**, no están incluidas en el límite de control declarado por la hipótesis, con lo que se puede establecer el requisito de calibrarse en un periodo a corto plazo las masas citadas aquí. Adicional a esto, en la tabla 2 se tiene la columna de la Deriva Instrumental entre calibraciones hechas entre el año 1994 y 1998, donde se registraron valores de masas que no cumplen con el criterio de aceptación como hipótesis y con la comparativa de las últimas calibraciones se obtiene mayor conocimiento para poder determinar el periodo de calibración de las

masas, considerando la hipótesis que tiene de base la incertidumbre estándar combinada de los patrones nacionales primarios de fuerza.

## 6. CONCLUSIONES

En las máquinas de masas suspendidas, así como en el trabajo continuo de los laboratorios de metrología, existe una gran cantidad de factores que influyen sobre el resultado de las calibraciones, por lo que se hace necesario tener un programa de aseguramiento de la calidad de las mediciones y resultados, siendo el estudio de la deriva instrumental una herramienta útil para cumplir este objetivo.

Con el programa de calibración de las masas del patrón nacional de fuerza, el estudio estadístico de la deriva instrumental aquí mostrado y la aplicación de mejora continua en los laboratorios de calibración por método primario de la magnitud de fuerza, se tiene la evidencia para aumentar el periodo de calibración de las masas, sin excluir el programa de verificaciones intermedias según [5].

## REFERENCIAS

- [1] Calixto-Morales-A., Jorge-Torres-G., “Control automático del proceso de calibración en el patrón primario de fuerza hasta 3 kN”, Congreso de Instrumentación SOMI XXIV, Mérida, Yucatán, 2009.
- [2] ISO/IEC-Guía 99. “Vocabulario Internacional de Metrología- Conceptos fundamentales y generales, y términos asociados (VIM)”, Traducción del VIM-3<sup>a</sup>.
- [3] OIML-D-10:2007. Guidelines for the determination of calibration intervals of measuring instruments.
- [4] ISO-10012:2002. “Sistemas de gestión de las mediciones – Requisitos para los procesos de medición y los equipos de medición”
- [5] ISO/IEC-17025:2005. Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y de calibración.
- [6] ISO-9001:2008. Sistemas de gestión de la calidad.

# APLICACIÓN DEL MÉTODO DE MONTE CARLO EN LA CALIBRACIÓN DE MEDIDORES DE PRESIÓN ELECTRÓNICOS

Constantino P, Camacho J, y Acquarone A.  
Laboratorio Tecnológico del Uruguay  
Av. Italia 6201, Montevideo, Uruguay  
+598 2 6013724 - Ext.1298

**Resumen:** Este trabajo presenta un estudio de las contribuciones de incertidumbre e incertidumbre expandida que tienen lugar en la calibración de un medidor digital de presión por comparación directa con una balanza de presión. Se discute la ecuación propuesta por la guía DKD-R 6-1, según plataforma GUM y Monte Carlo. Se determinan las diferencias que existen en las incertidumbres resultantes obtenidas según estas dos metodologías y en qué forma los distintos componentes del modelo influyen en estas diferencias, de acuerdo a la magnitud de su incertidumbre estándar y la función distribución de probabilidad asociada que se le asigna.

## 1. INTRODUCCIÓN

La recomendación DKD-R 6-1[1] es ampliamente utilizada como referencia para la calibración de instrumentos de presión de diferentes tipos. En este documento se proponen procedimientos específicos presentando los modelos matemáticos correspondientes en cada caso y realizando el análisis de incertidumbre siguiendo el enfoque GUM.

En este trabajo se analizan los datos obtenidos en una calibración específica de un instrumento digital por comparación directa con una balanza de presión neumática, clase 0,003%. La estimación de incertidumbre se realiza de acuerdo al procedimiento detallado en la recomendación mencionada. A continuación se repite el análisis de incertidumbre en forma comparativa utilizando una herramienta de cálculo consistente con el suplemento 1 de la Guía de la Expresión de la Incertidumbre de Medida (JCGM 101:2008 [2]), realizando una simulación de Monte Carlo (MCM) sobre el modelo de análisis.

Si bien la confiabilidad de los patrones de tipo fundamental es mayor a la de los equipos digitales, existen consideraciones que se deben tener en cuenta al realizar calibraciones con los mismos, exigiendo en general una mayor competencia de los técnicos, así como un mayor conocimiento de las características de su equipo específico. Dentro de las particularidades que tienen las calibraciones de este tipo, es de destacar la diversidad de

magnitudes que influyen en el proceso de comparación. Esto es debido a que la calibración de medidores se realiza en forma de comparación indirecta, obteniéndose la presión generada por el patrón, de magnitudes tales como la masa aplicada en el pistón, densidad del aire circundante, el área efectiva del ensamble pistón-cilindro, temperatura del mismo, gravedad local, etc., y no de un valor único de presión leído en el instrumento, corregido según su curva de calibración e incertidumbre asociada.

En la medida que, tanto los patrones utilizados como los calibrandos, varían su precisión, muchas de estas magnitudes del modelo pueden llegar a alternar su significancia en la incertidumbre expandida resultante. Esto no solo se observa para diferentes calibraciones, sino incluso a lo largo de una misma calibración, una magnitud de entrada puede pasar de ser un contribuyente menor, a ser la controlante del proceso según la fracción del intervalo que se esté midiendo.

Cuando se aplica el método de Monte Carlo al modelo, las particularidades que presentan la distribución de probabilidad de estas magnitudes controlantes y su valor, impactan en forma diferente sobre la función distribución del mesurando, pudiendo afectar incluso la condición de linealidad del modelo sobre la cual está basada la ley de propagación de incertidumbres (JCGM 100:2008 5.1.2 [3]).

El propósito de este trabajo es evaluar en forma experimental estas influencias en una calibración específica y al mismo tiempo estudiar en forma general en qué medida las características inherentes a los procesos de cálculo pueden llegar a impactar en estos valores.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

### 2.1. Materiales

El patrón utilizado es una Balanza de Presión Neumática marca DHI modelo PG-7102 con un ensamble Piston-Cilindro reentrante de relación de masa 200 kPa/kg modelo PC-7100/7600-200. Como calibrando se utiliza un manómetro digital marca FLUKE modelo 700G07.

El método utilizado está basado en DKD-R 6-1 y se realiza para 10 puntos de la escala de medida que cubren un intervalo de 0,34 a 3,40 MPa.

### 2.2. Modelo matemático

El modelo resultante en la calibración de un instrumento electrónico por comparación con una balanza de presión puede dividirse en tres etapas. En primer lugar el cálculo de parámetros variables del modelo, como la densidad del fluido (N<sub>2</sub>), dependiente de la presión medida, o la densidad del aire, dependiente de las condiciones ambientales durante el ensayo. En segundo lugar es calculada la presión generada por el patrón, y en la última etapa, estos valores son utilizados en la propia calibración del instrumento de muestra.

La presión generada en el caso de balanzas neumáticas puede expresarse según el siguiente modelo matemático, DKD-R 6-1 ec.31 y 32 [1]:

$$P = \frac{\sum M \cdot gl \cdot (1 - \frac{\rho_a}{\rho_m})}{A_{(0, tr)} \cdot [1 + \alpha(t_p - t_r) \cdot (1 + \lambda \cdot P_N) + [(\rho_f - \rho_a) \cdot gl \cdot \Delta h]}$$

Donde:

$\sum M$ : masa total en kg;

$gl$ : Gravedad local en m/s<sup>2</sup>.

$\rho_a$ : Densidad del aire en kg/m<sup>3</sup>.

$\rho_m$ : Densidad de las masas en kg/m<sup>3</sup>.

$\rho_f$ : Densidad del fluido (N<sub>2</sub>) en kg/m<sup>3</sup>.

$A_{(0, tr)}$ : Área efectiva del ensamble a presión cero y t de referencia (20°C) m<sup>2</sup>.

$\alpha$ : Coef. de expansión térmica en °C<sup>-1</sup>.

$t_p$ : Temperatura del pistón en °C.

$t_r$ : Temperatura de referencia en °C.

$\lambda$ : Coeficiente de deformación con P en Pa<sup>-1</sup>.

$P_N$ : Presión Nominal en Pa.

$\Delta h$ : Diferencia de nivel entre el patrón y el calibrando en m.

En esta ecuación debe hacerse notar que algunos parámetros de esta ecuación surgen de cálculos independientes, por ejemplo, la densidad del aire (pa) responderá a la ecuación propuesta en CIPM-2007[4]:

$$\rho = \frac{p \cdot M_a}{Z \cdot R \cdot T} \left[ 1 - x_v \cdot \left( 1 - \frac{M_v}{M_a} \right) \right]$$

Con:

$\rho$ : densidad del aire en kg/m<sup>3</sup>

$p$ : presión atmosférica en Pa

$M_a$ : Masa molar de aire seco = 28,96546 x 10<sup>-3</sup> kg/mol

$Z$ : factor de compresibilidad adimensional

$R$ : Constante molar de los gases.

$T$ : Temperatura en K.

$x_v$ : fracción molar de vapor de agua adimensional

$M_v$  = Masa molar de vapor de agua 0,01801528 kg/Mol.

En tanto, el valor de  $x_v$  se determina a partir de:

$$x_v = \frac{h}{100} (\alpha + \beta \cdot p + \gamma \cdot t^2) \cdot \frac{e^{(AT^2 + BT + C + \frac{D}{T})}}{P}$$

, y Z a partir de

$$Z = 1 - \frac{P}{T} [a_0 + a_1 t + a_2 t^2 + (b_0 + b_1 t)x_v + (c_0 + c_1 t)x_v^2] + \frac{p^2}{T^2} (d + ex_v^2)$$

Con:

$t$ : temperatura ambiente °C;  $h$ : humedad relativa

%HR;  $p$ : Presión atmosférica Pa;  $\alpha=1,0062$ ;

$\beta=3,14 \times 10^{-8}$  Pa<sup>-1</sup>;  $\gamma=5,6 \times 10^{-7}$  K<sup>-2</sup>;  $A=1,2378847 \times 10^{-5}$

K<sup>-2</sup>;  $B=-1,9121316 \times 10^{-2}$  K<sup>-1</sup>;  $C=33,93711047$ ;  $D=-$

$6,3431645 \times 10^{-3}$  K;  $a_0=1,58123 \times 10^{-6}$  KPa<sup>-1</sup>;  $a_1=-$

$2,9331 \times 10^{-8}$  Pa<sup>-1</sup>;  $a_2=1,1043 \times 10^{-10}$  K<sup>-1</sup>Pa<sup>-1</sup>;

$b_0=5,707 \times 10^{-6}$  KPa<sup>-1</sup>;  $b_1=-2,051 \times 10^{-8}$  Pa<sup>-1</sup>;

$c_0=1,9898 \times 10^{-4}$  KPa<sup>-1</sup>;  $c_1=-2,376 \times 10^{-6}$ ;  $d=1,83 \times 10^{-11}$

K<sup>2</sup>Pa<sup>-2</sup>;  $e=-0,765 \times 10^{-8}$  K<sup>2</sup>Pa<sup>-2</sup>.

Puede verse que la densidad del aire dependerá de las condiciones de humedad y temperatura ambiente, además de la presión atmosférica. En este trabajo se calcula el intervalo de valores de  $h$ ,  $t$  y  $P$  durante la calibración. A partir de esta ecuación

se obtiene un valor único de  $\rho_a$ , al que se le asigna la incertidumbre calculada por el método analítico.

En el caso de la temperatura del ensamble pistón-cilindro, su valor será la media de toda la calibración con una incertidumbre indicada por su informe de calibración, a la que se adicionará una variable de variación de temperatura, de valor cero ( $\Delta t_p$ ) cuya incertidumbre será representada por medio de una FDP uniforme con intervalo en sus cotas máxima y mínima.

Otro parámetro variable que no puede obtenerse directamente es la densidad del fluido ( $N_2$ ), el cual variará significativamente en cada punto medido del intervalo de lectura dependiente de la presión ( $p$ ) y temperatura ( $T$ ) puntual y responderá a la expresión:

$$\rho_{f(T,P)} = \rho_{f(T_0,p_0)} \cdot \frac{p}{p_0} \cdot \frac{T_0}{T}$$

Donde:

$\rho_{f(T,P)}$ : Densidad del Nitrógeno a temperatura  $T$  y presión  $p$ ;  $\rho_{f(T_0,p_0)}$ : 1,25046 kg.m<sup>-3</sup>;  $p_0$ : 1013,25 hPa, y  $T_0$ : 273,15 K

Para este parámetro, se asignará una incertidumbre del 5% de su valor, según una distribución uniforme.

También debe considerarse el set de masas utilizado. La densidad de las mismas es 8000 kg/m<sup>3</sup> ya que tanto las pesas como el pistón y la campana de soporte están calibrados en masa convencional. Finalmente, debe tenerse en cuenta la ecuación propia de la calibración del instrumento digital. Esta puede expresarse para la corrección media ascendente/descendente según la guía DKD-R 6-1 ec. 9 y 10 [2]:

$$\Delta p_i = pp_i - pl_i + (\delta_{p,desv.cero} + \delta_{p,repeticibilidad} + \delta_{p,histéresis})_i$$

Donde  $pp_i$  y  $pl_i$  corresponden al promedio de lecturas del patrón y el calibrando en el intervalo  $i$ .  $\delta_{p,desv.cero}$ ,  $\delta_{p,repeticibilidad}$  y  $\delta_{p,histéresis}$  corresponden a las contribuciones de incertidumbre para la desviación de cero, la repetibilidad y la histéresis respectivamente.

La ecuación resultante, entonces, para la corrección media en cada punto  $i$  del intervalo calibrado será:

$$\begin{aligned} \Delta p_i &= \frac{\sum M_i \cdot gl \cdot \left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_m}\right)}{A_{(0,tr)} \cdot \left\{1 + \alpha \left[(t_p + \Delta t_p) - t_r\right] \cdot (1 + \lambda \cdot P_{Ni})\right\}} \\ &+ \left\{ \left[ \left(1,25046 \cdot \frac{(P_{Ni} + 1 \times 10^5)}{101325} \cdot \frac{273,15}{273,15 + t_p}\right) - \rho_a \right] \cdot gl \cdot \Delta h \right\} - pl_i \\ &+ (\delta_{p,desv.cero} + \delta_{p,repeticibilidad} + \delta_{p,histéresis})_i \end{aligned}$$

Para simplificar el cálculo de los coeficientes de sensibilidad en el método analítico el cálculo se realiza en forma secuencial según la ecuación:

$$\begin{aligned} \Delta p_i &= \frac{F_i}{A_i} + Cnr - pl_i \\ &+ (\delta_{p,desv.cero} + \delta_{p,repeticibilidad} + \delta_{p,histéresis})_i \end{aligned}$$

Donde:  $F$  representa a la fuerza aplicada,  $A$  el área efectiva del ensamble pistón-cilindro y  $Cnr$  la corrección por nivel de referencia.

$$\begin{aligned} F &= \sum M \cdot gl \cdot \left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_m}\right) \\ A &= A_{(0,tr)} \cdot \left\{1 + \alpha \left[(t_p + \Delta t_p) - t_r\right] \cdot (1 + \lambda \cdot P_{Ni})\right\} \\ Cnr &= \left\{ \left[ \left(1,25046 \cdot \frac{P_{Ni}}{1013,25} \cdot \frac{273,15}{273,15 + (t_p + \Delta t_p)}\right) - \rho_a \right] \cdot gl \cdot \Delta h \right\} \end{aligned}$$

## 2.2. Software utilizado.

Las simulaciones para el método de Monte Carlo se realizan en lenguaje R.

## 3. RESULTADOS

### 3.1. Evaluación inicial

En el ensayo realizado, las componentes de desviación de cero y de repetibilidad, realizada como el desvío estándar de 10 medidas (DKD-R 6-1 8.2.4[1]), arrojaron un valor nulo. El cero repitió su valor en todas las lecturas por lo que también  $\delta_{p,desv.cero}$  tiene valor nulo. Por su parte, solamente los puntos correspondientes a 0,68 MPa, 1,36 MPa y 2,38 MPa presentaron histéresis no nulas, de valor 100 Pa (una división) en los tres casos. Estos

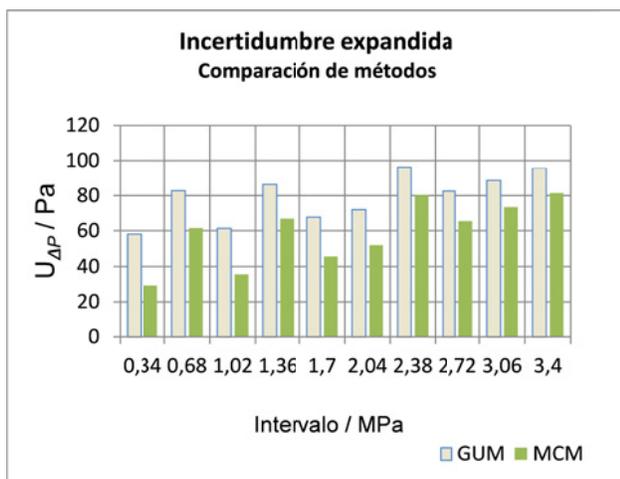
puntos se marcarán con fondo oscuro en las tablas para facilitar la visualización de las observaciones.

La siguiente tabla resume los resultados e incertidumbres obtenidos para cada intervalo, según los métodos de cálculo utilizados. Para poder realizar una evaluación comparativa entre los métodos de cálculo según el concepto de tolerancia numérica, se expresan las incertidumbres obtenidas con un número mayor de cifras significativas al indicado según GUM. Como criterio de comparación se utilizará el concepto de tolerancia numérica  $\delta$  de la incertidumbre (JCGM101:2008)[2].

Nominal / MPa	GUM		MCM	
	$\Delta P_i / Pa$	$U_{\Delta P_i} / Pa$	$\Delta P_i / Pa$	$U_{\Delta P_i} / Pa$
0,34	-2,2	58,2	-2,3	29,3
0,68	33,8	82,8	33,7	61,5
1,02	26,1	61,5	26,0	35,6
1,36	137,3	86,4	137,2	66,9
1,70	194,2	67,8	194,0	45,7
2,04	320,4	72,1	320,2	51,8
2,38	337,8	96,2	337,8	80,2
2,72	403,0	82,6	402,9	65,5
3,06	537,7	88,7	537,6	73,4
3,40	375,8	95,5	375,6	81,4

**Tabla 1. Resultados de calibración**

Calculando la tolerancia numérica de la incertidumbre expandida, expresada según JCGM 100:2008[3], se obtendrá un valor de 0,5 Pa en todos los casos. Esto prueba que los resultados obtenidos por GUM y MCM para el mesurando ( $C_i$ ) son compatibles.



**Fig. 1. Incertidumbre expandida de la corrección**

La figura 1 muestra, sin embargo, que existe un importante sesgo entre las incertidumbres expandidas obtenidas por medio de estos dos métodos estadísticos GUM y MCM, que no pueden ser explicadas por un cambio en el enfoque de cálculo, sino que deben hacerse consideraciones al modelo matemático propuesto en cada caso que permitan justificar esas diferencias.

**3.1. Estudio del modelo de entrada según GUM y MCM**

**3.1.1. Incertidumbre en P generada por el patrón**

La mayor diferencia encontrada entre los valores de  $U_{Ppat}$  calculados a partir de GUM y MCM es de 0,1 Pa, lo que no explica las diferencias de incertidumbre en el modelo.

**3.1.2. Repetibilidad, histéresis y desv. de cero**

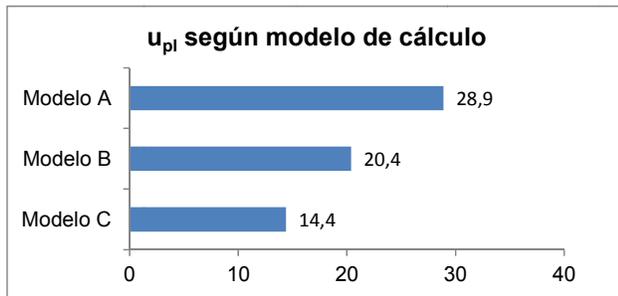
Como se dijo anteriormente, la repetibilidad y el desvío de cero arrojaron incertidumbre nula en el caso de estudio. Por otra parte la histéresis sólo influye en tres de los puntos, por lo que un sesgo general no puede ser explicado por los valores de incertidumbres de estos contribuyentes individuales.

**3.1.3. Cálculo de  $U_{pi}$  según DKD-R 6-1**

La guía propone utilizar el valor promedio de las lecturas con una FDP uniforme de intervalo igual al valor de la división del calibrando. Por ejemplo, en el caso de la ec. 1 de esta guía se indica que:

$$U_{up/down} = k \cdot \sqrt{u_{standard}^2 + u_{resolution}^2 + u_{zero-dev}^2 + u_{rep}^2}$$

Este modelo de cálculo no contempla que el valor de lectura del calibrando ( $p_i$ ) está compuesto por un promedio de distribuciones uniformes, lo que resulta en una distribución triangular de probabilidad, con intervalo igual a la resolución del calibrando. Como en el ensayo se realiza en base a dos corridas, también debe evaluarse si el valor de esta magnitud es obtenida como el promedio ascendente/descendente en una corrida o si se promedian además ambas corridas. En este último caso tampoco es correcto utilizar esta distribución triangular ya que el valor de P es obtenido de promediar nuevamente dos magnitudes con FDP triangular o las cuatro lecturas con distribución uniforme.



**Fig. 2.** Incertidumbre estándar de la lectura del instrumento según método de cálculo

La figura 2 compara la incertidumbre estándar en la lectura del calibrando (pl) aplicando la ley de propagación de incertidumbres a las tres opciones::  
 Modelo A: cálculo según DKD-R 6-1 ( $u_{pl} = u_{resolución}$ )  
 Modelo B:  $pl=(pl_{ascenso} + pl_{descenso})/2$   
 Modelo C:  $pl=(pl_1+pl_2+pl_3+pl_4)/4$

El cálculo según MCM, libre de consideraciones deterministas, implica considerar todas las operaciones necesarias para arribar al resultado, impactando estas en el resultado de incertidumbre, tanto en su valor como en su distribución de probabilidad. En el modelo matemático propuesto para MCM, por tanto, se promediaron los valores de pl (según el modelo C)

**3.1.4. Ecuación corregida.**

Se estima la incertidumbre expandida para las correcciones aplicando los métodos GUM y MCM al modelo corregido según las consideraciones anteriores:

Ecuación corregida

$$\Delta P_i = pp_i - \left( \frac{(pl_1 - pl_2 - pl_3 - pl_4)}{4} \right)_i + (\delta_{p,desv.cero} + \delta_{p,repeticibilidad} + \delta_{p,histéresis})_i$$

Nominal / MPa	U <sub>ΔP</sub> / Pa		σ	k calculado
	GUM	MCM		
0,34	29.7	29,3	14,9	1,97
0,68	66.0	61,5	33,1	1,85
1,02	35.7	35,6	17,8	2,00
1,36	70.5	66,9	35,2	1,90
1,70	45.8	45,7	22,9	2,00
2,04	51.9	51,8	26,0	1,99

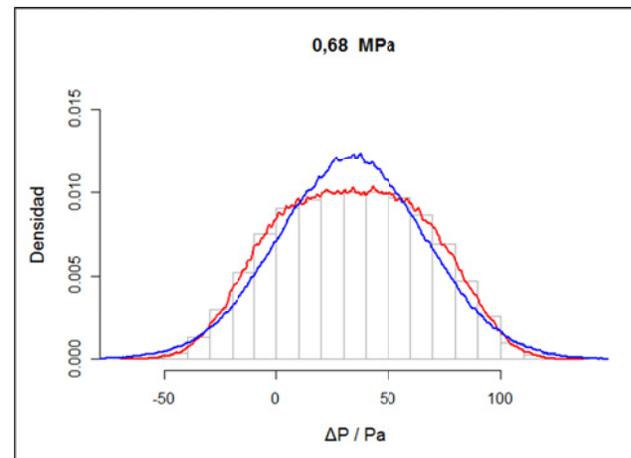
2,38	82.2	80,1	41,0	1,95
2,72	65.7	65,6	32,8	2,00
3,06	73.3	73,5	36,7	2,00
3,40	81.4	81,4	40,7	2,00

**Tabla 2.** Incertidumbre expandida del modelo matemático corregido.

**4. DISCUSIÓN**

Puede notarse primeramente a partir de esta tabla 2 que la mayoría de los puntos arrojan resultados idénticos entre GUM y MCM, excepto en tres de ellos, que son aquellos que presentan histéresis no nula.

El gráfico de figura 3 muestra el histograma de frecuencias obtenido de la simulación de Monte Carlo (rojo), superpuesto al resultado según GUM (azul) para el punto de 0,68 MPa, uno de los que presenta histéresis no nula.

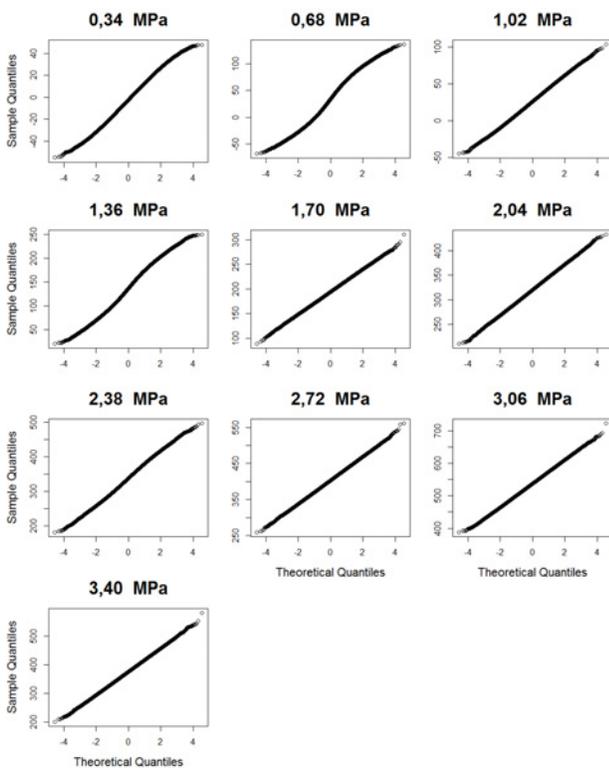


**Fig. 3.** Gráfico comparativo de densidad de la población resultante por MCM y la distribución obtenida según GUM

En este caso puede verse que la distribución normal supuesta según el método GUM no es una buena representación de los resultados obtenidos por medio de la simulación de Monte Carlo.

De forma general, entonces, en la medida que alguna magnitud con distribución uniforme comienza a controlar el proceso, el mesurando pierde la condición de linealidad. En estos casos la plataforma GUM se aleja de los resultados de MCM dejando de ser, por tanto, un buen estimador de incertidumbre para el modelo.

La figura 4 muestra gráficos Cuantil-Cuantil (qq-plot) realizados en R para todos los puntos del intervalo calibrado. Estos gráficos permiten comparar los datos de una población con una distribución normal. Una mayor semejanza con una recta (bisectriz de los ejes) representa una mayor similitud de los datos estudiados a los de una distribución normal. Puede verse, entonces, que excepto por el primer punto, los únicos casos con desvíos significativos de la linealidad, son los puntos con histéresis no nula (Puntos 0,68 MPa, 1,36 MPa y 2,38 MPa). En estos casos adopta en diferente proporción una forma “S” característica de la distribución uniforme.



**Fig. 4.** Gráficos Q-Q para los puntos del intervalo, respecto a una distribución normal.

Se observa además que en todos los casos de desvío GUM-MCM, la incertidumbre según GUM está sobreestimada. Esto es debido a que para un nivel de confianza del 95,45% el factor de cobertura que se obtiene de GUM para un resultado con FDP Normal es de 2, en tanto si la función distribución fuera perfectamente uniforme, el factor de cobertura para un nivel de confianza de 95,45 es cercano a 1,7 (JCGM 100 p. 70[3]).

La cuarta y quinta columna de la tabla 2 muestran el desvío estándar ( $\sigma$ ) del vector resultante por MCM y

su  $k$  calculado como  $U_{\Delta P}/\sigma$  a partir de esta colección de resultados. Se observa que en los puntos con histéresis no nula, el  $k$  calculado es de menor valor que el supuesto para una distribución normal, mientras que el resto toman valor 2 correspondiente a una distribución normal, como supone la plataforma GUM. En el caso del primer punto, si bien no existe histéresis, los desvíos a la linealidad pueden deberse a que las contribuciones normales debidas a la calibración del patrón y masas, son muy bajas, permitiendo que alguna otra magnitud del modelo con FDP uniforme sea el contribuyente mayoritario.

## 5. CONCLUSIONES

**5.1. Modelo DKD-R 6-1.** El modelo de estimación de incertidumbre propuesto por esta guía no resultó validado por los valores obtenidos por MCM. Este cálculo arroja valores de  $U$  sobreestimados ya que no tienen en cuenta la obtención del valor de lectura del calibrando a partir de un promedio de lecturas independientes.

**5.2 GUM vs MCM.** Se observa que el método GUM aplicado al modelo corregido puede considerarse válido en tanto una magnitud de entrada con FDP uniforme no sea la magnitud controlante del proceso. En este último caso, el factor de cobertura  $k$  tomará valores menores a 2 para un nivel de confianza de 95,45%, por lo que el método GUM en estos puntos no es adecuado. Debe tenerse en cuenta que en la calibración de instrumentos de baja precisión, estas magnitudes uniformes pueden ser controlantes en todo el intervalo de lectura, por lo que el método GUM podría no ser adecuado según JCGM 101:2008 p. 34, en ningún punto a lo largo del intervalo de lectura.

## REFERENCIAS

- [1] Guideline DKD-R 6-1. Calibración of pressure gauge. Braunschweig: DKD. [http://www.dkd.eu/dokumente/Richtlinien/dkd\\_r\\_6\\_1\\_e.pdf](http://www.dkd.eu/dokumente/Richtlinien/dkd_r_6_1_e.pdf).  
Fecha de Consulta: 10 de Abril de 2014
- [2] JCGM 101. Evaluación of measurement data – Supplement 1 to the “Guide to the expression of uncertainty in measurement” – Propagation of distributions using a Monte Carlo method. [http://www.bipm.org/utis/common/documents/jcgm/JCGM\\_101\\_2008\\_E.pdf](http://www.bipm.org/utis/common/documents/jcgm/JCGM_101_2008_E.pdf)  
Fecha de Consulta: 2 de Mayo de 2013

- [3] JCGM 100. Evaluation of measurement data – Guide to the expression of uncertainty in measurement. [En línea] FirstEdition. [http://www.bipm.org/utis/common/documents/jcgm/JCGM\\_100\\_2008\\_E.pdf](http://www.bipm.org/utis/common/documents/jcgm/JCGM_100_2008_E.pdf)  
Fecha de Consulta: 2 de Mayo de 2013
- [4] A Picard, R S, Davis, M, Glaser, K Fujii. Revised formula for the density of moist air (CIPM 2007). Metrologia 45 pp. 149–155 (2008)

## PROYECTO DE INVESTIGACIÓN EUROPEO PARA LA MEDICIÓN DINÁMICA DE MAGNITUDES MECÁNICAS

Michael Kobusch<sup>1</sup>, Claire Bartoli<sup>2</sup>, M. Florian Beug<sup>1</sup>, Thomas Bruns<sup>1</sup>, Sascha Eichstädt<sup>1</sup>, Trevor Esward<sup>3</sup>, Leonard Klaus<sup>1</sup>, Andy Knott<sup>3</sup>, Nieves Medina Martín<sup>4</sup>, Christian Schlegel<sup>1</sup>

<sup>1</sup>PTB (Alemania), <sup>2</sup>LNE (Francia), <sup>3</sup>NPL (Inglaterra), <sup>4</sup>CEM (España)

Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB), Bundesallee 100, 38116 Braunschweig, Alemania,  
Teléfono: +49-531-5921107, Correo electrónico: michael.kobusch@ptb.de

**Resumen:** Este artículo presenta los resultados de un proyecto de investigación, en el que un total de nueve Institutos Nacionales de Metrología participaron para dar trazabilidad a la medición dinámica de tres magnitudes mecánicas, la fuerza, el torque y la presión. El trabajo se ha enfocado en el desarrollo de métodos trazables de calibración en dinámico, de modelos matemáticos, y de la evaluación de la incertidumbre de medida, considerando tanto los sensores mecánicos como los amplificadores eléctricos. Este proyecto comenzó en septiembre del 2011, duró tres años, y fue apoyado por el programa EMRP de la Unión Europea.

### 1. INTRODUCCIÓN

En muchos sectores de la industria, tales como el automovilístico, aeroespacial, instalaciones eólicas, fabricación, medicina, automatización y control industrial, las mediciones dinámicas de magnitudes mecánicas son tareas que hoy en día se aplican constantemente. Además, junto con el aumento de las aplicaciones de la medición dinámica, la calidad de las medidas es un aspecto muy importante.

A pesar de que muchas mediciones de las magnitudes fuerza, presión y torque se realizan en condiciones dinámicas, actualmente los transductores y los amplificadores se calibran estáticamente. Todavía no existen normas y directrices específicas para la medición dinámica de dichas magnitudes.

Es bien conocido que los diversos transductores mecánicos presentan un comportamiento dinámico que muestra que la sensibilidad desvía de su valor estático con la variación de la frecuencia. También los varios componentes eléctricos de la cadena de medición poseen una respuesta en frecuencia que se tiene que tomar en cuenta para obtener medidas precisas y confiables.

Para avanzar en la metrología dinámica, nueve Institutos Nacionales de Metrología europeos participaron en un proyecto de investigación dedicado a la medición dinámica. Este proyecto EMRP IND09 que se titula "Medición dinámica trazable de magnitudes mecánicas" fue apoyado por

el *European Metrology Research Programme* (EMRP) de la Unión Europea con un presupuesto de casi 3,6 millones de euros (financiado con un 46 por ciento) considerando esfuerzos laborales de 242 hombres/mes. El proyecto comenzó en septiembre del 2011 y duró tres años.

El proyecto tiene el objetivo de desarrollar y proveer las futuras bases de la trazabilidad para mediciones dinámicas. Para lograr esa meta, se requiere investigar las diversas instalaciones de calibración dinámica, sus componentes mecánicos y eléctricos, elaborar el correspondiente modelo matemático y su incertidumbre asociada.

Las investigaciones conducidas se han enfocado a la trazabilidad de las respuestas dinámicas de los diferentes transductores, y al igual que de las correspondientes instrumentaciones eléctricas para el acondicionamiento, la amplificación y el almacenamiento de datos. Con respecto a la calibración dinámica, excitaciones con señales sinusoidales y choques han sido investigadas para poder estudiar rangos amplios de amplitud y frecuencia.

### 2. PAQUETES DE TRABAJO

El proyecto fue dividido en siete paquetes de trabajo (*work package* en inglés, WP), de los cuales cuatro técnicos, un interdisciplinario y dos administrativos:

WP 1: Fuerza dinámica

- WP 2: Presión dinámica
- WP 3: Torque dinámico
- WP 4: Caracterización de amplificadores
- WP 5: Matemática y estadística para métodos y modelos
- WP 6: Impacto
- WP 7: Coordinación principal

La coordinación y la interacción entre los varios paquetes de trabajo están ilustradas en la figura 1.

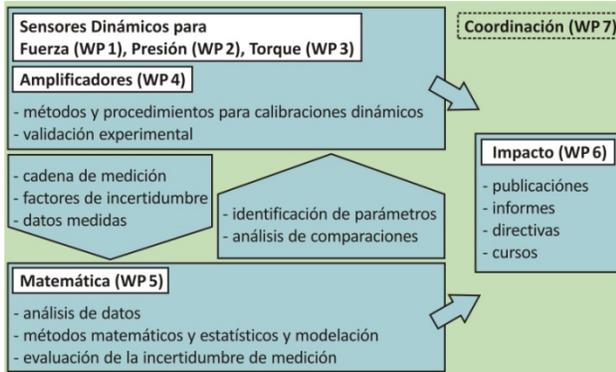


Fig. 1. Interacción entre los paquetes de trabajo [1].

En las siguientes secciones se describe un breve resumen de los temas y actividades en los paquetes de trabajo, poniendo especial énfasis en la fuerza dinámica como ejemplo.

### 2.1. Fuerza dinámica (WP 1)

Este paquete de trabajo se enfocó a la medición de la fuerza dinámica usando dos tipos de excitación, la excitación sinusoidal con ensayos realizados en los institutos PTB (Alemania), LNE (Francia) y CEM (España), y también con choques (PTB). El WP 1 fue dirigido por el instituto alemán.

Varios transductores de diferentes diseños y principios físicos fueron seleccionados para los ensayos: sensores resistivos (basados en galgas extensiométricas) y sensores piezoeléctricos, rangos de medición de 1 kN hasta 30 kN, utilizables para fuerzas de tracción y compresión.

Para la calibración con fuerzas sinusoidales [2, 3], cada uno de los participantes ha usado su propio dispositivo que utiliza un excitador electrodinámico y una masa de carga montada en el transductor de fuerza. Por ejemplo, el correspondiente dispositivo del CEM está presentado en la figura 2.

Cuando se hace vibrar este sistema mecánico, la masa de carga genera una fuerza dinámica según la segunda ley de Newton: fuerza es masa por aceleración. La medición de esa fuerza inercial nos da la referencia para la trazabilidad primaria de la calibración dinámica. Para esto se pesa la masa y se mide la aceleración por medio de acelerómetros o vibrómetros láser. El resultado de la calibración sinusoidal es la respuesta en frecuencia de la sensibilidad (amplitud y fase) definida como la relación entre las señales de la salida del transductor bajo calibración y la fuerza de referencia.

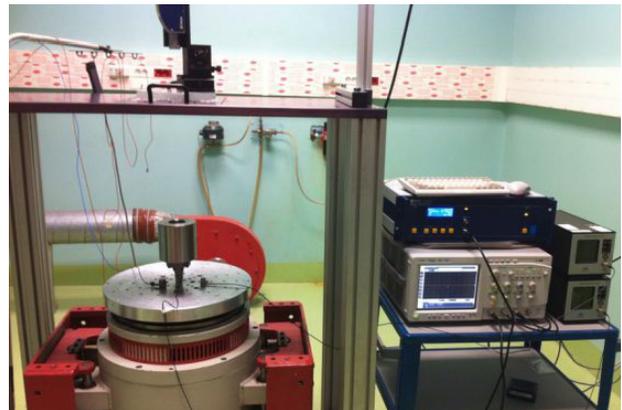


Fig. 2. Dispositivo para la calibración con fuerzas sinusoidales en el CEM.

Este sistema mecánico, en el que se introduce la excitación sinusoidal a la base del transductor, presenta un comportamiento típico de una resonancia mecánica a causa de la conexión elástica de la masa de carga. La elasticidad se puede considerar como propiedad inherente del transductor de fuerza, si se supone que las dos acoplaciones a ambos lados del transductor, es decir, para la masa de carga y para la conexión con la plataforma del vibrador, están consideradas como rígidas.

Como ejemplo, la figura 3 muestra la medición de la resonancia de un transductor HBM U9B / 1 kN aplicado con una masa de carga de 1 kg. Se observa que el cociente de las aceleraciones de la masa de carga y de la plataforma del vibrador puede superar el valor 400, lo que demuestra que el amortiguamiento es considerablemente débil.

Este comportamiento dinámico se puede describir mediante un sistema de masa-resorte-amortiguador de un grado de libertad (desplazamiento lineal  $x$ ). La figura 4 ilustra el modelo básico de un transductor

de fuerza rígidamente montado y aplicado con una masa de carga  $m$ . El transductor está compuesto por dos masas puntuales ( $m_a$ ,  $m_b$ ) unidas por un resorte (rigidez  $k$ ) y un amortiguador viscoso (constante  $b$ ). Las masas designan las partes superior e inferior del transductor, o sea, su cabeza y su base. La señal de salida del transductor se considera proporcional a la elongación del resorte de medición. Con respecto al dispositivo para fuerzas sinusoidales, el fundamento corresponde a la plataforma del excitador.

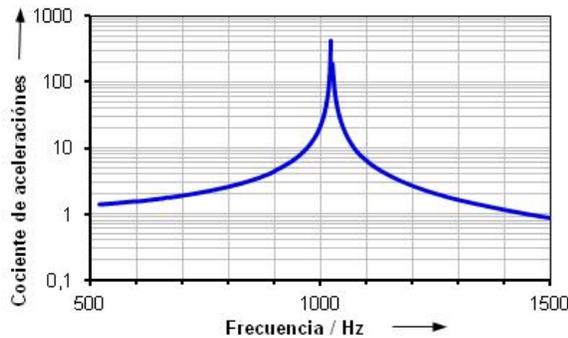


Fig. 3. Resonancia mecánica de un transductor HBM U9B / 1 kN cargado con 1 kg.

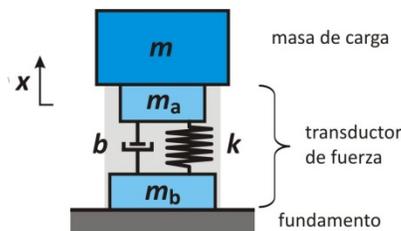


Fig. 4. Modelo de un transductor de fuerza aplicado con una masa de carga.

Por lo general, estructuras más complejas como las de los dispositivos dinámicos, igual para las fuerzas sinusoidales o para los choques, se pueden derivar de este modelo básico. Para ello se aplican las propias condiciones secundarias tales como las excitaciones externas, por ejemplo la vibración del fundamento, y se agregan otros componentes de masa-resorte-amortiguador para tener más grados de libertad cuando sea necesario.

Para facilitar la transferencia de los distintos resultados de la calibración dinámica se propone el método de la **calibración dinámica basada en modelos**. La respuesta dinámica de un transductor bajo calibración se describe por un modelo, cuyos parámetros característicos se identifican utilizando

los datos medidos [4]. Con respecto al modelo mencionado, el transductor está caracterizado por los cuatro parámetros  $m_a$ ,  $m_b$ ,  $k$ ,  $b$ . En los casos en que no se debe despreciar la elasticidad de las dos acoplaciones a la estructura alrededor, el modelo respectivo presentará parámetros adicionales.

Las fuerzas de choque han sido otro objetivo de las investigaciones teóricas y experimentales [5, 6]. Dispositivos para la calibración con fuerzas choques sólo existen en el PTB. En la figura 5 se presenta un dispositivo utilizando dos masas cúbicas de 10 kg para realizar impactos de choque. Su principio de funcionamiento está ilustrado en la figura 6.



Fig. 5. Dispositivo para la calibración con fuerzas de choque hasta 20 kN en el PTB.

La masa al lado derecho se hace impactar con el transductor bajo calibración que está montada en la segunda masa. El dispositivo utiliza guías lineales de cojinetes de aire para minimizar la fricción. De nuevo, la trazabilidad de la fuerza dinámica se consigue por medio de vibrómetros láser que adquieren las aceleraciones de los dos cuerpos en el eje común de movimiento.

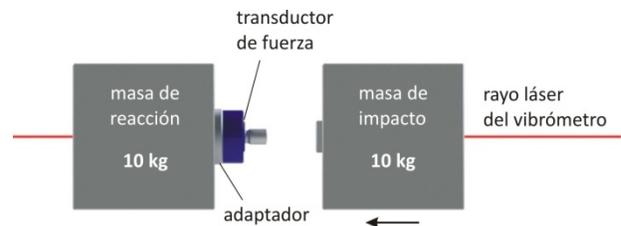
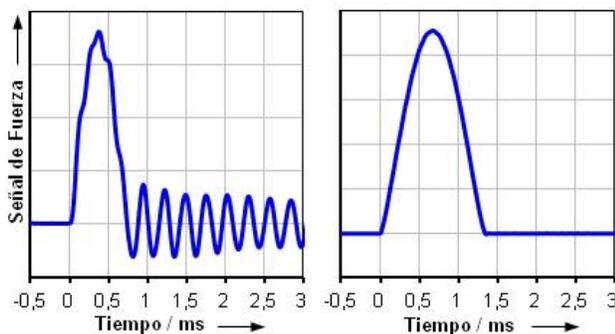


Fig. 6. Esquema de la calibración primaria con fuerzas de choque.

Como típicos ejemplos se muestran en la figura 7 dos señales de fuerzas de choque medidas con transductores resistivos de diferente diseño.

La señal izquierda se obtuvo con un transductor con un peso total (incluido el adaptador) de 1,5 kg. El impacto de la masa de 10 kg resultó en un pulso de una anchura de 0,7 ms seguido por una vibración fuerte. El pulso presenta deformaciones que indican vibraciones superpuestas durante el tiempo de contacto. Se realizó una identificación de los parámetros mediante un modelo expandido, que también toma en cuenta las posibles acoplaciones elásticas. Los resultados muestran que la vibración fuerte está causada por la masa de cabeza  $m_a$  actuando con la rigidez  $k$  del resorte de medición.

A diferencia de esta respuesta, el segundo ejemplo (fig. 7b) obtenido con un transductor de sólo 63 g muestra un pulso de 1,3 ms de forma perfecta sin vibraciones notables. Es obvio que el choque obtenido con una masa de impacto de 10 kg no es capaz de excitar la resonancia de este transductor. Las investigaciones teóricas muestran que la identificación de parámetros necesita la excitación de las resonancias como información clave para determinar el comportamiento dinámico del sistema. Un método probado para aumentar los contenidos espectrales en altas frecuencias y para excitar la resonancia del transductor es el uso de impactores más livianos que generan pulsos más cortos. Varios ensayos experimentales demostraron que un pulso de 0,1 ms es suficientemente corto para excitar las resonancias de este pequeño transductor [7].



a) b)  
**Fig. 7. Señales de fuerzas de choque medidas:**  
 a) Interface 1610 / 2,2 kN, b) HBM U9B / 1 kN.

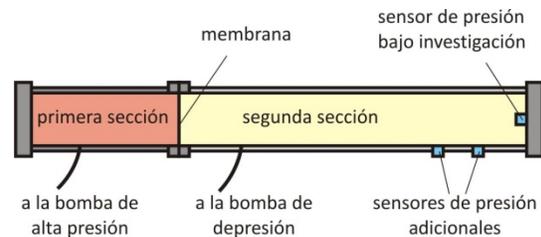
Al finalizar, se comparan los resultados obtenidos con los diferentes dispositivos y métodos de excitación. El comportamiento dinámico del transductor bajo calibración estará correctamente comprendido, cuando los respectivos modelos resulten en parámetros coherentes.

**2.2. Presión dinámica (WP 2)**

Este paquete de trabajo, que fue dirigido por el NPL, se dedicó a la medición de presión dinámica investigando los dos siguientes métodos:

- A. Tubo de choque:  
 NPL (Inglaterra), SP (Suecia)
- B. Impacto por caída de peso:  
 PTB, MIKES (Finlandia), UME (Turquía)

El primer método utiliza un tubo de choque que genera choques cortos de presión en un volumen de gas de baja presión. El dispositivo está formado por un sistema cerrado de dos tubos que están conectados por una membrana delgada (figura 8). Para generar un choque, se aumenta la presión en la primera sección hasta que se rompe la membrana, lo que causa una onda de compresión que se propaga a lo largo de la segunda sección con velocidades hipersónicas. La alta velocidad tiene como resultado un rápido salto de la presión en menos de un microsegundo. Este salto constituye la señal de entrada para los sensores bajo calibración que están ubicados frente al segundo terminal del tubo.



**Fig. 8. Esquema de un tubo de choque.**

La figura 9 muestra un tubo de choque hecho de plástico que se usa para los ensayos en el NPL. La primera sección mide 0,7 m de longitud y la segunda 2 m.



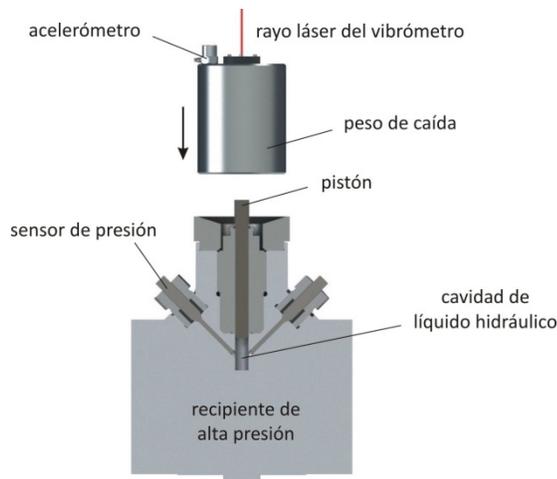
**Fig. 9. Tubo de choque en el NPL.**

Acerca de los tubos de choque se han investigado diferentes aspectos [8, 9], entre ellos la caracterización de los dispositivos, la influencia del material del soporte del sensor bajo calibración, la modelación del choque de gas y del sensor, la medición de la señal de referencia por medio de un vibrómetro láser.

El segundo método para la calibración dinámica de transductores de presión utiliza un impacto por caída de peso para generar choques de presión en los rangos de unos cien megapascales y pocos milisegundos de anchura. Una masa definida se hace caer desde una altura determinada para impactar con el pistón del recipiente de alta presión. La fuerza del impacto es transmitida a una pequeña cavidad interna de líquido hidráulico y ejerce un pulso de presión. Los sensores bajo calibración están conectados con esta cavidad mediante agujeros delgados.

Cada uno de los institutos aplica un procedimiento diferente para la trazabilidad de la medición. Mientras que en el UME se usa el dispositivo sólo para las calibraciones secundarias, los institutos PTB y MIKES han realizado avances para establecer una trazabilidad primaria.

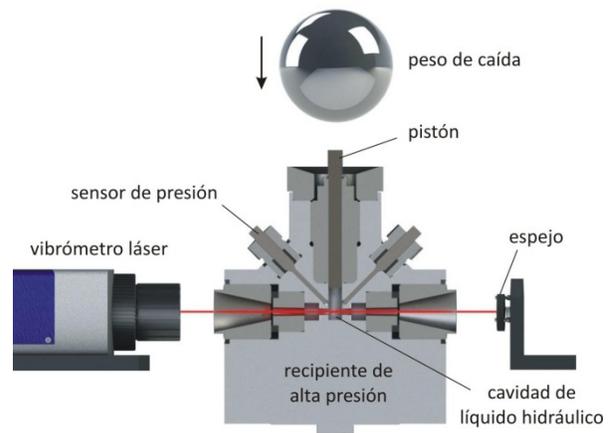
En el MIKES se ha investigado el dispositivo ilustrado en la figura 10, en el que la trazabilidad se obtiene por medio de la medición del movimiento dinámico del pistón usando un acelerómetro o un vibrómetro láser.



**Fig. 10.** Esquema de la calibración con presión dinámica en el MIKES.

El esquema en la figura 11 muestra el dispositivo que se ha desarrollado en el PTB [10]. El rayo de un

vibrómetro láser pasa a través de la cavidad del líquido hidráulico y es retro-reflejado. La presión dinámica afecta instantáneamente la densidad del líquido resultando en un cambio del índice de refracción, lo que implica que el vibrómetro láser detecta una variación de desplazamiento. Por medio de una calibración estática para determinar la relación entre presión e índice de refracción, este procedimiento óptico ofrece un método rápido para medir la presión dinámica con trazabilidad primaria.



**Fig. 11.** Esquema de la calibración con presión dinámica en el PTB.

### 2.3. Torque dinámico (WP 3)

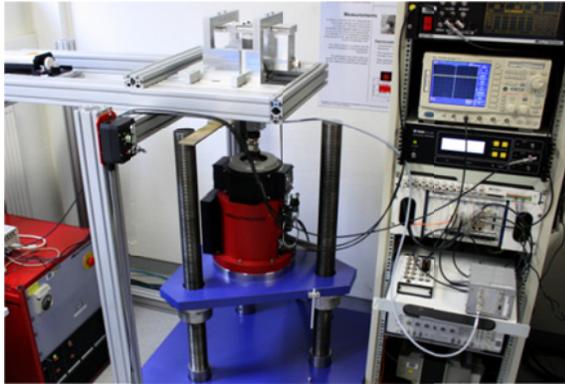
En el tercer paquete de trabajo participaron sólo el ČMI (República Checa) y el PTB. El instituto alemán tuvo la coordinación y elaboró la mayor parte de las actividades.

El trabajo se ha focalizado en la investigación de métodos y procedimientos para la calibración con torque dinámico, esto es, con torque sinusoidal. Por ello el PTB ha desarrollado un dispositivo con un excitador rotatorio para excitar vibraciones hasta 500 Hz y un torque máximo de 20 N·m (figura 12).

La trazabilidad primaria se realiza de la misma forma que se ha explicado anteriormente para la fuerza, aplicando la segunda ley de Newton para rotación, en la cual el torque se define como el producto del momento de inercia y la aceleración angular.

El transductor de torque bajo calibración está acoplado al excitador rotatorio (abajo) y al momento de inercia (arriba) por pinzas de tensión. Las aceleraciones angulares de ambos lados se miden por medio de un vibrómetro láser para rotación y

mediante un sensor de aceleración angular incorporado en el excitador.



**Fig. 12.** Dispositivo para torque dinámico en el PTB.

Similar a los procedimientos en fuerza dinámica, la modelación del dispositivo rotatorio y del transductor de torque está hecho por un correspondiente sistema de masa-resorte-amortiguador en forma rotatoria [11]. Para determinar los parámetros de los distintos componentes mecánicos que están incluidos en este modelo, se han desarrollado tres nuevos aparatos dedicados a la medición del momento de inercia, de la rigidez y la amortiguación rotatoria [12].

**2.4. Caracterización de amplificadores (WP 4)**

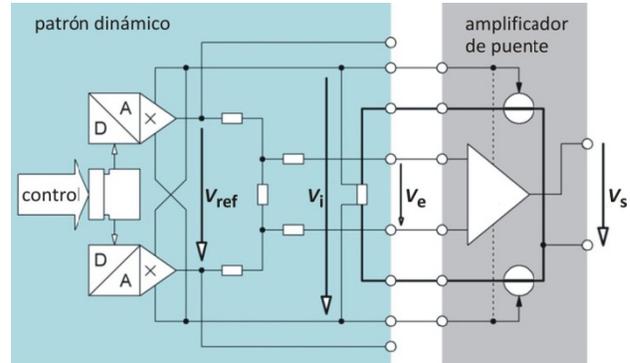
En este paquete de trabajo participaron los institutos PTB (coordinación) y NPL.

En general, es requerido conocer el comportamiento dinámico de los distintos componentes eléctricos de la cadena de medición. Suponiendo un rango mínimo de 10 kHz que se desea para la medición dinámica de las magnitudes mecánicas consideradas, las instrumentaciones típicas pueden presentar una respuesta en frecuencia que no se debe despreciar. Las actividades en este paquete se han concentrado en la caracterización dinámica de los siguientes componentes.

- A. Amplificadores de puente para los sensores resistivos (con galgas extensiométricas)
- B. Amplificadores de carga para los sensores piezoeléctricos.

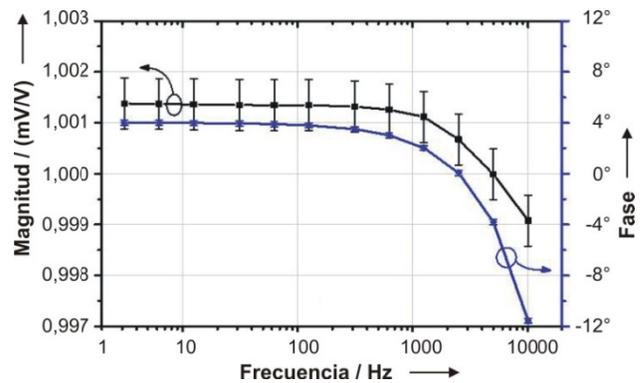
Para la calibración dinámica de los amplificadores de puente, ambos institutos desarrollaron su propio patrón dinámico que es capaz de proporcionar una señal de referencia adecuada.

El principio de funcionamiento del patrón dinámico del PTB está ilustrado en el esquema simplificado de la figura 13. El instrumento provee una medición ratiométrica con respecto de la tensión de alimentación del puente usando dos MDAC (convertidor digital-analógico multiplicador) para generar señales dinámicas arbitrarias desde cero a más de 10 kHz. Información más detallada sobre este patrón se encuentra en [13, 14].



**Fig. 13.** Esquema del patrón dinámico del PTB para la calibración de amplificadores de puente.

El ejemplo de la figura 14 presenta el resultado de una calibración dinámica de un amplificador de puente (Dewetron Bridge B) mostrando su respuesta en frecuencia (magnitud y fase).



**Fig. 14.** Respuesta en frecuencia (magnitud y fase) de un amplificador de puente.

Investigaciones recientes acerca de la calibración de los amplificadores de carga han demostrado que errores significativos pueden ocurrir en altas frecuencias por causa de la diferencia de impedancias del sensor piezoeléctrico bajo calibración y del patrón de carga [15].

**2.5. Matemática y estadística para métodos y modelos (WP 5)**

Cuatro institutos nacionales participaron en este paquete de trabajo interdisciplinario: PTB, NPL, LNE y INRIM (Italia). El paquete fue dirigido por el PTB y el NPL, dependiente de las tareas.

Los trabajos anteriores [16–18] acerca de la calibración de acelerómetros ya prepararon el camino a seguir para el procedimiento propuesto de la calibración dinámica basada en modelos, que se quiere aplicar a las magnitudes mecánicas de este proyecto.

Los trabajos actuales han dado soporte a los cuatro paquetes técnicos WP 1–4 para analizar los datos, modelar los sistemas mecánicos, identificar los parámetros y determinar la incertidumbre de la medición dinámica. Varios estudios con el enfoque matemático han sido elaborados, por ejemplo [11, 19], también tratando los métodos de ajuste, la filtración o la deconvolución de datos [20].

Las figuras 15 y 16 muestran dos ejemplos de la colaboración en el tema fuerzas de choque.

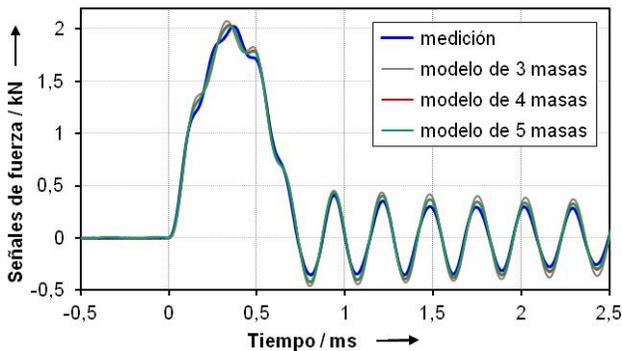


Fig. 15. Comparación de respuestas de choque.

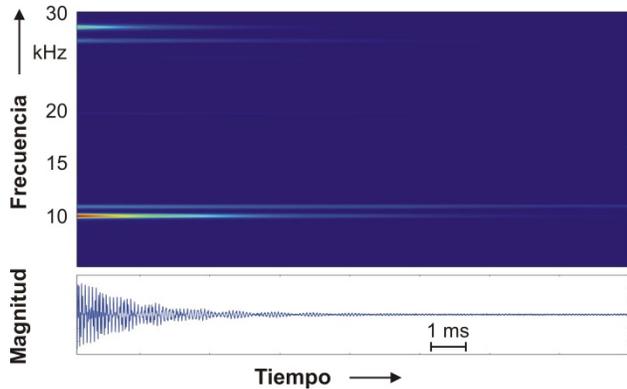


Fig. 16. Espectrograma de vibraciones excitadas.

En el contexto de la identificación de los parámetros del transductor de fuerza, el primer ejemplo compara la señal de fuerza medida con las respuestas calculadas usando tres modelos de diferentes grados de libertad. El segundo ejemplo visualiza un análisis espectral de las vibraciones excitadas mediante un choque para elaborar los modelos adecuados.

**2.6. Impacto (WP 6)**

La disseminación de los resultados elaborados tiene mucha importancia para el EMRP, por ello se abrió un propio paquete de trabajo liderado por el LNE.

Los trabajos se han presentado en conferencias de metrología, en particular las de *IMEKO* y de *Workshop on Analysis of Dynamic Measurements*, revistas científicas, informes, capacitaciones y cursos. Además, la participación en comités y grupos de trabajo, por ejemplo [21], ya ha aportado avances para elaborar futuras normas en la medición dinámica de las magnitudes mecánicas.

La página web del proyecto [22] y los repositorios web del EMRP y de las conferencias ofrecen un acceso libre y gratuito a la mayor parte de los trabajos.

**3. CONCLUSIONES**

Gracias al apoyo del programa EMRP de la Unión Europea, el proyecto de investigación presentado ha logrado grandes avances en la medición dinámica de las tres magnitudes fuerza, presión y torque. Los desarrollos de dispositivos y procedimientos para la calibración dinámica con trazabilidad primaria son requisitos para establecer el fundamento para futuras calibraciones dinámicas. Los trabajos en este proyecto de investigación han dado un gran impulso a la comunidad metroológica Europea para seguir en este camino comenzado, que al fin resultarán en normas y directrices específicas que difundan los procedimientos dinámicos a los usuarios industriales.

**AGRADECIMIENTOS**

El presente trabajo fue apoyado por el programa EMRP de la Unión Europea. El EMRP está financiado por los países de EURAMET participantes en el EMRP conjuntamente con la UE.

## REFERENCIAS

- [1] C. Bartoli et al., "Traceable dynamic measurement of mechanical quantities: objectives and first results of this European project", *Int. Journal of Metrology and Quality Eng.*, vol. 3, pág. 127–135, 2012.
- [2] C. Schlegel, G. Kieckenap, B. Glöckner, A. Buß, R. Kumme, "Traceable periodic force measurement", *Metrologia*, vol. 49, pág. 224–235, 2012.
- [3] N. Medina, J.L. Robles, J. de Vicente, "Realization of sinusoidal forces at CEM", *Proc. of Joint IMEKO International TC3, TC5 and TC22 Conference, Ciudad del Cabo, Sudáfrica, 2014*.
- [4] M. Kobusch, A. Link, A. Buss, T. Bruns, "Comparison of shock and sine force calibration methods", *Proc. of IMEKO TC3 & TC16 & TC22 International Conference, Mérida, México, 2007*.
- [5] M. Kobusch, L. Klaus, T. Bruns, "Model-based analysis of the dynamic behaviour of a 250 kN shock force calibration device", *Proc. of XX IMEKO World Congress, Busan, República de Corea, 2012*.
- [6] M. Kobusch, S. Eichstädt, L. Klaus, T. Bruns, "Investigations for the model-based dynamic calibration of force transducer by using shock forces", *Proc. of Joint IMEKO International TC3, TC5 and TC22 Conference, Ciudad del Cabo, Sudáfrica, 2014*.
- [7] M. Kobusch, S. Eichstädt, L. Klaus, T. Bruns, "Analysis of shock force measurements for the model-based dynamic calibration", *8th Workshop on Analysis of Dyn. Measurements, Turin, Italia, 2014*.
- [8] S. Downes, A. Knott, I. Robinson, "Determination of pressure transducer sensitivity to high frequency vibration", *Proc. of Joint IMEKO International TC3, TC5 and TC22 Conference, Ciudad del Cabo, Sudáfrica, 2014*.
- [9] S. Downes, A. Knott, I. Robinson, "Towards a shock tube method for the dynamic calibration of pressure sensors", *Hopkinson Centenary Conference, Sep. 2014, publicación prevista en Philosophical Transactions A*.
- [10] T. Bruns, M. Kobusch, E. Franke, "Linking dynamic to static pressure by laser interferometry", *Metrologia*, vol. 50, pág. 580–585, 2013.
- [11] L. Klaus, B. Arendacká, M. Kobusch, T. Bruns, "Model parameter identification from measurement data for dynamic torque calibration", *Proc. of Joint IMEKO International TC3, TC5 and TC22 Conference, Ciudad del Cabo, Sudáfrica, 2014*.
- [12] L. Klaus, T. Bruns, M. Kobusch, "Determination of model parameters for a dynamic torque calibration device", *Proc. of XX IMEKO World Congress, Busan, República de Corea, 2012*.
- [13] M. F. Beug, H. Moser, G. Ramm, "Dynamic bridge standard for strain gauge bridge amplifier calibration", *Proc. of the Conference on Precision Electromagnetic Measurements (CPEM)*, pág. 568–569, 2012.
- [14] C. Bartoli et al., "Dynamic calibration of force, torque and pressure sensors", *Proc. of Joint IMEKO International TC3, TC5 and TC22 Conference, Ciudad del Cabo, Sudáfrica, 2014*.
- [15] H. Volkens, T. Bruns, "The influence of source impedance on charge amplifier", *Proc. of XX IMEKO World Congress, Busan, República de Corea, 2012*.
- [16] A. Link, A. Täubner, W. Wabinski, T. Bruns, C. Elster, "Calibration of accelerometers: determination of amplitude and phase response upon shock excitation", *Meas. Sci. Technol.*, vol. 17, pág. 1888–1894, 2006.
- [17] A. Link, A. Täubner, W. Wabinski, T. Bruns, C. Elster, "Modelling accelerometers for transient signals using calibration measurements upon sinusoidal excitation", *Measurement*, vol. 40, pág. 928–935, 2007.
- [18] C. Elster, A. Link, "Uncertainty evaluation for dynamic measurements modelled by a linear time-invariant system", *Metrologia*, vol. 45, pág. 464–473, 2008.
- [19] C. Matthews, F. Pennecchi, S. Eichstaedt, A. Malengo, T. Esward, I. Smith, C. Elster, A. Knott, F. Arrhen, A. Lakka, "Mathematical modelling to support traceable dynamic calibration of pressure sensors", *Metrologia*, vol. 51, pág. 326–338, 2014.
- [20] S. Eichstädt, C. Elster, T.J. Esward, J.P. Hessling, "Deconvolution filters for the analysis of dynamic measurement processes: a tutorial", *Metrologia*, vol. 47, pág. 522–533, 2010.
- [21] T. Eswards, "Current and future challenges in modelling and simulation of measuring systems", *VDI/VDE-GMA FA 1.10 "Grundlagen der Messsysteme"*, Frankfurt / Main, Alemania, 2012, [http://projects.ptb.de/emrp/fileadmin/documents/tsmomq/documents/publications/Esward\\_2012\\_VDI-VDE-Frankfurt.pdf](http://projects.ptb.de/emrp/fileadmin/documents/tsmomq/documents/publications/Esward_2012_VDI-VDE-Frankfurt.pdf).
- [22] <http://projects.ptb.de/emrp/279.html>

## COMPARACIÓN COMPLEMENTARIA EN EL SIM (SIM.M.F-S5) CALIBRACIÓN DE MÁQUINAS DE ENSAYOS A COMPRESIÓN, HASTA 200 kN

Cárdenas Moctezuma, A.<sup>1</sup>; Torres Guzmán, J. C.<sup>1</sup>; Dajer Espeleta, A.<sup>2</sup>; De La Cruz García, L.<sup>3</sup>;  
Tioli Mora, H.<sup>4</sup>; † Granados, L.<sup>4</sup>  
<sup>1</sup>CENAM, México; <sup>2</sup>INM, Colombia; <sup>3</sup>INDECOPI, Perú; <sup>4</sup>LANAMME, Costa Rica  
[acardena@cenam.mx](mailto:acardena@cenam.mx); [jtorres@cenam.mx](mailto:jtorres@cenam.mx); [adajer@inm.gov.co](mailto:adajer@inm.gov.co); [ldelacruz@indecopi.gob.pe](mailto:ldelacruz@indecopi.gob.pe);  
[JOSE.TIOLI@ucr.ac.cr](mailto:JOSE.TIOLI@ucr.ac.cr)

**Resumen:** El desarrollo y reconocimiento de diversos laboratorios nacionales en Centro y Sudamérica, junto con actividades de cooperación técnica entre estos países y el CENAM, han contribuido en generar homogeneidad en experiencia metrológica y conocimientos técnicos en la magnitud de fuerza. En seguimiento a estas actividades, el CENAM, a través de la Dirección de Fuerza y Presión, organizó una comparación en Calibración de Máquinas de ensayo a compresión, con los institutos nacionales de Colombia, Perú y Costa Rica, de tal manera que los resultados permitirán a estos países tener una manera de “ligar” sus resultados de manera complementaria, a las comparaciones clave en las que el CENAM ha participado. En este trabajo se presentan los resultados obtenidos por los laboratorios participantes, así como aspectos técnicos de mejores prácticas de medición que se fueron adquiriendo de manera mutua, en relación a la experiencia aportada por cada representante.

### 1. INTRODUCCIÓN

El desarrollo y reconocimiento de diversos laboratorios nacionales en Centro y Sudamérica, junto con actividades de cooperación técnica entre estos países y el CENAM, han contribuido en generar homogeneidad en experiencia metrológica y conocimientos técnicos en la magnitud de fuerza. En seguimiento a estas actividades, el CENAM, a través de la Dirección de Fuerza y Presión, organizó una comparación en Calibración de Máquinas de ensayo a compresión, con los institutos nacionales de Colombia, Perú y Costa Rica, de tal manera que los resultados permitirán a estos países tener una manera de “ligar” sus resultados de manera complementaria, a las comparaciones clave en las que el CENAM ha participado.

### OBJETIVO

Esta comparación tuvo como objetivo determinar la proximidad de concordancia de los resultados de calibración de una máquina de ensayos entre los laboratorios participantes. El mensurando de la calibración de la máquina de ensayos en este ensayo fue la lectura promedio del instrumento bajo calibración.

### 2. DESARROLLO

La comparación se llevó a cabo durante el mes de junio de 2013, y se realizó una ronda de mediciones. Las calibraciones que realizó el CENAM fueron al inicio, en medio y al final del ensayo, como se muestra en la Figura 1.



*Fig. 1. Diagrama de comparación.*

1	Colombia - Instituto Nacional de Metrología (INM)
2	Costa Rica – Laboratorio Nacional de Materiales y Modelos Estructurales Universidad de Costa Rica (LANAMME UCR)
3	México – Centro Nacional de Metrología (CENAM)
4	Perú – Instituto Nacional de Defensa de la Competencia y de la Protección de la Propiedad Intelectual (INDECOPI)

**Tabla 1.** Laboratorios participantes, en orden alfabético (país).

En el desarrollo de esta comparación, se incorporó un transductor de fuerza HBM, modelo C3H3 de 200 kN clase 00 (acorde a ISO 376 [1]), en el cabezal superior de la máquina de ensayos, en posición invertida, de tal manera que el eje axial de aplicación de fuerza en este transductor, fuera el mismo que el eje de aplicación de fuerza por medio del sistema hidráulico de la máquina. El sistema de indicación de lectura del transductor de referencia fue un amplificador HBM modelo DMP40, en mV/V, y los valores de fuerza en kN se obtuvieron por medio de una ecuación de ajuste del sistema de transferencia (transductor – amplificador).



**Fig. 2.** Máquina de ensayos utilizada para la comparación, con un transductor de fuerza instalado en el cabezal superior de la máquina.

Las calibraciones se realizaron conforme a la norma ISO 7500-1:2004, y los resultados de las mediciones se realizaron acorde a la *Guía para la Expresión de la Estimación de Incertidumbres (GUM), 2008*, del BIPM.

De los resultados de las mediciones obtenidas por cada laboratorio, se estimaron las fuentes de:

- (A) resolución del transductor de referencia,
- (B) repetibilidad del sistema de transferencia,
- (C) incertidumbre del patrón de calibración.

Las siguientes contribuciones no fueron consideradas:

**Temperatura:** Las variaciones de la temperatura fueron menores a 0.4 °C, y todos los transductores utilizados cuentan con sistema de compensación de temperatura interno.

**Interpolación:** No se utilizó interpolación de datos entre las lecturas obtenidas.

**Deriva:** Por la estabilidad del transductor de referencia (menor a 0.006 % de la lectura) no se consideró deriva.

Las ecuaciones recomendadas para la estimación de la incertidumbre fueron:

$$u_{resolucion} = \frac{a}{2\sqrt{3}} \tag{1}$$

$$u_{repetibilidad} = \frac{100}{\bar{F}} \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_1^n (F - \bar{F})^2} \tag{2}$$

$$u_{patrón} = \frac{U_{trans}}{k} \tag{3}$$

### 3. RESULTADOS

La participación de cada laboratorio incluyó diferentes situaciones de medición:

INM – Colombia realizó dos calibraciones completas, en la primera calibración, utilizó la información de trazabilidad de sus propios patrones de referencia de fuerza. Para la segunda calibración, utilizó la información de trazabilidad de los patrones primarios de fuerza del PTB – Alemania.

INDECOPI – Perú realizó una sola calibración.

LANAMME – Costa Rica realizó dos calibraciones. En ambas calibraciones utilizó un mismo transductor de fuerza con trazabilidad a los patrones primarios del PTB – Alemania. La diferencia entre las dos calibraciones, es que fueron realizadas por diferente metrólogo.

	2012-09-28	2012-09-28	2012-09-28	2012-09-28	2012-10-01	2012-10-23	2012-10-25	2012-10-26
	CENAM	INM Colombia	INM Col PTB	INDECOPI	CENAM	LANAMME Hum	LANAMME Luis	CENAM
Lectura promedio								
kN	kN	kN	kN	kN	kN	kN	kN	kN
50	49.993	49.993	49.996	49.936	49.993	50.022	50.028	49.993
75	74.983	75.000	75.001	74.934	74.991	75.032	75.029	74.999
100	99.986	100.005	100.002	99.918	99.992	100.036	100.060	99.998
150	149.989	150.009	150.001	149.930	149.997	150.060	150.071	150.005
200	199.994	200.020	200.013	199.937	200.005	200.073	200.088	200.017
Incertidumbres Expandidas								
kN	% lect	% lect	% lect	% lect	% lect	% lect	% lect	% lect
50	±0.042 4	±0.042 7	±0.030 9	±0.125 3	±0.059 7	±0.126 4	±0.123 2	±0.053 2
75	±0.052 1	±0.042 8	±0.031 0	±0.122 2	±0.053 2	±0.123 8	±0.122 3	±0.055 2
100	±0.034 5	±0.042 6	±0.030 8	±0.072 1	±0.043 0	±0.104 1	±0.102 7	±0.040 5
150	±0.027 8	±0.042 4	±0.030 5	±0.058 4	±0.028 9	±0.074 6	±0.071 8	±0.029 7
200	±0.025 3	±0.042 3	±0.030 4	±0.052 8	±0.023 1	±0.055 8	±0.052 9	±0.025 5
error relativo (q)								
kN	% lect	% lect	% lect	% lect	% lect	% lect	% lect	% lect
50	-0.014 1	-0.014 6	-0.008 9	-0.128 9	-0.014 0	0.044 1	0.055 3	-0.014 0
75	-0.022 4	0.000 7	0.001 7	-0.088 0	-0.011 8	0.042 6	0.039 3	-0.001 1
100	-0.013 8	0.004 8	0.002 4	-0.082 1	-0.007 9	0.036 1	0.060 0	-0.001 9
150	-0.007 5	0.006 2	0.000 9	-0.046 7	-0.002 0	0.039 8	0.047 1	0.003 5
200	-0.003 0	0.009 8	0.006 5	-0.031 6	0.002 7	0.036 4	0.043 9	0.008 5

Tabla 2. Resultados obtenidos por los laboratorios participantes

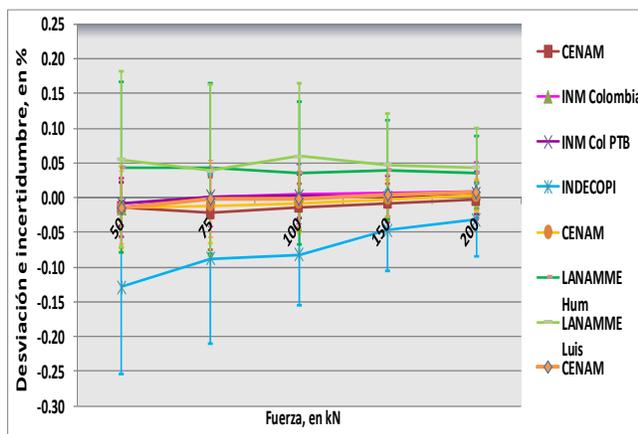


Figura 3. Resultados obtenidos por los laboratorios participantes.

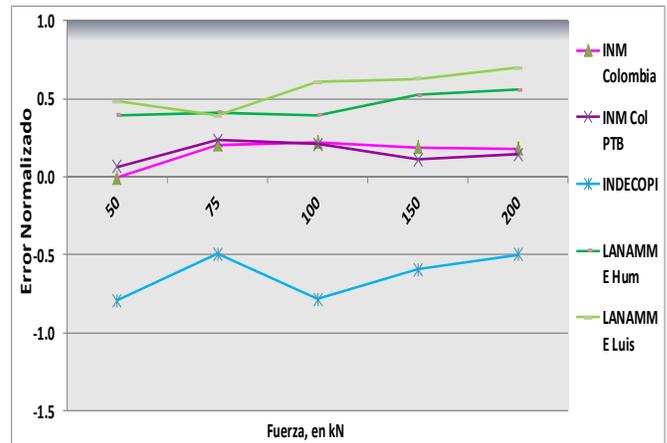


Figura 4. Error Normalizado, respecto a las calibraciones del CENAM.

#### 4. PUNTOS DE DISCUSION

En la figura 3, se pueden observar que los resultados reportados por LANAMME – Costa Rica, con el mismo transductor, pero diferente metrólogo, son muy similares entre ellos en desviación relativa e incertidumbres estimadas.

La misma figura 3 muestra homogeneidad en los resultados de calibración realizados por INM – Colombia, con el mismo transductor y mismo metrólogo, pero diferente información de trazabilidad. También, de las dos calibraciones realizadas por INM – Colombia se puede determinar que entre la calibración trazable a sus patrones de referencia, y la calibración con trazabilidad a los patrones primarios del PTB – Alemania, hay una diferencia menor a  $6 \times 10^{-5}$  en el error reportado y en la incertidumbre expandida de las mediciones, la diferencia es menor a  $1.2 \times 10^{-4}$ .

La figura 4 muestra el error normalizado resultante de la participación de los Laboratorios Nacionales con respecto a los valores de referencia provistos por el CENAM – México. Podemos observar que los laboratorios que tienen trazabilidad directa a patrones primarios de fuerza, (máquinas de masas suspendidas), tienen valores de error normalizados pequeños, y por lo tanto, desviaciones pequeñas también.

## 5. CONCLUSIONES

Los resultados de la comparación proveen consistencia de resultados entre los laboratorios participantes con los valores de referencia que el CENAM determinó. Un valor adicional a los resultados de la comparación, se obtuvieron ideas y experiencia con los que pueden mejorar sus procedimientos de calibración e implementarlos en futuros ejercicios de comparación.

## 6. REFERENCIAS

- [1] ISO 376, "Calibration of force-proving instruments used for the verification of uniaxial testing machines", 2004.
- [2] ISO 7500-1, "Verification of static uniaxial testing machines, Part 1, Tension / Compression Testing machines – Verification and calibration of the Force Measuring System", 2004.
- [3] Guide to the expression of uncertainty in measurement, 2008.
- [4] Torres-Guzman J. C., Ramírez D., Armitlal S., Determinación de la incertidumbre en la calibración de máquinas de ensayos de tracción y/o compresión en México. IV congreso internacional y XVI nacional de metrología y normalización. Guadalajara, Mexico, October 2000.

## ERROR IMAGINARIO

Carlos Antonio Rivera Orozco, María del Rosario Rodríguez Báez  
 Bufete de ingenieros industriales, S.C.  
 Francisco Pimentel 4104 B; colonia Las granjas; C.P. 31100; Chihuahua, Chih. México  
 614- 419 3700; [carlos@bii.mx](mailto:carlos@bii.mx); [rosario@bii.mx](mailto:rosario@bii.mx)

**Resumen:** El error aleatorio es contra intuitivo porque su representación lineal muestra de forma simultánea los signos positivo y negativo para la misma referencia. La literatura típica en los campos de la estadística y de la metrología ofrece pocos apoyos gráficos para comprender este fenómeno. Este trabajo expone el proceso para calcular el error aleatorio por medio de la desviación estándar, analiza las características de los errores en el plano cartesiano y concluye que el error aleatorio es imaginario. Como resultado se proponen las definiciones de error real y error imaginario.

### 1. INTRODUCCIÓN

El error aleatorio tiene su expresión más conocida en la desviación estándar (o típica)<sup>1</sup>; las propiedades matemáticas del concepto se describen con mayor o menor detalle en literatura de los campos de la estadística y la metrología.

Es común encontrar definiciones en prosa con la expresión algebraica que le corresponde, en algunas ocasiones se acompañan con un gráfico lineal.

En raras ocasiones se explica la razón para transformar los cálculos lineales de la desviación estándar como una suma de cuadrados y en menos ocasiones se ofrecen gráficos que soporten su comprensión.

Por lo anterior, el apartado dos explica los conceptos básicos por cuatro medios: prosa, álgebra, números y gráficos<sup>2</sup>; el énfasis está orientado para vincular conceptos de metrología con estadística.

Durante la explicación se analiza el error aleatorio en el plano cartesiano y presenta los argumentos que permiten concluir que los cuadrantes II y IV son simultáneos, que los valores que se registran en esas áreas son imaginarios y que la desviación estándar pertenece a estos cuadrantes.

El apartado tres propone dos definiciones de error como resultado de este trabajo.

<sup>1</sup> Si bien los conceptos desviación estándar y desviación típica se refieren a lo mismo, en este trabajo se utiliza el primero.

<sup>2</sup> Esta idea se toma del prefacio del libro "Cálculo. Trascendentes tempranas", por James Stewart [1].

Este trabajo tiene su origen en dos preguntas que se plantearon en «Incertidumbre a cuadros»: "¿qué ocurre gráficamente con las áreas que obtienen signo negativo? ¿Cómo interactúan los cuadrantes 2º, 3º y 4º del plano cartesiano?" [2] Igual que en el trabajo anterior, la intención es ofrecer un apoyo didáctico para el análisis del error aleatorio.

### 2. CONCEPTOS BÁSICOS

El error aleatorio es un concepto que se construye con los conceptos y cálculos que se describen en los subapartados que siguen.

#### 2.1. Error de medida

En el campo de las matemáticas el error es la "diferencia entre el valor medido o calculado y el real" [3] en la metrología es la "diferencia entre el valor medido de una magnitud y un valor de referencia" [4]; ambas definiciones son coherentes.

Considerando lo anterior, el error ( $e$ ) siempre hace referencia a una operación aritmética, la resta, donde un valor de referencia ( $vr$ ) se sustrae de un valor observado ( $vo$ ), su expresión algebraica es

$$e = vo - vr \quad (1)$$

donde el residuo puede adquirir uno de tres valores:

$$\text{Si } vo < vr \rightarrow e < 0 \quad (1.1)$$

$$\text{Si } vo = vr \rightarrow e = 0 \quad (1.2)$$

$$\text{Si } vo > vr \rightarrow e > 0 \quad (1.3)$$

Para el caso (1.1) el residuo tiene valor negativo,  $-e$ , esto significa que el valor observado está por debajo del valor de referencia.

Para el caso (1.2) el residuo tiene valor cero,  $e = 0$ , esto significa que el valor observado es idéntico al valor de referencia, no hay error.

Para el caso (1.3) el residuo tiene valor positivo,  $+e$ , esto significa que el valor observado está por arriba del valor de referencia.

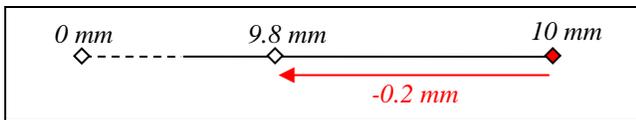
De los casos anteriores se concluye que los signos del error de medida son mutuamente excluyentes: es positivo o es negativo.

El error de medida se interpreta con dos elementos que lo forman: primero el signo que informa sobre la ubicación del valor observado con respecto al valor de referencia, segundo el valor numérico que cuantifica la diferencia entre los valores.

Como ejemplo, considere un patrón de trabajo con valor de 10 mm, el instrumento de medida presenta 9.8 mm, el error de medida  $e$  se calcula como sigue

$$\begin{aligned} e &= 9.8 \text{ mm} - 10 \text{ mm} \\ e &= -0.2 \text{ mm} \end{aligned} \quad (2)$$

La **figura 1** muestra su representación gráfica



**Fig. 1** Sentido y cuantificación del error de medida.

### 2.2. Media aritmética

En el campo de la estadística, la media aritmética, en lo sucesivo la media, es el valor esperado de un conjunto de datos, su cálculo representa una medida de tendencia central. Este concepto no se define para el campo de la metrología. La ecuación (3) presenta su forma de cálculo.

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (3)$$

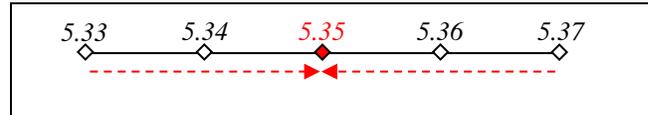
Es importante observar que, a diferencia del concepto del error, el cálculo de la media no requiere de valores externos al proceso, la media se puede calcular sin necesidad de una referencia.

Como ejemplo, considere que se realizan, con el mismo instrumento, en la misma pieza, cuatro mediciones de longitud en la misma posición cuyos resultados son: 5.33 mm; 5.34 mm; 5.36 mm y 5.37 mm;

al sustituir los valores en la ecuación (3) se produce el resultado que se muestra a continuación

$$\begin{aligned} \bar{x} &= ((5.33 + 5.34 + 5.36 + 5.37) \text{ mm}) / 4 \\ \bar{x} &= 5.35 \text{ mm} \end{aligned} \quad (4)$$

con la representación gráfica de la **figura 2**



**Fig. 2** La media en el conjunto de 4 datos.

Como se observa en el ejemplo, la media es el valor en el centro del conjunto, se puede decir que 5.35 mm es un valor adecuado para representar ese conjunto de datos.

### 2.3. Error aleatorio de medida

En el campo de la metrología el error aleatorio es el “componente del error de medida que, en condiciones repetidas, varía de manera impredecible”, la nota 1 del VIM para este concepto señala “el valor de referencia para un error aleatorio es la media que se obtendría de un número infinito de mediciones repetidas del mismo mensurando” [5]. El concepto estadístico más cercano a lo anterior es la desviación estándar.

### 2.4. Desviación estándar

En el campo de la estadística la desviación estándar se define como la raíz cuadrada de la varianza que a su vez representa el promedio del cuadrado de la distancia de cada punto con respecto de la media.

En el campo de la metrología el concepto se define con mayor precisión según su uso, por ejemplo, la GUM<sup>3</sup> la define como la “desviación estándar experimental” [6], la norma ISO 5725-1 presenta las definiciones “desviación estándar de repetibilidad” y “desviación estándar de reproducibilidad” [7], según las condiciones experimentales en las que se obtienen los datos.

La desviación estándar se calcula de dos formas, según las características del conjunto de datos: al calcular el total de los datos posibles se obtiene una desviación estándar poblacional; al calcular un

<sup>3</sup> Guide to the expression of uncertainty of measurements.

subconjunto del total de los datos posibles se obtiene una desviación estándar muestral.

La ecuación (5) presenta el cálculo de la desviación estándar poblacional, la ecuación (6) presenta el cálculo de la desviación estándar muestral.

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X_i - \mu)^2}{N}} \tag{5}$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \tag{6}$$

Las diferencias de forma entre las ecuaciones se observa en los símbolos utilizados. La convención en el campo de la estadística es representar la media poblacional con la letra mi,  $\mu$  del alfabeto griego [8]; la desviación estándar poblacional con la letra sigma,  $\sigma$  del alfabeto griego y la desviación estándar muestral con la letra  $s$ . Las letras  $X$  y  $N$  de la ecuación (5) representan la totalidad de los datos posibles a diferencia de la ecuación (6) que corresponde a datos muestra.

La diferencia de cálculo entre las ecuaciones se observa en el denominador del segundo miembro. Cuando se calcula la desviación estándar muestral la división es entre  $n-1$ , un número más pequeño que el que el total de datos  $n$ , con el fin de corregir el sesgo que se produce al utilizar sólo una porción de los datos posibles. Esto se conoce como la corrección de Bessel [9]. La relación entre las desviaciones estándar se muestra a continuación

$$s > \sigma \tag{7}$$

La cantidad de datos posibles de una medición es infinito, luego entonces, sin importar el número de datos que se generen, siempre se trabaja con una muestra de los valores de medida. Lo anterior explica de forma razonable porque la convención en metrología es utilizar la desviación estándar muestral  $s$ .

Al analizar la ecuación (6) se observa la interacción del error y la media. El primer concepto se representa con la ecuación (1) de tal forma que al sustituir  $v_0$  por  $x_i$  y  $v_r$  por  $\bar{x}$  se obtiene la ecuación (8)

$$e_i = x_i - \bar{x} \tag{8}$$

al sustituir (8) en (6) se obtiene la ecuación (9)

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n e_i^2}{n-1}} \tag{9}$$

El concepto de la media se observa en la ecuación (9), dentro de la raíz cuadrada, donde se aprecia la división de la suma de  $n$  errores que se divide entre  $n-1$  errores. Esta expresión se conoce como el promedio del cuadrado de los errores.

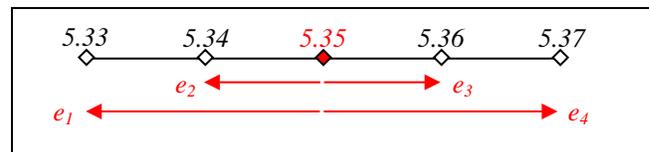
Como ejemplo, se calcula la desviación estándar para los valores de la **figura 2**. La **tabla 1** presenta los resultados de los errores por punto de medida.

$i$	$x$	$\bar{x}$	$e$	$e^2$
1	5.33	5.35	-0.02	0.000 4
2	5.34	5.35	-0.01	0.000 1
3	5.36	5.35	0.01	0.000 1
4	5.37	5.35	0.02	0.000 4

**Tabla 1.** Errores por punto de medida.

Según se observa, para calcular la desviación estándar en un grupo de cuatro datos se obtienen cuatro errores de medida, en el entendido que el valor de referencia es la media.

Considerando que el objetivo es generar un valor que represente al conjunto de errores, lo razonable es calcular la media de los errores, pero esto genera un problema porque la adición de los errores en la columna  $e$  es cero. Este fenómeno es natural porque al estar la referencia en el centro de los datos, al sumar los errores, estos se compensan. La **figura 3** muestra su representación gráfica



**Fig. 3** Errores en el cálculo de la desviación estándar en un conjunto de cuatro datos.

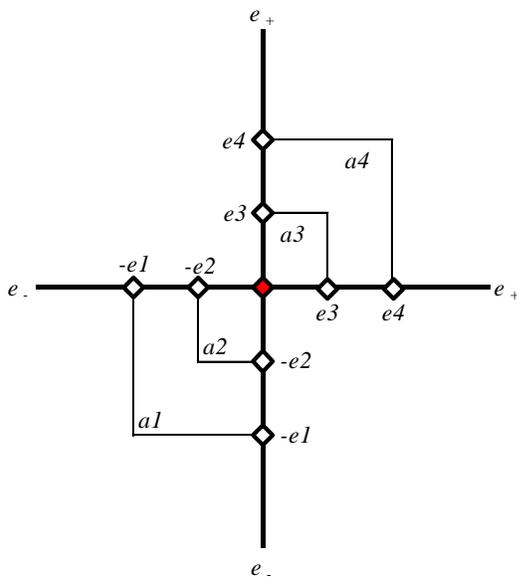
De lo anterior se concluye que la suma de los errores con respecto a la media, expresados como segmentos de recta, es cero. Algebraicamente se tiene la identidad (10)

$$\sum_{i=1}^n e_i \equiv 0 \tag{10}$$

Para evitar la compensación lineal de los errores, estos se transforman a una expresión cuadrática, la ecuación (10) cambia a la identidad (11) como la suma es en términos de áreas, lo razonable es trasladar la representación de los errores a un gráfico de dos dimensiones.

$$\sum_{i=1}^n e_i^2 \geq 0 \tag{11}$$

Las **figuras 4a y 4b** presentan los errores de la **tabla 1** en el plano cartesiano.

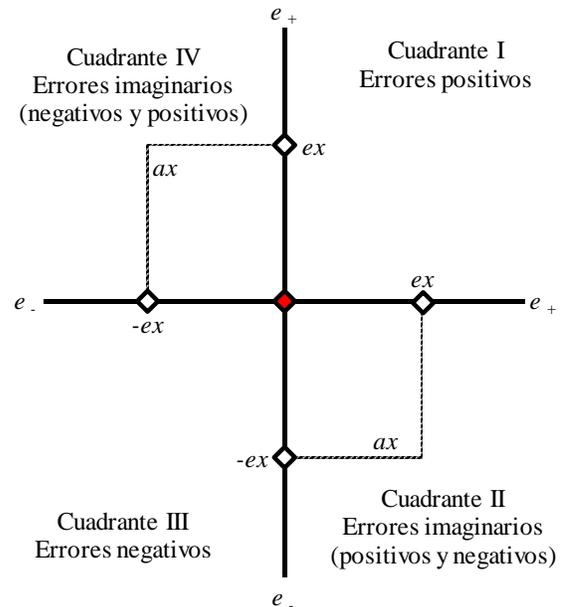


**Fig. 4a** Plano cartesiano con el origen en la media.

La **figura 4a** muestra el origen trasladado a la media de 5.35 mm, que es el valor de referencia representado por el rombo rojo. Los rombos blancos representan los errores calculados en la **tabla 1**, proyectados de forma simultánea en las abscisas y las ordenadas. Esta es la representación gráfica de los errores elevados al cuadrado.

El cuadrante I presenta los errores positivos, el cuadrante III presenta los errores negativos, el área que corresponde al error cuadrado se representa con la letra *a*. Las áreas en los cuadrantes I o III aportan información sobre su ubicación con respecto a la media, por ejemplo, el área *a2* ubicada en el cuadrante III corresponde al error negativo observado en la medición de 5.34 mm. La **figura 4b** presenta los errores de cada cuadrante.

Los cuadrantes II y IV corresponden a errores imaginarios porque cualquier valor registrado en ese espacio implica que el error tiene dos signos diferentes de forma simultánea y como ya se indicó en el subapartado 2.1, esto no es coherente en la expresión lineal. Por ejemplo, el área *ax* en el cuadrante II significa que el valor observado *x* es mayor y menor que la media al mismo tiempo, el registro tiene una representación simultánea en el cuadrante IV que permite registrar un valor menor y mayor con respecto a la media.



**Fig. 4b** Errores en el plano cartesiano.

El gráfico de los errores en el plano cartesiano con el origen en la referencia permite concluir (1) que los errores positivos se expresan como áreas en el cuadrante I, (2) que los errores negativos se expresan como áreas en el cuadrante III, (3) que los cuadrantes II y IV presentan errores imaginarios ya que no es posible observar en una medición un error cuyo sentido sea positivo y negativo al mismo tiempo.

Regresando al cálculo de la desviación estándar, se tiene entonces que los errores expresados como áreas, presentan la propiedad señalada en la ecuación (11), la suma de áreas corresponde al numerador en la ecuación (9) de tal forma que el cociente dentro de la raíz cuadrada es un área promedio que representa a los errores con respecto a la media.

El área promedio en la **figura 4a** es 0.000 25 mm<sup>2</sup>, esto es cuando *n* = 4, el valor corresponde a  $\sigma^2$ . El

área promedio no sesgada es  $0.000\ 33\ \text{mm}^2$ , esto es considerando  $n-1 = 3$ , el valor corresponde a  $s^2$ .

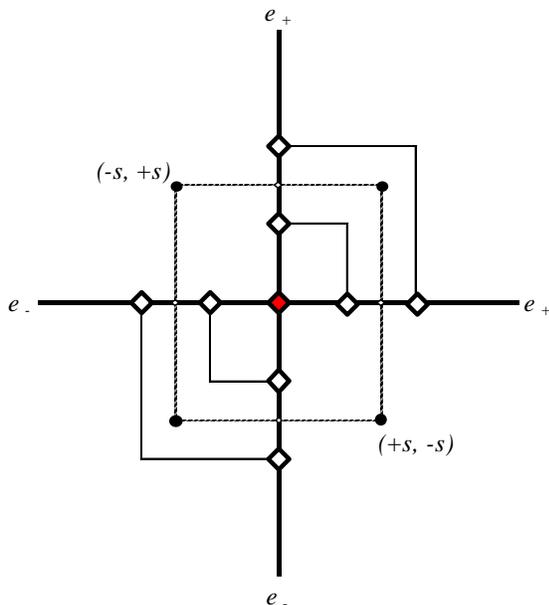
El párrafo anterior presenta los resultados de las varianzas poblacional y muestral. Para expresar el resultado de la desviación estándar es necesario transformar los resultados a segmentos de líneas, calculando la raíz cuadrada de la varianza.

La transformación de un valor de dos dimensiones a un valor de una dimensión produce dos resultados, el primero es un valor  $x$  con signo positivo, el segundo es el mismo valor  $x$  con signo negativo; es decir que al transformar el valor cuadrático a lineal se obtiene un resultado asociado a los signos positivo y negativo de forma simultánea.

Lo anterior es posible por dos razones, la primera, la desviación estándar produce su propia referencia que está en el centro del conjunto de datos, por lo tanto el promedio lineal de los errores tiene ambos sentidos; la segunda, la desviación estándar es un estimador de la dispersión del conjunto de datos, por lo tanto no está obligado a pertenecer al conjunto de los errores reales.

Una vez considerado lo anterior, la desviación estándar muestral de los datos en la **figura 3** es  $0.0182\ \text{mm}$

La **figura 5a** presenta las áreas imaginarias de la desviación estándar en los cuadrantes II y IV del plano cartesiano.

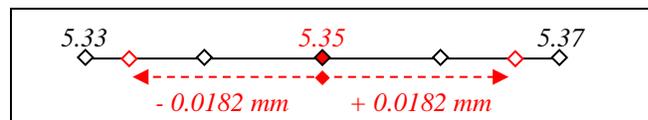


**Fig. 5a** Proyección de la desviación estándar.

Las coordenadas  $(+s, -s)$  y  $(-s, +s)$  presentan el orden de los signos para el valor  $s$ . Las áreas imaginarias que se proyectan en los cuadrantes I y III muestran el área promedio en los campos de los errores reales.

Considerando lo expuesto, se puede concluir (1) que el área promedio de los errores es un área imaginaria, (2) que al considerar los cuadrantes II y IV como simultáneos, el área imaginaria total es dos veces el producto del área imaginaria; (3) que las áreas imaginarias conservan propiedades aditivas, (4) que las áreas imaginarias pueden interactuar con las áreas reales al proyectarse sus valores en los cuadrantes I y III.

La **figura 5b** presenta los segmentos de recta que le corresponden a la desviación estándar en un gráfico lineal donde se puede observar que a partir de la referencia se presentan el sentido y la cuantificación de dos errores de medida de forma simultánea.



**Fig. 5b** Desviación estándar en el gráfico lineal.

La representación de la **figura 5b** muestra los valores ordenados en la forma  $(-s, +s)$ , en sentido estricto, esta es la representación lineal que le corresponde al cuadrante IV de la **figura 5a**.

### 3. RESULTADOS

El error es un tema de interés especial en la metrología, esto se observa en los recursos dedicados para definirlo, clasificarlo y ejemplificarlo en el VIM y la GUM <sup>4</sup>. Lo anterior se justifica por los niveles de abstracción requeridos para tratar los conceptos relacionados con el tema (como valor verdadero, valor realista e incertidumbre) y los conceptos derivados (como errores sistemático y aleatorio).

Considerando lo anterior, es razonable pensar que el aparato de conceptos está maduro y es funcional,

<sup>4</sup> Como ejemplos se pueden revisar el sexto párrafo del apartado 0.1 y las seis definiciones que empiezan con el vocablo "error" en el VIM (ver referencia [4]), por otra parte el subapartado 3.2, el primer párrafo del anexo D, el subanexo D.4 y el anexo E en la GUM (ver referencia [6]).

sin embargo aún existe espacio para exponer las propiedades de los errores que se describen en el apartado dos de este trabajo. Por lo anterior se proponen dos definiciones nuevas.

### 3.1. error real

Error cuya expresión cuadrática en un plano cartesiano, con el origen trasladado al valor de referencia, se observa en el cuadrante I o en el cuadrante III.

Nota 1. En un gráfico lineal, el error real tiene sólo un valor y sentido con respecto a su referencia.

Nota 2. Son errores reales: error de medida, error sistemático, sesgo y veracidad.

### 3.2. error imaginario

Error cuya expresión cuadrática en un plano cartesiano, con el origen trasladado al valor de referencia, se observa de forma simultánea en los cuadrantes II y IV.

Nota 1. En un gráfico lineal, el error imaginario tiene dos valores y dos sentidos con respecto a su referencia.

Nota 2. Son errores imaginarios: error aleatorio, repetibilidad, reproducibilidad, precisión, precisión intermedia e incertidumbre de medida.

## 4. DISCUSIÓN

No se deben confundir los conceptos error imaginario y número imaginario. El primero se define en función del espacio que ocupa en un plano cartesiano; el segundo cuenta con una definición formal en el campo de las matemáticas.

En la práctica se observa la separación en el tratamiento de datos por tipo de errores, por ejemplo, la ley de la propagación de las incertidumbres está basada en las propiedades aditivas (de las áreas) de los errores imaginarios; por otra parte, los ajustes de los instrumentos de medida se basan en el estudio de los errores reales.

La GUM “da por sentado que todas las componentes de incertidumbre son de la misma naturaleza y son tratadas idénticamente” [10], bajo este punto de vista se justifica que los efectos sistemáticos y aleatorios sean tratados de la misma forma (ver anexo E.3 de la referencia [6]).

Si, para el caso anterior, se sustituyen los conceptos de efectos sistemático y aleatorio por errores real e imaginario, el punto de vista de la GUM ganaría en claridad al evidenciar la forma en que interactúan los errores en el plano cartesiano, según se muestra en la **figura 5a**.

Por último, el análisis de los errores reales e imaginarios por el método gráfico que se propone aporta elementos didácticos para comprender el concepto del error aleatorio.

## 5. CONCLUSIONES

Este trabajo ofrece una explicación coherente sobre los errores real e imaginario; también ofrece herramientas gráficas con potencial didáctico para la diseminación de los conceptos relacionados con el error aleatorio; por último se ofrecen dos definiciones formales que se pueden incluir como parte del vocabulario de metrología.

## REFERENCIAS

- [1] J. Stewart “Cálculo. Trascendentes tempranas” Cuarta Edición: Colombia, Thomson Learning, p. ix, 2002.
- [2] C. Rivera y R. Rodríguez, “Incertidumbre a cuadros”, en Simposio Metrología 2012, Centro Nacional de Metrología, p. 553, 2012.
- [3] Real Academia Española, “error”, <http://lema.rae.es/drae/?val=error>, 2014-04-10.
- [4] CENAM Traducción al español del VIM-3<sup>a</sup>. Marzo 2009, “Vocabulario Internacional de Metrología – Conceptos fundamentales y generales, y términos asociados (VIM)”, Centro Nacional de Metrología, p. 30, 2009.
- [5] *ibídem.*, p. 31.
- [6] Norma Mexicana NMX-CH-140-IMNC-2002, “Guía para la expresión de incertidumbre en las mediciones”, Instituto Mexicano de Normalización y Certificación, p. 13.
- [7] Norma Mexicana NMX-CH-5725-1-IMNC-2006, “Exactitud (veracidad y precisión) de resultados y métodos de medición – Parte 1: Principios Generales y definiciones”, Instituto Mexicano de Normalización y Certificación, pp. 4-5.
- [8] Real Academia Española, “mi”, <http://lema.rae.es/drae/>, 2014-04-13.
- [9] J. b. Kennedy y A.M. Neville, “Estadística para ciencias e ingeniería” Segunda edición: México, Harla, pp. 35-36, 1982.
- [10] NMX-CH-140-IMNC-2002, *Op.cit.*, pp. 67.

## RAZONES METROLÓGICAS

Carlos Antonio Rivera Orozco, María del Rosario Rodríguez Báez  
 Bufete de ingenieros industriales, S.C.  
 Francisco Pimentel 4104 B; colonia Las granjas; C.P. 31100; Chihuahua, Chih. México  
 614- 419 3700; [carlos@bii.mx](mailto:carlos@bii.mx); [rosario@bii.mx](mailto:rosario@bii.mx)

**Resumen:** Las razones financieras son un conjunto de coeficientes conocidos, diseminados y utilizados con el objetivo de analizar la información calculando los cocientes de dos o más datos. Con la idea anterior se presentan tres propuestas para la metrología: primero, crear el grupo de razones metrológicas que permita su diseminación entre la comunidad de metrólogos; segundo, utilizar el índice tau para analizar la trazabilidad de medida; tercera, utilizar el coeficiente eta de confirmación metrológica que relaciona los errores instrumentales observados en la calibración con los errores máximos tolerados para el instrumento.

### 1. INTRODUCCIÓN

El concepto “razones financieras” está ampliamente diseminado entre los técnicos del área de negocios, algunos autores las agrupan por enfoque de análisis, por ejemplo, G. Baca Urbina propone “cuatro tipos básicos de razones financieras: razones de liquidez, tasas de apalancamiento, tasas de actividad y tasas de rentabilidad” [1].

Lo típico es que las razones financieras se estudien en cursos de administración de empresas, contabilidad administrativa o evaluación de proyectos de inversión, ésto promueve la diseminación de los coeficientes de análisis y facilita la comunicación entre técnicos de diferentes áreas de la organización.

En el campo de la metrología existen coeficientes para analizar las mediciones, como la diferencia porcentual  $D\%$ , el valor  $z$  score o el número  $E_n$  [2]; también existe espacio para proponer otros nuevos como el índice tau de trazabilidad  $\tau$  y el coeficiente de confirmación metrológica  $\eta$ , que se presentan en este trabajo.

A diferencia del campo financiero, las razones metrológicas no existen como concepto, los coeficientes están dispersos entre la literatura de incertidumbre, de validación de métodos o de ensayos de aptitud.

Este trabajo propone la definición de las razones metrológicas y presenta dos coeficientes nuevos: el índice tau de trazabilidad y el coeficiente eta de confirmación metrológica.

Las razones metrológicas se agrupan según el enfoque de análisis, en la exposición se incluyen,

como ejemplo, algunos coeficientes mencionados en la literatura.

El índice tau y el coeficiente eta se definen según el enfoque de análisis, para estos casos se incluyen ejemplos de aplicación.

Por último, es oportuno mencionar que al citar ecuaciones, las variables se definen en términos más generales que los indicados en las referencias.

### 2. RAZONES METROLÓGICAS

Tienen como objetivo analizar el desempeño de los sistemas de medida sin importar la magnitud.

Se calculan con resultados observados en un punto de control, en un instrumento, en un momento dado.

Los datos se obtienen de tablas CMC<sup>1</sup>, certificados de calibración, pruebas de precisión o referencias con los errores máximos tolerados.

Existen tres tipos básicos de razones metrológicas: razones adimensionales, razones de desempeño y razones de capacidad. La información que producen puede ser de interés para los niveles directivos, ejecutivos y operativos de la organización.

#### 2.1. Razones adimensionales

Transforman los resultados de medida al calcular, primero, el valor relativo de un resultado metrológico con respecto a su referencia (esto los transforma en la dimensión uno [3]), segundo, por lo general el valor relativo se expresa en porcentaje al multiplicarlo por cien.

<sup>1</sup> Capacidad de Medición y Calibración.

Estas razones contextualizan un resultado metrológico con respecto a su referencia. En este grupo se pueden mencionar:

a) Diferencia porcentual. Se calcula como sigue

$$D_{\%} = \frac{x-X}{X} \times 100 \quad (1)$$

donde  $x$  es el valor observado,  $X$  es el valor de referencia [2].

b) Coeficiente de variación. Se calcula como sigue

$$CV_{\%} = \frac{s}{x} \times 100 \quad (2)$$

donde  $x$  es el valor observado expresado por la media de un conjunto de valores,  $s$  es la desviación estándar que corresponde a  $x$ .

c) Incertidumbre relativa. Se calcula como sigue

$$U_{\%} = \frac{U}{x} \times 100 \quad (3)$$

donde  $U$  es la incertidumbre expandida de la medición,  $x$  es el valor observado expresado por la media de un conjunto de valores.

### 2.2. Razones de desempeño

Calculan el sesgo del sistema de medida con respecto a un valor de referencia, este indicador permite conocer la consistencia de los resultados de medida. Entre éstas se pueden mencionar:

a) Prueba de sesgo. Se calcula con el número  $E_n$  cómo sigue

$$E_n = \frac{x-X}{\sqrt{U_{obs}^2 + U_{ref}^2}} \quad (4)$$

donde  $x$  es el valor observado;  $X$  es el valor de referencia;  $U_{obs}$  es la incertidumbre expandida de  $x$  y  $U_{ref}$  es la incertidumbre expandida de  $X$  [4].

Este coeficiente indica cuántas veces cabe el error de medida en el intervalo de la incertidumbre de la desviación.

Cuando el valor del numerador excede el valor del denominador, se dictamina que la medición es inconsistente. En los términos de la referencia [5],

este resultado puede llamarse medición sesgada, o medición con sesgo significativo.

b) Prueba z score. Se calcula como sigue

$$z = \frac{x-X}{\hat{\sigma}} \quad (5)$$

donde  $x$  es el valor observado,  $X$  es el valor de referencia y  $\hat{\sigma}$  es el valor estimado de la desviación estándar para la evaluación de la aptitud, éste último puede ser sustituido por  $s$  cuando se obtiene una desviación estándar de un número determinado de resultados [6].

Este coeficiente indica a cuántas desviaciones estándar de distancia se encuentra el valor observado con respecto al valor de referencia.

Esta prueba tiene variantes que se explican con mayor amplitud en los apartados 8.6 y 8.7 de la referencia [4].

### 2.3. Razones de capacidad

Calculan cuántas veces cabe el error sistemático, el error aleatorio o ambos en un intervalo de medida de interés que puede ser expresado como una incertidumbre objetivo, una tolerancia o un error máximo tolerado.

En este caso se puede mencionar el Índice de la capacidad de medición<sup>2</sup>  $C_{mm}$  que se calcula como sigue

$$C_{mm} = \frac{T}{6u} \quad (6)$$

donde  $T$  es el intervalo de tolerancia y  $u$  es la incertidumbre estándar de medición [7] y [8]. Éste coeficiente indica cuántas veces cabe la incertidumbre de medida, en la tolerancia del proceso.

### 2.4. Índice de trazabilidad

#### Antecedentes

Este índice se aplicó por los autores en un laboratorio de calibración en mayo de 2011 para facilitar la comparación de las capacidades de

<sup>2</sup> No confundir con el Índice de capacidad de medición  $C_m$  de la referencia [9], donde el denominador es  $4u$ .

medición y calibración (CMC) de laboratorios acreditados en diferentes magnitudes.

Lo anterior fue necesario porque se debía seleccionar proveedores de calibración en tres áreas diferentes, las tablas con unidades de medida distintas dificultaban la comunicación entre las personas del área de calidad y compras.

La solución fue expresar las CMC como valores relativos, en la aplicación original las incertidumbres se calculaban como varianzas, a diferencia de lo que se propone en la ecuación (7).

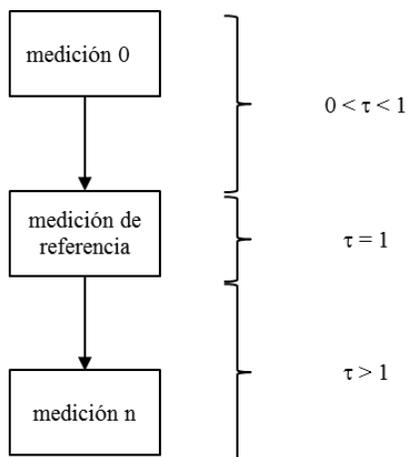
*Índice tau*

Pertenece a las razones de capacidad. Calcula cuántas veces es más grande la incertidumbre de un resultado de medida con respecto a su referencia, se calcula como sigue

$$\tau = \frac{U_{obs}}{U_{ref}} \tag{7}$$

donde  $U_{obs}$  es la incertidumbre expandida de la medición observada y  $U_{ref}$  es la incertidumbre expandida de la medición de referencia.

La **figura 1** muestra la separación que existe entre las mediciones en la cadena de trazabilidad metrológica y el comportamiento del Índice tau.



**Fig. 1** Comportamiento del Índice tau en la cadena de trazabilidad.

La única posibilidad de involucrar una incertidumbre cero en el cálculo es invocar la del prototipo internacional de masa, aunque esto sería poco

razonable considerando que el patrón acumula 1 mg por año y está sujeto a un proceso de limpieza [11].

**2.5. Coeficiente de confirmación metrológica**

*Antecedentes*

Este coeficiente se aplicó por los autores en un laboratorio de ensayos en abril de 2013 para consolidar resultados de la confirmación metrológica de instrumentos de medida de diferentes magnitudes.

La aplicación considera los requisitos de la norma ISO/IEC 17025 que hacen referencia al criterio de aceptación de los equipos [12] y tener en cuenta la incertidumbre de la medición en las declaraciones de cumplimiento [13].

*Coeficiente eta*

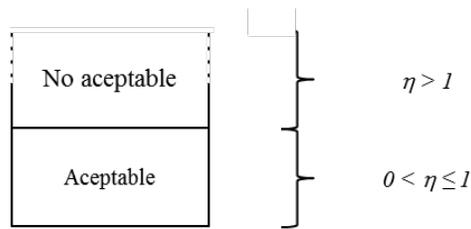
Pertenece a las razones de capacidad. Calcula cuántas veces es más grande el error observado  $EO$  en la calibración con respecto al error máximo tolerado  $EMT$  que le corresponde a la clase de exactitud del instrumento de medida. Se calcula como sigue

$$\eta = \frac{EO}{EMT} \tag{8}$$

$$EO = |em| + U \tag{8.1}$$

donde  $em$  es el error de medida, o desviación del instrumento, en un punto de control;  $em$  se expresa como valor absoluto para simplificar la interpretación del coeficiente, sin embargo, la conservación del signo aporta información relevante para analizar tendencias de sesgo del instrumento.

La **figura 2** muestra los criterios de aceptación del coeficiente de confirmación metrológica.



**Fig. 2** Interpretación de los resultados del Coeficiente de confirmación metrológica.

### 3. EJEMPLOS DE APLICACIÓN

Este apartado presenta situaciones hipotéticas, en los casos que se mencionen datos reales de organismos internacionales, se hará referencia directa a la fuente, en los casos que se involucren datos reales de laboratorios acreditados, sólo se hará mención de la entidad de acreditación que expide la acreditación o que publica las tablas CMC.

#### 3.1. Aplicación del Índice tau

##### Evaluación de proveedores de calibración

Suponga que un laboratorio de control de calidad realiza verificaciones periódicas con un marco de pesas de clase F1 integrado por masas de 1 g, 2 g, 5 g, 10 g, 20 g, 50 g, 100 g y 200 g

La gerencia técnica desea seleccionar un proveedor de calibración bajo los requisitos que siguen: (1) trazabilidad al patrón nacional mexicano, (2) laboratorio acreditado, (3) lograr la mejor combinación de CMC en el marco de pesas.

La coordinación de calidad diseña la aplicación del índice tau como sigue: (1) la referencia es la CMC del CENAM para la calibración de pesas con incertidumbre mejor que E1; (2) se evalúan tres laboratorios; (3) el proveedor seleccionado debe tener, en el marco de pesas, la menor media de tau.

La **tabla 1** presenta los valores de la referencia para calcular el Índice tau, con los datos disponibles en el portal del CENAM [14].

Valor, g	Referencia	
	Pesa clase mejor que E1	
	CENAM	unidades
1	0.003	mg
2	0.004	mg
5	0.005	mg
10	0.005	mg
20	0.006	mg
50	0.009	mg
100	0.012	mg
200	0.018	mg

**Tabla 1.** Valores de referencia.

La **tabla 2** presenta los valores de CMC por laboratorio, según datos disponibles en el portal de la Entidad Mexicana de Acreditación [15].

Valor, g	CMC expresadas en mg		
	Lab A	Lab B	Lab C
1	0.033	0.033	0.033
2	0.040	0.040	0.040
5	0.053	0.053	0.053
10	0.066	0.067	0.067
20	0.083	0.083	0.083
50	0.100	0.100	0.100
100	0.160	0.170	0.170
200	0.330	0.330	0.330

**Tabla 2.** Valores CMC para la calibración de pesas clase de exactitud F1.

La **tabla 3** presenta los Índices tau calculados para cada laboratorio.

Valor, g	Tabla de índices tau		
	Lab A	Lab B	Lab C
1	11.0	11.0	11.0
2	11.4	11.4	11.4
5	10.6	10.6	10.6
10	13.2	13.4	13.4
20	13.8	13.8	13.8
50	11.1	11.1	11.1
100	13.3	14.2	14.2
200	18.3	18.3	18.3
Media	12.9	13.0	13.0

**Tabla 3.** Índices tau por laboratorio.

Se observa que el laboratorio A tiene una posición de trazabilidad más cercana al CENAM, los laboratorios B y C tienen una posición más lejana al CENAM, pero similar entre ellos. Tomando los criterios seleccionados por la coordinación de calidad, se elige al laboratorio A como proveedor.

#### 3.2. Aplicación del Coeficiente eta

##### Confirmación metrológica de instrumentos

Suponga que un laboratorio de control de calidad cuenta entre su inventario de equipos con dos marcos de pesas, clases E2 y F2, con valores de (1, 2, 5, 10, 20, 50, 100 y 200) g; además cuenta con dos termómetros de mercurio, uno de inmersión parcial, clase B, calibrado en los puntos de control (0, 10 y 15) °C y otro de inmersión total, clase C, calibrado en los puntos de control (-10, -5 y 2) °C.

La gerencia técnica requiere un informe ejecutivo del estado que guardan los instrumentos de

medición mencionados, con esta información se planificará la adquisición de nuevos equipos.

La coordinación de calidad diseña la aplicación del coeficiente eta como sigue: (1) los errores observados se calculan con los datos de la última calibración de cada instrumento, (2) los errores máximos tolerados para el marco de pesas se toman del documento OIML R 111-1 [16]; (3) los errores máximos tolerados para los termómetros se toman del documento OIML R 133 [17]; (4) por política del laboratorio, los instrumentos que

reporten coeficientes eta entre 0.85 y 1.0 se marcan para sustitución; (5) los instrumentos que reporten un coeficiente eta mayor a 1.0 se inmovilizan y activan el proceso de análisis del trabajo no conforme para las mediciones que realizaron.

La **tabla 4** presenta los datos para el análisis. La última columna presenta el coeficiente eta de los instrumentos para análisis. Considerando la política del laboratorio de calidad, se marcan para sustitución las pesas clase E2 de (10 y 20) g; también el termómetro clase C.

Punto de control	Instrumento	Unidad de medida	<i>em</i>	<i>U</i> , k=2	<i>EO</i>	<i>EMT</i>	$\eta$
1	Pesa E2	g	-1.5E-5	1.0E-5	2.5E-5	3.0E-5	0.83
2	Pesa E2	g	8.0E-6	1.3E-5	2.1E-5	4.0E-5	0.53
5	Pesa E2	g	-7.5E-6	1.7E-5	2.4E-5	5.0E-5	0.48
10	Pesa E2	g	3.3E-5	2.0E-5	5.3E-5	6.0E-5	0.89
20	Pesa E2	g	5.3E-5	2.7E-5	7.9E-5	8.0E-5	0.99
50	Pesa E2	g	-5.0E-5	3.3E-5	8.3E-5	1.0E-4	0.83
100	Pesa E2	g	-1.8E-5	5.3E-5	7.1E-5	1.6E-4	0.44
200	Pesa E2	g	3.0E-6	1.0E-4	1.0E-4	3.0E-4	0.34
1	Pesa F2	g	4.3E-5	1.0E-4	1.4E-4	3.0E-4	0.48
2	Pesa F2	g	5.0E-5	1.3E-4	1.8E-4	4.0E-4	0.46
5	Pesa F2	g	-7.1E-5	1.7E-4	2.4E-4	5.0E-4	0.48
10	Pesa F2	g	-3.0E-4	2.0E-4	5.0E-4	6.0E-4	0.84
20	Pesa F2	g	-2.0E-4	2.7E-4	4.7E-4	8.0E-4	0.58
50	Pesa F2	g	4.8E-4	3.3E-4	8.1E-4	1.0E-3	0.81
100	Pesa F2	g	5.9E-4	5.3E-4	1.1E-3	1.6E-3	0.70
200	Pesa F2	g	1.3E-3	1.0E-3	2.3E-3	3.0E-3	0.77
-10	Termómetro clase C	°C	0.24	0.17	0.41	0.5	0.81
-5	Termómetro clase C	°C	0.27	0.17	0.44	0.5	0.87
2	Termómetro clase C	°C	0.31	0.17	0.48	0.5	0.95
0	Termómetro clase B	°C	-0.09	0.07	0.16	0.2	0.79
10	Termómetro clase B	°C	-0.08	0.07	0.15	0.2	0.74
15	Termómetro clase B	°C	0.09	0.07	0.15	0.2	0.77

**Tabla 4.** Coeficientes eta para diferentes instrumentos con diferentes clases de exactitud.

#### 4. DISCUSIÓN

El concepto “razones metroológicas” ofrece las ventajas que siguen: (1) agrupar los coeficientes que se utilizan en diferentes áreas de la metrología; (2) promover la diseminación sistemática del grupo de indicadores entre los metrólogos que desempeñan funciones operativas, ejecutivas y directivas; (3) facilitar la comunicación con los tomadores de decisiones no familiarizados con las

expresiones metroológicas específicas pero que son capaces de interpretar indicadores de desempeño.

El tema enfrenta los retos que siguen: (1) diseminar el concepto entre la comunidad metroológica, (2) completar el catálogo de razones metroológicas que lo integran, (3) perfeccionar las definiciones propuestas.

Los retos anteriores pueden abordarse introduciendo el concepto en temarios de cursos de

metrología y con la revisión subsecuente que sobre el tema se realice en otros foros.

El “índice tau” y el “coeficiente eta” se basan en principios similares a los utilizados para calcular otras razones de capacidad<sup>3</sup>, su particularidad se encuentra en el uso propuesto, la expresión de los resultados y la información que ofrece su implementación.

## 5. CONCLUSIONES

Existe la oportunidad de implementar el concepto razones metrológicas con la esperanza que su diseminación favorezca el estudio de los coeficientes que se utilizan en metrología y favorezca la comunicación dentro de la organización; esto basado en los beneficios que se perciben del concepto razones financieras en el área de los negocios.

El Índice tau facilita el análisis de las capacidades de medición al ofrecer una ubicación de la capacidad de medición dentro de la cadena de trazabilidad metrológica.

Por último, el coeficiente eta presenta coherencia y congruencia al realizarse confirmaciones metrológicas de diferentes instrumentos y diferentes clases de exactitud; lo anterior permite consolidar resultados del desempeño de los instrumentos para facilitar la toma de decisiones.

## REFERENCIAS

- [1] G. Baca Urbina, Evaluación de proyectos. Tercera edición: Mc Graw-Hill, parte 5, pp. 190-193, 1995.
- [2] Norma Mexicana NMX-CH-17043-IMNC-2010 (ISO/IEC 17043:2010) Evaluación de la conformidad – Requisitos generales para los ensayos de aptitud. Primera edición: anexo B.3, pp. 33-34, 2010.
- [3] CENAM Traducción al español del VIM-3<sup>a</sup>. Marzo 2009, “Vocabulario Internacional de Metrología – Conceptos fundamentales y generales, y términos asociados (VIM)”, Centro Nacional de Metrología, p. 15, 2009.
- [4] Norma Mexicana NMX-CH-13528-IMNC-2007 (ISO 13528: 2005) Métodos estadísticos para su uso en ensayos de aptitud por comparaciones interlaboratorios: IMNC, Cláusula 8.5, p. 29, 2007.
- [5] Norma Mexicana NMX-CH-5725-4-IMNC-2006 (ISO 5725-4: 1994) Exactitud (veracidad y precisión) de resultados y métodos de medición – Parte 4: Método básico para la determinación de la veracidad de un método de medición normalizado: IMNC. Cláusula 4.7.2, p. 11, 2006.
- [6] NMX-CH-13528-IMNC-2007, Op. cit., p. 27.
- [7] French College of Metrology & D. Placko (editor). Metrology in Industry, the key for quality: ISTE, P. 30, 2006.
- [8] NIST, “What is a Process Capability?”, en Engineering Statistics Handbook, section 6.1.6, <http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/pmc/section1/pmc16.htm>, 2014-04-22.
- [9] L.O. Becerra Santiago, H. Gasca Aragón, V. González Juárez, L.M. Peña Pérez y M.R. Vilesid Alonso. Taller de ensayos de aptitud: CENAM, p. 13, 2013-10-07 y 08.
- [10] NMX-CH-13528-IMNC-2007, Op. cit., p. 32.
- [11] BIPM, “Unit of mass (kilogram)”, en SI Brochure, Section 2.1.1.2, [http://www.bipm.org/en/si/base\\_units/kilogram.html](http://www.bipm.org/en/si/base_units/kilogram.html), 2014-04-22.
- [12] Norma Mexicana NMX-EC-17025-IMNC-2006 (ISO/IEC 17025:2005) Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y de calibración. Segunda edición: cláusula 5.5.5, inciso f; p. 18, 2006.
- [13] ibidem., cláusula 5.10.4.2, párrafo tres; p. 25.
- [14] CENAM, “Catálogo de servicios. Dirección general de Metrología Mecánica. Dirección de Masa y Densidad”, <http://www.cenam.mx/calibracion/servicios.aspx?division=730>, 2014-04-22.
- [15] EMA, “Catálogo de acreditados”, [http://200.57.73.228:75/directorio\\_lc/Principal.aspx](http://200.57.73.228:75/directorio_lc/Principal.aspx), 2014-04-22.
- [16] International Recommendation OIML R 111-1, “Weight of classes E<sub>1</sub>, E<sub>2</sub>, F<sub>1</sub>, F<sub>2</sub>, M<sub>1</sub>, M<sub>1-2</sub>, M<sub>2</sub>, M<sub>2-3</sub>, M<sub>3</sub>. Part 1: Metrological and technical requirements”. Edition 2004 (E): Apartado 5.3.2, tabla 1, p. 12, 2004.
- [17] International Recommendation OIML R 133, “Liquid-in-glass thermometers”. Edition 2002 (E): Anexo A, tabla 1 y 2, pp. 10-11, 2002.
- [18] K. Bennet y H. Zion “Metrology Concepts: Understanding Test Uncertainty Ratio (TUR)”. <http://www.transcat.com/PDF/TUR.pdf>, 2014-06-17.
- [19] ACLASS “Guidance on Uncertainty Reporting - Calibration Laboratories”, pp. 3, 5 y 6, 2012.

<sup>3</sup> En este caso se pueden mencionar los índices TAR (Test Accuracy Ratio) y TUR (Test Uncertainty Ratio), las referencias [18] y [19] discuten su uso.

# ESTADÍSTICAS DE DESEMPEÑO APLICADAS EN LA EVALUACIÓN DE TRAZABILIDAD Y LA ADECUACIÓN PARA EL PROPÓSITO

Víctor M. Aranda C.

MetAs & Metrólogos Asociados

Antonio Caso # 246, Centro, Ciudad Guzmán, Zapotlán el Grande, Jalisco, México, 49 000

+52(341)41 36 123, victor.aranda@metas.mx

**Resumen:** Se presenta una revisión de diferentes estadísticas de desempeño, índices y relaciones, utilizados al momento de evaluar la trazabilidad metrológica y la consistencia-coherencia metrológica o la adecuación para el propósito, como son: Índice de capacidad de medición,  $C_m$  del BIPM, el índice de consistencia-coherencia metrológica,  $ICM$  de ISO, índices Z540 ( $TSR$ ,  $TAR$ ,  $TUR$ ), índices SPC ( $P_p$ ,  $C_p$ ), MSA ( $ndc$ ,  $\%GRR$ ), y VDA ( $Q_{MS}$ ,  $Q_{MP}$ ).

## 1. INTRODUCCIÓN

A medida que el avance científico, tecnológico y la automatización lo permiten, las especificaciones de bienes y servicios así como las tolerancias-piezas de producción son cada vez más estrictas-pequeñas; provocando que el costo y complejidad de las pruebas de: control de calidad, evaluación de la conformidad, aprobación, inspección, verificación y calibración, se incrementen; por lo que cumplir y lograr fácilmente con índices de relación de especificaciones-exactitud-incertidumbre de prueba como el ideal 10:1 y el típico 3:1 se hace cada vez más difícil, si no que imposible; ameritando un claro entendimiento de las diferentes estadísticas de desempeño, para seleccionar el criterio de conformidad que permita determinar si los sistemas de medición son adecuados para el propósito para el cual han sido seleccionados.

Al nivel de metrología técnica-industrial se utilizan diferentes "reglas", "pruebas", "técnicas" o "criterios", como: Índice de capacidad de medición,  $C_m$  del BIPM índice de consistencia-coherencia metrológica,  $ICM$  de ISO, índices Z540 ( $TSR$ ,  $TAR$ ,  $TUR$ ), índices SPC ( $P_p$ ,  $C_p$ ), MSA ( $ndc$ ,  $\%GRR$ ), y VDA ( $Q_{MS}$ ,  $Q_{MP}$ ). Éstos son utilizados para evaluar tanto la adecuada trazabilidad de las mediciones de los instrumentos, como la adecuada coherencia-consistencia de los instrumentos con los procesos a los que están dedicados. Se presenta un estudio numérico, revisión y exploración de los diferentes índices y relaciones (estadísticas de desempeño) utilizados al momento de evaluar la adecuación para el propósito.

La guía para evaluar la incertidumbre de medida, GUM [1] nos dice que:

*"3.4.4 En algunos casos, la incertidumbre de la corrección de un efecto sistemático no necesita ser incluida en la evaluación de la incertidumbre del resultado de medida. A pesar de haber realizado la evaluación de dicha incertidumbre, ésta puede despreciarse si su contribución a la incertidumbre típica combinada del resultado de medida es insignificante. Incluso la propia corrección puede ser ignorada, si el valor relativo de ésta con respecto a la incertidumbre típica combinada, es también despreciable."*

*"3.4.5 En la práctica ocurre a menudo, especialmente en el campo de la metrología legal, que un instrumento es verificado mediante comparación con un patrón de medida, y las incertidumbres asociadas al patrón y al procedimiento de comparación son despreciables respecto a la exactitud exigida por el ensayo. Un ejemplo de esto es la utilización de un juego de patrones de masa calibrados, para verificar la exactitud de una balanza comercial. En tales casos, dado que las componentes de la incertidumbre son lo suficientemente pequeñas como para poder ser ignoradas, la medición puede entenderse como una forma de determinar el error del instrumento en ensayo."*

Sin embargo la GUM, no nos indica "que tanto es tantito", es decir, no establece un criterio respecto a que contribuciones de corrección, sesgos o incertidumbre son o "no necesitan ser incluida por ser suficientemente pequeñas, insignificantes, por lo que pueden ser despreciadas y ser ignoradas".

A partir de la GUM se han desarrollado documentos que indican criterios de aplicación y ejemplos demostrativos de áreas en particular, como la guía QUAM:2000.P1 [2] de EURACHEM/CITAC, que es más explícita respecto a "que tanto es tantito" estableciendo un criterio de 1/3 (33,3 %).

*“A6.4 Paso 3: Cuantificando componentes de incertidumbre*

*...esta incertidumbre es más pequeña que la desviación estándar por reproducibilidad,... es menor que 1/3 del valor de  $s_R$ . Nuevamente esta fuente de incertidumbre usualmente puede ser ignorada. Sin embargo..., [si la] incertidumbre es mayor que 1/3 del valor de  $s_R$ , entonces debe incluirse un término adicional en el presupuesto de incertidumbre...” [2][p. 83].*

Un documento que muestra alternativas a la GUM, es el reporte técnico 1/2007 de Eurolab [3], que de forma explícita y más estricto que EURACHEM/CITAC respecto a “que tanto es tantito” establece un criterio de 1/5 (20 %).

*“3.1.2 Procedimientos de verificación*

*...Si la incertidumbre en el valor de referencia no es pequeña\*...*

*\*La incertidumbre estándar del valor del CRM (material de referencia certificado) debe idealmente ser más pequeña que  $u/5$ , donde  $u$  es la incertidumbre estimada para aplicaciones de rutina del método” [3][p. 25].*

Un documento de aplicación específica a la GUM, en el área de metrología de presión es la recomendación internacional OIML R 110 [4] de la cual es importante destacar que su edición es de 1994, apenas un año posterior a la publicación de la GUM por el BIPM [1] y un año antes de la adopción del GUM como la Guía 98 de ISO/IEC [5]. Esta recomendación de la OIML de forma explícita y más estricta que EURACHEM/CITAC y Eurolab respecto a “que tanto es tantito”, estableciendo un criterio de 1/10 (10 %).

*“[El valor de las magnitudes de influencia/entrada] durante la prueba, deben determinarse con una exactitud adecuada, para asegurar que el componente de incertidumbre de medición de [la magnitud] debida a esta magnitud de influencia, no excede el 10 % del error máximo permisible especificado [correspondiente a la clase de exactitud del instrumento]” [4][A.5.5.2.3]*

*“Incertidumbre total... incertidumbres resultantes de otras magnitudes de influencia*

*...Las incertidumbres [debidas a otras magnitudes de influencia] usualmente no son evaluadas mediante pruebas... [Éstas] deben presentarse de tal forma que el efecto global de estas incertidumbres pueda mantenerse al mínimo nivel práctico, por ejemplo menos que el 10 % de la incertidumbre total...” [4][4.5.2, A.5.8]*

El boletín de la OIML, en un artículo [6], escrito por Sommer y Kochsiek de la oficina de metrología legal y el instituto nacional de metrología de Alemania, PTB, citados por el JCGM 106:2012 [7], es explícito en los criterios de decisión al establecer límites de afectación; hoy conocidas como ‘banda de protección’ o ‘franja de seguridad’ (*guard-band*), *GB*, a la incertidumbre de medición aplicada en procesos de metrología legal: tanto en verificación, 1/3 (33,3 %); como en aprobación de modelo o prototipo, 1/5 (20 %).

*“La exactitud de instrumentos de medición debe ser coherente (consistente) con el uso propuesto. Las normas ISO 9001:2000(2008) e ISO/IEC 17025:2000(2005, 2010), requieren que la trazabilidad de resultados de medición y prueba a patrones nacionales o internacionales debe realizarse con el propósito de permitir las declaraciones necesarias acerca de su calidad metrológica. Las metodologías más importantes utilizadas para asegurar que el instrumento de medición da indicaciones correctas son:*

- *En metrología industrial: calibración regular de los instrumentos de medición de acuerdo con el sistema de calidad en uso; y*
- *En metrología legal: aprobación de modelo o prototipo y verificaciones periódicas de los instrumentos de medición de acuerdo con regulaciones legales.*

*En verificación, la incertidumbre expandida de medición  $U_{95}$ , usualmente se considera lo suficientemente pequeña si esta no excede 1/3 del valor del límite de error respectivo:*

$$U_{95\_verificación} \leq U_{max\_verificación} = \frac{1}{3} \cdot EMP.$$

*Donde  $U_{max}$  es el valor máximo aceptable de la incertidumbre expandida de medición asociada con el valor del ‘error de medición [máximo permisible]’, *EMP*.*

*Mientras que en aprobación de modelo o prototipo, el valor máximo aceptable de la incertidumbre expandida de medición se reduce a:*

$$U_{95\_aprobación} \leq U_{max\_aprobación} = \frac{1}{5} \cdot EMP''$$

## 2. ESTADÍSTICAS DEL DESEMPEÑO PARA LA EVALUACIÓN DE LA TRAZABILIDAD Y LA ADECUACIÓN PARA EL PROPÓSITO

Se describe las diferentes técnicas utilizadas para evaluar la trazabilidad metrológica y la adecuación para el propósito de sistemas y procesos de medición.

### 2.1 Índice de Consistencia-Coherencia Metrológica, ICM o el índice de adecuación al propósito metrológico

El término 'consistencia o coherencia' se toma de la cláusula 7.6 Control de los equipos de seguimiento (monitoreo) y de medición de ISO 9001:2008 [8] que dice:

*"...asegurarse de que el seguimiento [monitoring] y medición pueden realizarse y se realizan de una manera coherente [consistent] con los requisitos de seguimiento y medición".*

Mientras que el adjetivo 'metrológica' se refiere a los términos 'verificación metrológica' y 'confirmación metrológica' utilizados en ISO 10012:2003 [9].

La norma ISO 10012 aplica la incertidumbre de medición y trazabilidad a todos los procesos de medición (calibración y producción) [10].

Mientras que en el borrador de la próxima ISO/CD 9001:2015 [11], el requisito sobre equipos de medición aparece (por el momento al 2013-06-03) como: 7.1.4 Equipos de seguimiento y medición y que sustancialmente dice:

*"...proveer y mantener los equipos de monitoreo y medición necesarios para verificar la conformidad a requisitos del producto y debe asegurarse que los equipos son adecuados para el propósito".*

Reglas para la gestión, evaluación y confirmación metrológica, de acuerdo con la norma internacional ISO 10012 y UNE 66180:2008 [12].

La capacidad de medición, exactitud, clase de exactitud, precisión, incertidumbre del equipo de medición.

$$3 \leq \frac{T/2}{U} \leq 10 \quad (1)$$

Donde;  $T$  = Tolerancia;  $U$  = Incertidumbre. Si  $(T/2)/U > 10$ , el coste metrológico aumenta más que su beneficio, y si  $(T/2)/U < 3$ , se van a rechazar un porcentaje elevado de productos que son

conformes. En ciertas áreas metrológicas no es posible alcanzar dichas relaciones.

El equipo debe disponer de una resolución o división de la escala que permita garantizar una incertidumbre acorde a las tolerancias.

$$\frac{U}{r} \geq 10 \quad (2)$$

Donde:  $r$  = resolución o división de la escala del equipo.

Patrones ( $U_{pvc}$ ) para la calibración de equipos de medición ( $U_{ibc}$ )

$$U_{pvc} = \frac{U_{ibc}}{3...5} \quad (3)$$

En diferentes sectores industriales (ej., militar, automotriz, aeronáutica, aeroespacial, nuclear, semiconductores, alimenticia) [13] se reconoce que la adecuación de los instrumentos para el propósito implica un análisis de riesgo del proceso donde el instrumento es utilizado, evidencia de esto es la metodología de análisis conocida como 'Análisis de Modos y Efectos de Fallas Potenciales', AMEF o FMEA (*Failure Mode and Effects Analysis*) [14]. Esta técnica de análisis de riesgo implica que se analicen las operaciones críticas del proceso, a las cuales se les asigna un 'número de prioridad de riesgo',  $RPN$  (*Risk Priority Number*) que toma valores 1...1 000, el  $RPN$  depende de tres factores: la severidad ( $S$ ), la incidencia u ocurrencia ( $O$ ) y la detección ( $D$ ); que toman valores 1...10.

$$RPN = S \cdot O \cdot D \quad (4)$$

El nivel de severidad ( $S$ ) del efecto al modo de falla, se califica desde 1 cuando no representa peligro, hasta 10 cuando se considera crítico, asignándole 9 o 10 cuando provoca daño al usuario.

El nivel de incidencia u ocurrencia ( $O$ ) de las posibles causas, se califica desde 1 hasta 10, calificando con mayor a 4 las causas de alta incidencia u ocurrencia.

El nivel de detección ( $D$ ) de los controles actuales, se califica desde 1 hasta 10, calificando con 1 en caso de alta anticipación a la detección y hasta 10 en los casos de nula posibilidad de detección.

Con el propósito de contar con un factor de riesgo,  $f_r$ , con escala 1...10, se presentan tres variantes,

para obtener el factor de riesgo,  $f_r$ , a partir del número de prioridad de riesgo,  $RPN$ .

Factor de riesgo a partir del número de prioridad de riesgo, efecto multiplicativo

$$f_r = \frac{RPN}{100} = \frac{S \cdot O \cdot D}{100} \quad (5)$$

Factor de riesgo ponderado, a partir de promediar los niveles de severidad, ocurrencia y detección.

$$f_r = \frac{S+O+D}{3} \quad (6)$$

Factor de riesgo cuadrático, cálculo recomendado a partir de combinar los niveles de severidad, ocurrencia y detección, considerando que cada uno es una fuente de variación (varianza).

$$f_r = \sqrt{\frac{S^2+O^2+D^2}{3}} \quad (7)$$

*CMR*, (*Customer Metrological Requirements*) los 'Requisitos Metrológicos del Usuario' o también conocida como la 'Capacidad de Medición Requerida', ISO 10012 nos dice que:

*"los CMR también deben considerar el riesgo de malas mediciones, y los efectos de esto en la organización y el negocio"*

$$CMR = \frac{\pm LC}{3 \cdot f_r} \quad (8)$$

Donde las características del proceso son:  $LC$  = Límites de Control del proceso, o bien la variabilidad permitida del proceso, también conocida como tolerancia-especificación interna, y  $f_r$  = Factor de riesgo, el cual toma valores entre 1...10, factor que puede determinarse en base a FMEA, caso en el cual  $f_r = \sqrt{(S^2 + O^2 + D^2)/3}$  (Eq. 7), o bien determinarse en base al buen criterio técnico de usuarios con profundo conocimiento tanto del proceso como de la medición, donde el valor mínimo es 1, cuando por ejemplo se trata de una variable solo de seguimiento-monitoreo, hasta el valor de 10 para el caso de variables críticas en términos de seguridad, ocurrencia-incidencia, riesgos a la salud y la vida, altos costos de producción.

*MEMC*, (*Measuring Equipment Metrological Characteristics*) las "Características Metrológicas del

Equipo de Medición" dicha característica también es interpretada como la *CMI* "Capacidad de Medición Instalada", donde dicha capacidad de medición dependerá de las estrategias de confirmación metrológica, las características metrológicas del equipo demostradas mediante calibración o verificación o ambos y el proceso de medición aplicado, con tres casos representativos.

La Capacidad de Medición Instalada (*CMI*) del instrumento depende del proceso de medición establecido por el usuario:

Instrumento con estrategia de confirmación metrológica solo 'verificado':

$$CMI = \pm EMP = \pm CE \quad (9)$$

Donde las características metrológicas del equipo de medición son:  $EMP$  = Error Máximo Permisible y  $CE$  = Clase de Exactitud

Para el caso de que el instrumento esté sujeto a una estrategia de confirmación metrológica 'calibrado', y proceso de medición simple sin corrección

$$CMI = \pm(|B_i| + U_i) = \pm(|E_i| + U_i) = \pm(|C_i| + U_i) \quad (10)$$

Donde las características metrológicas del equipo de medición son:  $B_i$  = Sesgo instrumental,  $E_i$  = Error de ajuste, error sistemático,  $C_i$  = Corrección, y  $U_i$  = Incertidumbre instrumental.

Para el caso de un instrumento sujeto a estrategia de confirmación metrológica 'calibrado' y proceso de medición con correcciones aplicadas, ya sea eliminando errores, agregando correcciones, aplicando factores de corrección o aplicando corrección mediante curva de ajuste.

$$CMI = \pm(U_i + |B_{res}|) = \pm(U_i + |E_{res}|) \quad (11)$$

Donde las características metrológicas del equipo de medición son:  $B_{res}$  = Sesgo residual,  $E_{res}$  = Error residual, y  $U_i$  = Incertidumbre instrumental.

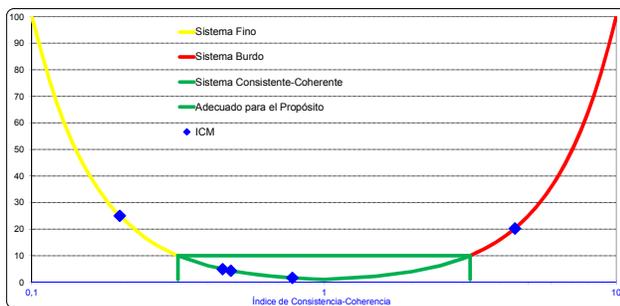
Índice de consistencia-coherencia metrológica

$$ICM = \frac{CMI}{CMR} = \frac{MEMC}{CMR} = \frac{U_{actual}}{U_{requerida}} \quad (12)$$

Resultados del índice de consistencia metrológica (*ICM*) del orden de  $\approx 1$ , intervalo de 0,32...3,16; se consideran que el sistema de medición es 'consistente-coherente' o 'adecuado para el propósito', índices mayores a 3,16 implican que el

sistema de medición es demasiado ‘burdo’ o que el factor de riesgo asignado es demasiado grande, mientras que valores del índice de consistencia metrológica menores que 0,32 nos indican un sistema demasiado ‘fino’. Por lo que: Un sistema demasiado fino demanda altos costos de operación, dado que seguramente se cuenta con instrumentos de medición de alta exactitud, los cuales son más costosos, deben mantenerse bajo control metrológico estricto, requieren de personal con mayor competencia y deben ser operados adecuadamente en condiciones de referencia óptimas que permitan asegurar su reproducibilidad y estabilidad. Un sistema demasiado burdo conlleva altos costos por no calidad de los bienes o servicios, dado que el instrumento de medición puede fallar al señalar resultados adecuados cuando no lo son o bien inadecuados cuando sí lo son.

Comparado con la ‘Relación de Exactitud de Prueba’ *TAR* ([Traceability-] Test Accuracy Ratio) (ver 2.6) establecida por ISO 10012-1 que considera aceptables valores 3...10 (Eq. 1). Encontramos que si multiplicamos el *ICM* por 3 se convierte en el índice de capacidad de medición  $C_m$ . (ver 2.2).



**Fig. 1.** Expresión gráfica del ICM ‘índice de consistencia-coherencia metrológica’.

**2.2 Índice de capacidad de medición,  $C_m$**

El índice de capacidad de medición  $C_m$ , atiende los siguientes criterios en términos de factor de relación y banda de protección.

$$C_m \geq 3$$

$$\% C_m < 33 \%$$

El cual se referencia en el documento JCGM 106:2012 [7], que define al índice de capacidad de medición, como “la tolerancia dividida por un múltiplo de la incertidumbre estándar de medición asociada con el valor medido de una propiedad de un elemento” y como “un parámetro que caracteriza la calidad de la medición, relativo a un requisito especificado por una tolerancia”.

$$C_m = \frac{T_U - T_L}{4 \cdot u_m} = \frac{T}{4 \cdot u_m} = \frac{T}{2 \cdot U} \tag{13}$$

El factor de 4 en la expresión es arbitrario, la elección particular es motivada dado que la tolerancia  $T = T_U - T_L$  representa un intervalo de cobertura, no necesariamente una dispersión bilateral simétrica ( $\pm T$ ), por lo tanto se compara con la incertidumbre de medición expresada también en forma de intervalo de cobertura  $U_U^+ - U_L^- = 2 \cdot U = 4 \cdot u_m$ ; tanto el intervalo de cobertura de la tolerancia como el intervalo de cobertura de la incertidumbre se deben expresar para la misma probabilidad de cobertura, en este caso al 95,45 % de nivel de confianza,  $k = 2$ , suponiendo distribución normal.

Dado que en la calibración o verificación de instrumentos de medición, el requisito especificado es comúnmente expresado en términos del error máximo permisible de indicación (*EMP*), el cual para un instrumento de medición se define como, la diferencia máxima, permitida por especificaciones o regulaciones, entre la indicación del instrumento y la magnitud medida. El error de indicación se obtiene como  $E = R - R_0$ , donde  $R$  es la indicación y  $R_0$  la indicación de un instrumento de medición ideal o un patrón de referencia calibrado, ambas indicaciones del mismo mensurando  $Y$ , como sucede en la prueba, verificación o calibración de instrumentos de medición.

El requisito de error máximo permisible significa que cuando el instrumento es utilizado para medir una magnitud  $Y$ , el error de indicación debe caer dentro de un intervalo definido por los límites superior e inferior especificados. En el caso común de un intervalo simétrico  $[-EMP...+EMP]$ , la tolerancia es  $T = 2 \cdot EMP$  y el índice de capacidad de medición es:

$$C_m = \frac{2 \cdot EMP}{2 \cdot U} = \frac{EMP}{U} \tag{14}$$

Donde  $U$  es la incertidumbre de medición expandida, asociada con el error de indicación ( $E_i$ ) o sesgo instrumental ( $B_i$ ) y la incertidumbre instrumental ( $U_i$ ).

Cuando la medición de la magnitud  $Y$  procede de un proceso de medición en el cual se aplican correcciones, se reducen errores y sesgos, tenemos que  $U \approx \pm U_i$ . Pero cuando la medición de la magnitud  $Y$  procede de un proceso de medición simple en el cual no se aplican correcciones, ni se

reducen errores y sesgos, tenemos que al menos  $U \approx \pm (|E_i| + U_i)$  o  $U \approx \pm (|B_i| + U_i)$ .

Los procesos de evaluación de la conformidad requieren, para mantener el riesgo de decisión en niveles aceptables, que la incertidumbre de medición sea adecuada para el propósito, para satisfacer esta consideración se requiere que la incertidumbre expandida  $U$  asociada a la magnitud medida  $Y$  satisfaga  $U \leq U_{max}$ , donde la  $U_{max}$  es la incertidumbre expandida máxima aceptable, mutuamente acordada por el productor y el usuario.

En metrología legal [6] una regla de decisión en base a la simple aceptación ha sido utilizada en la verificación (metrología) de instrumentos de medición. Si consideramos un instrumento al que se le requiere que su error de indicación caiga en el intervalo  $[-EMP...+EMP]$ , se acepta que el instrumento está conforme al requisito especificado si se cumplen los siguientes criterios:

a) al medir con un patrón calibrado, el mejor estimado  $e$  del error de indicación  $E$  satisfaga

$$|e| \leq EMP \tag{15}$$

b) la incertidumbre expandida ( $U$ ) para un factor de cobertura  $k = 2$  asociada con el estimado  $e$  del error de indicación satisfaga

$$U \leq U_{max} = EMP/3 \tag{16}$$

De este par de criterios en términos del índice de capacidad de medición  $C_m$ , el criterio b) es equivalente al requisito tal que

$$C_m \geq 3 \tag{17}$$

**2.3 Índices de capacidad y desempeño del proceso  $C_p$  y  $P_p$**

Los Índices de Capacidad de Procesos, PCI (*Process Capability Indices*), índices de capacidad y desempeño de medición y proceso,  $C_p/P_p$ , atienden los siguientes criterios en términos de factor de relación y banda de protección.

Criterio	Descripción
$C_p > 1,33$	Proceso existente
$C_p > 1,50$	Proceso nuevo
$C_p > 1,50$	Crítico, seguridad, existente
$C_p > 1,67$	Crítico, seguridad, nuevo

$C_p > 2,00$	Proceso de calidad 6 sigma
$C_p > 2,50$	Caro sin un beneficio directo

**Tabla 1.** Criterios de aceptación del índice de capacidad de procesos  $C_p$ .

El índice de capacidad (habilidad) de procesos  $C_p$ , compara la variabilidad de una medida de calidad del proceso contra especificaciones o tolerancia del producto y asume que el proceso se encuentra en un estado de control estadístico, la capacidad de un proceso ( $PC$ ) se puede definir como el comportamiento natural o inherente de un proceso estable. El índice de desempeño (actuación, comportamiento) de procesos  $P_p$ , es útil en situaciones cuando el proceso no está en estado de control estadístico como indica ASTM E2281-08a [15].

La métrica del índice de capacidad de proceso,  $C_p$ , es el porcentaje de la dispersión del proceso utilizada por la especificación, el cual se calcula en base a la siguiente ecuación.

$$C_p = \frac{\text{Tolerancia de Especificación}}{\text{Capacidad de Proceso}} = \frac{T}{PC} = \frac{USL-LSL}{6 \cdot \sigma_{ST}} \tag{18}$$

Los índices de capacidad de proceso,  $C_p$ , la tolerancia de especificación,  $T$ , y la capacidad de proceso,  $PC$ , normalmente corresponden a una probabilidad de cobertura del 99,73 % del nivel de confianza.

$C_p$	Porcentaje de defectos	Defectos por millón
0,6	7,19 %	71 900
0,7	3,57 %	35 700
0,8	1,64 %	16 400
0,9	0,69 %	6 900
1,0	0,27 %	2 700
1,1	0,096 7 %	967
1,2	0,032 0 %	318
1,3	0,009 6 %	96
1,33	0,006 36 %	64
1,67	0,000 06 %	0,57

**Tabla 2.** El índice de capacidad de procesos  $C_p$  y el porcentaje de defectos correspondiente.

**2.4 Discriminación,  $D$ , relación de discriminación o número de categorías distintas de datos,  $ndc$ , y %GRR**

$$D(ndc) \geq 5; \%GRR < 30 \%$$

$$D(ndc) \geq 14; \%GRR < 10 \%$$

El manual de ‘Análisis de Sistema de Medición’ MSA (*Measurement Systems Analysis*) [16] de la AIAG, y ASTM E2782-11 [17] nos dicen que cuando se inicia la evaluación del sistema de medición de una organización, es útil establecer prioridades en base a lo siguiente. Dado que la variación final (total) se basa en una combinación de la variación del proceso y la variación de las mediciones, ( $\sigma_{Total} = \sqrt{\sigma_{Proceso}^2 + \sigma_{MSA}^2}$ ), cuando se ha aplicado el control estadístico de procesos (SPC) para control de procesos o recopilación (registro) de datos de proceso y si la carta de control indican que el proceso es estable (sesgo dinámicamente estable a lo largo del tiempo) y la variación total es aceptable, el sistema de medición puede considerarse aceptable para este uso y no requiere ser reevaluado por separado. Pero si está presente una condición fuera de control o se encuentran no conformidades en esta situación, lo primero que se debe hacer es evaluar el sistema de medición. Para sistemas de medición cuyo propósito es analizar un proceso, una regla general para la aceptación del sistema de medición es la siguiente. MSA-4 menciona, pero no establece como requisito la incertidumbre de medición aplicada a los procesos de producción [10].

%GRR	Decisión	Comentarios
< 10 %	Generalmente considerado como un sistema de medición <b>aceptable</b>	Recomendado, especialmente útil cuando se intenta ordenar o clasificar partes (piezas de producción) o cuando se requiere un control de proceso asegurado (estrecho).
10 % ... 30 %	Puede ser <b>aceptable</b> para algunas aplicaciones	La decisión deberá fundamentarse, por ejemplo, importancia de la aplicación de la medición, costo de instrumentos de medición, costo de re-trabajo o reparación. Debe ser aprobado por el cliente.
> 30 %	Considerado como <b>inaceptable</b>	Todo esfuerzo debe realizarse para mejorar el sistema de medición. Esta condición puede dirigirse mediante el uso de una estrategia de medición apropiada; por ejemplo, utilizando el resultado promedio de varias lecturas de la misma característica de la parte-pieza de producción con el propósito de reducir la variación final de la medición

**Tabla 3.** Criterios de aceptación y rechazo de la banda de protección del %GRR de MSA.

$$GRR = \sqrt{EV^2 + AV^2} = \sigma_{GRR} = \sigma_{MSA} = \sqrt{\sigma_{repetibilidad\_equipo}^2 + \sigma_{reproducibilidad\_evaluadores}^2} \quad (19)$$

$$TV = \sqrt{GRR^2 + PV^2} = \sigma_{Total} = \sqrt{\sigma_{Proceso}^2 + \sigma_{MSA}^2} \quad (20)$$

$$\%GRR = 100 \cdot \frac{GRR}{TV} = \frac{\sigma_{MSA}}{\sigma_{Total\_Proceso}} \quad (21)$$

**2.4.1 Número de categorías distintas de datos, ndc**

Otra estadística de desempeño de la variabilidad del sistema de medición es el número de categorías distintas (de datos) (*ndc*). Esta estadística indica el número de categorías en las cuales el proceso de medición puede dividirse. Este valor debe ser mayor o igual que 5.

$$ndc = 1,41 \frac{PV}{GRR} = 1,41 \frac{\sigma_{Proceso}}{\sigma_{GRR}} \quad (22)$$

La guía MSA de ASTM E2782-11 utiliza el término habilidad de discriminación (discriminabilidad) del sistema de medición, *D*,

$$D = \sqrt{\frac{2 \cdot \sigma_{Proceso}^2}{\sigma_{GRR}^2} + 1} \approx \frac{1,414 \cdot \sigma_{Proceso}}{\sigma_{GRR}} = \frac{6 \cdot \sigma_{Proceso}}{4,24 \cdot \sigma_{GRR}} \quad (23)$$

En la tabla siguiente se muestra la relación de los índices *C<sub>m</sub>*, *TSR*, *TAR* y *TUR* lineal, con su correspondencia al *ndc* y %GRR.

<i>C<sub>m</sub></i> , <i>TAR</i> , <i>TUR</i>	1	3	3,18	3,55	4	9,95	10
<i>D = ndc</i>	1,41	4,23	4,48	5,00	5,64	14,03	14,10
%GRR	70,7%	31,6%	30,0%	27,1%	24,3%	10,0%	9,9 %

**Tabla 4.** Comparación de los índices *C<sub>m</sub>*, *TAR-TUR*, *D-ndc*, y la banda de protección correspondiente al %GRR de MSA.

**2.5 Capacidad del sistema de medición %Q<sub>MS</sub>, y del proceso de medición %Q<sub>MP</sub>, de acuerdo con ISO 22514-7:2012 y VDA 5:2011**

$$ndc \geq 5$$

$$\%RE < 5 \%$$

$$\%Q_{MS} < 15 \%$$

$$\%Q_{MP} < 30 \%$$

VDA 5:2011, Calificación del proceso de medición [18] es la alternativa de la industria automotriz europea al análisis del sistema de medición MSA-4 de origen norteamericano. ISO 22514-7 [19] es una norma internacional que pretende definir la aplicación de la incertidumbre de medición a procesos de producción [10], diferenciando entre la incertidumbre del sistema de medición *U<sub>MS</sub>*, y la incertidumbre del proceso de medición *U<sub>MP</sub>*.

$$Q_{MS} = \frac{2 \cdot U_{MS}}{TOL} \cdot 100\% \quad (24)$$

En el caso de considerar la calibración como estrategia de confirmación metrológica, la incertidumbre del sistema de medición se evalúa en función de las siguientes magnitudes de influencia.

$$U_{MS} = 2 \cdot u_{MS};$$

$$u_{MS}^2 = u_{Resolución}^2 + u_{Calibración}^2 + u_{Repetibilidad-patrón}^2 + u_{Sesgo}^2 + u_{Linealidad}^2 + u_{Otras}^2 \quad (25)$$

En el caso de considerar la verificación como estrategia de confirmación metrológica, la incertidumbre del sistema de medición se evalúa en función del error máximo permisible que se ha demostrado mediante calibración, verificación de la calibración.

$$U_{MS} = 2 \cdot u_{MS};$$

$$u_{MS}^2 = \frac{EMP^2}{3} \text{ o } u_{MS}^2 = \frac{EMP_1^2}{3} + \frac{EMP_2^2}{3} + \dots \quad (26)$$

En el caso del proceso de medición

$$Q_{MP} = \frac{2 \cdot U_{MP}}{TOL} \cdot 100\% \quad (27)$$

$$U_{MP} = 2 \cdot u_{MP}; \quad u_{MP}^2 = u_{Repetibilidad-piezas}^2 + u_{Reproducibilidad-operadores}^2 + u_{Reproducibilidad-lugar}^2 + u_{Estabilidad}^2 + u_{interacción}^2 + u_{inhomogeneidad-piezas}^2 + u_{Temperatura}^2 + u_{Otras}^2 \quad (28)$$

**2.6 Pruebas de trazabilidad, relación de: especificación, exactitud e incertidumbre de prueba, TSR/TAR/TUR/TUR<sup>2</sup>**

La relación de especificación-exactitud-incertidumbre de prueba de trazabilidad TSR/TAR/TUR, también conocida como 'índice de trazabilidad', atiende los siguientes criterios en términos de factor de relación y banda de protección.

$$TSR-TAR-TUR \geq 4:1$$

$$\%TSR-\%TAR-\%TUR < 25 \%$$

Como ya se mencionó, existe una estrecha conexión entre el índice de capacidad de medición  $C_m$  y otros parámetros derivados que se han utilizado para caracterizar la calidad de las mediciones en varios contextos, algunos de ellos son: relación de medición (*gauging ratio*), regla de fabricante de instrumentos (*gauge maker's rule*), relación de incertidumbre de prueba (*test uncertainty ratio, TUR*) y relación de exactitud de prueba (*test accuracy ratio, TAR*). Estos parámetros típicamente son declarados en forma de relación como la regla 10 a 1 o una *TUR* de 4:1. Es necesario tener cuidado con estas reglas dado que algunas veces su definición es ambigua o incompleta.

El origen de la relación, límites de error o error máximo permisible y "tolerancia". ANSI/NCSL Z540-1 [20] nos indica que en EE.UU. es muy común utilizar el término "tolerancia" al referirse a los "límites de error permisible" de un instrumento de medición, permitidos por: regulaciones, especificaciones del fabricante (usualmente como exactitud), etc.

Análisis de incertidumbre versus relación de exactitud de prueba. La norma Z540-1 decía en el punto referente a métodos de calibración que, "el laboratorio de calibración debe asegurar que la incertidumbre de calibración sea lo suficientemente pequeña para que la adecuación de las mediciones no sea afectada", lo cual como la misma norma dice se puede evaluar mediante el análisis de incertidumbres. Dadas las dificultades de adopción de la GUM (1993, 1995) en EE.UU., en el manual de interpretación y aplicación de la norma Z540-1, desarrollada por NCSL en 1995 [21] se considera la aplicación de la prueba *TAR*:

*"como una alternativa a la falta de realizar el análisis de incertidumbre cambiar a una Relación de Exactitud de Prueba (TAR) de 4:1. Una TAR de 4:1 significa que los límites de error de la especificación probada es igual a o mayor que cuatro veces la combinación de incertidumbres de todos los patrones de medición utilizados en la prueba",*

o expresada con otras palabras de acuerdo a la misma norma,

*"la incertidumbre colectiva de los patrones de medición no debe exceder el 25 % de la tolerancia (ejemplo, especificación del fabricante)*

para cada característica del equipo de medición y prueba calibrado o verificado”.

Algunos se refieren a *TAR* como Relación de Incertidumbre de Prueba o *TUR*. El concepto *TAR* o *TUR* acuñado en Z540-1, es heredado de la norma MIL-STD-45662A (1988) [22] en el punto 5.2 referente a la adecuación de patrones de medición.

Se presentan algunas variantes al momento de calcular esta relación o índice de trazabilidad:

a) *TSR*, diseño y selección de sistema de calibración

$$TSR = S_{ibc} / S_{pvc} = CE_{ibc} / CE_{pvc} \quad (29)$$

Se fija el valor de *TSR*, típico 4:1 y si además se conoce la especificación de exactitud (Clase de Exactitud, *CE* o Incertidumbre) de un patrón de referencia disponible, se puede conocer la especificación del mejor instrumento que es posible calibrar sin degradar o afectar su especificación a causa de las limitaciones del patrón,  $S_{ibc} \geq TSR \cdot S_{pvc}$ . O bien si se tiene una especificación de exactitud objetivo de un instrumento de medición podemos determinar la especificación requerida del patrón de referencia,  $S_{pvc} \leq S_{ibc}/TSR$ .

b) *TAR*, elección de trazabilidad de instrumentos

$$TAR = T_{ibc} / U_{pvc} = EMP_{ibc} / U_{pvc} \quad (30)$$

Se aplica al momento de seleccionar el laboratorio de calibración que fungirá como proveedor de trazabilidad, se fija el valor de *TAR*. Típico 4:1 y el semi-intervalo de la tolerancia o error máximo permisible, así es posible determinar la incertidumbre del patrón de referencia o la capacidad de medición y calibración (CMC) del laboratorio,  $U_{pvc} \leq T_{ibc}/TAR$ .

c) *TUR* lineal, resultado de la calibración, impacto del patrón en el instrumento

$$TUR = U_{ibc} / U_{pvc} \quad (31)$$

La prueba *TUR* es una prueba post-proceso de calibración que se utiliza por los laboratorios y usuarios como índice de aseguramiento de la calidad de los resultados, permite evaluar si la incertidumbre instrumental resultante depende o está influenciada (degradada) por el patrón de referencia utilizado en el servicio de trazabilidad,  $TUR \geq 4 = U_{ibc} / U_{pvc}$ .

d) *TUR* cuadrático, resultado de la calibración, impacto del patrón en el instrumento

$$TUR^2 = U_{ibc}^2 / U_{pvc}^2 \quad (32)$$

Una variante a la prueba de relación lineal de incertidumbre *TUR*, es la relación cuadrática de incertidumbre de prueba  $TUR^2$ , esta variante se genera considerando la contribución de la incertidumbre asociada a los patrones de calibración de acuerdo con la ley de propagación de incertidumbre,  $TUR^2 \geq 10 = U_{ibc}^2 / U_{pvc}^2$ .

e) *%TUD*, desviación entre la incertidumbre resultante de la calibración  $U_{cal} = U_{ibc}$ , de un instrumento con capacidad nominal  $Un_{ibc}$ , desviación resultante de la: contribución, impacto, degradación o herencia por trazabilidad del patrón  $U_{pvc}$ .

$$U_{cal} = U_{ibc} = \sqrt{U_{pvc}^2 + Un_{ibc}^2} \quad (33)$$

$$\%TUD = U_{cal} / Un_{ibc} - 1 \quad (34)$$

Es una variante a la prueba de relación cuadrática de incertidumbre de prueba  $TUR^2$ , las bandas de protección son,  $\%TUD \leq 10\%$  (aceptable);  $30\%$  (puede ser aceptable).

En la tabla se muestra la comparación de resultados entre la relación *TAR/TUR* lineal y la  $TUR^2$ .

<i>TAR</i> <i>TUR</i> lineal	1:1	1,8 3:1	2:1	3:1	3,1 6:1	3,33 :1	4:1	5:1	9:1	10:1
<i>%TAR</i> <i>%TUR</i> lineal	100, 0%	54, 8%	50,0 %	33,3 %	31, 6%	30,0 %	25,0 %	20,0 %	11,1 %	10,0 %
$TUR^2$	1:1	3,3 3:1	4:1	9:1	10: 1	11,1 1:1	16:1	25:1	81:1	100: 1
$\%TUR^2$	100, 0%	30 %	25,0 %	11,1 %	10, 0%	9,0 %	6,3 %	4,0 %	1,2 %	1,0 %

**Tabla 5.** Comparación entre los índices *TAR-TUR* y  $TUR^2$  y la banda de protección correspondiente.

### 3. ESTADÍSTICAS DE DESEMPEÑO EN LA TRAZABILIDAD

En la figura 2 y la tabla 6, se muestran las principales estadísticas de desempeño y su aplicación al evaluar la trazabilidad, vinculando los diferentes niveles jerárquicos, mediante índices y factores de relación, que reflejan la 'adecuación para el propósito' o 'consistencia-coherencia- idoneidad metrológica'

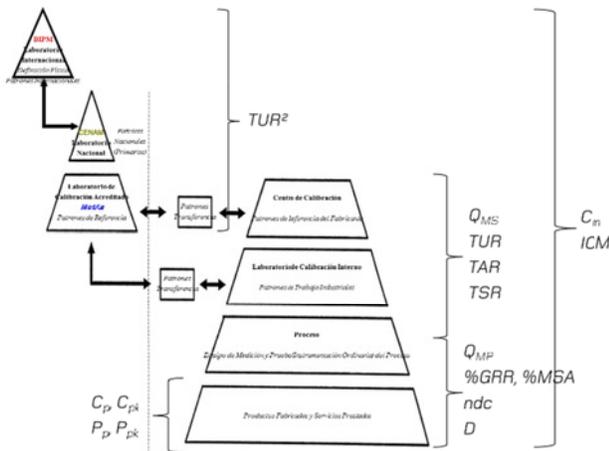


Fig. 2. 'Estadísticas de desempeño' y trazabilidad.

%TUD	Desviación de la relación cuadrática de incertidumbre de prueba	GUM
------	---	-----

Tabla. 6. 'Estadísticas de desempeño' normalizadas

### 4. DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

El adecuado entendimiento de las diferentes estadísticas de desempeño permite establecer tanto su selección, como su aplicación, ya sea para fines de: auditoría, impacto económico de las mediciones, aseguramiento de la calidad de las mediciones, certificación de sistemas de medición, acreditación de laboratorios de metrología.

Uno de los principales problemas al momento de seleccionar la estadística de desempeño más adecuada para evaluar la trazabilidad o la adecuación para el propósito es determinar el tipo de medición o aplicación de las mediciones realizadas: laboratorio de referencia acreditado (llamados secundarios), laboratorio de servicio, laboratorio industrial, usuario de servicios de medición.

En la figura 2, se muestra la aplicación de las estadísticas de desempeño: algunas como  $TUR^2$  y %TUD, se aplican principalmente en institutos nacionales de metrología y laboratorios de referencia que evalúan en forma robusta la incertidumbre de medición considerando sus diferentes fuentes; otras ICM y  $C_m$ , pretenden ser de uso general; las clásicas TSR, TAR, TUR, que se utilizan para los niveles de baja exactitud; y también las estadísticas  $Q_{MP}$ ,  $Q_{MS}$ , %GRR y ndc, normadas con aplicaciones en procesos específicos de alto desempeño (ej. Automotriz, aeronáutica).

Se puede observar (tabla 7) como los índices PCI, relacionados con la capacidad de proceso ( $C_p$ ,  $C_{pk}$ ) y desempeño de proceso ( $P_p$ ,  $P_{pk}$ ) consideran como aceptable valores más pequeños (1,33...2,50) que los índices de capacidad de medición ( $C_m$ ) y relaciones de prueba (TSR, TAR, TUR) que manejan índices aceptables relativamente más grandes (3...10) o índices aún mayores (5...14) al evaluar la discriminación (D) o números de categoría distintas de datos (ndc). Lo anterior es debido a que los índices relacionados con la medición se comparan contra un denominador que considera solo la exactitud del valor de referencia, mientras que los índices relacionados con proceso, se comparan contra denominadores que incluyen principalmente la variabilidad del mismo; lo cual no permite que el valor de los criterios se pueda homologar.

Símbolo	Nombre	Basada en
ICM	Índice de consistencia-coherencia (idoneidad) metrológica o Índice de adecuación al propósito metrológico	ISO 9001 e ISO 10012 + FMEA
$C_m$	Índice de capacidad de medición	JCGM 106 e ISO 22514-7
$C_p$ y $C_{pk}$	Índice de capacidad-habilidad de proceso	PCI y SPC ASTM E2281 ISO 22514-1
$P_p$ y $P_{pk}$	Índice de desempeño de proceso	PCI y SPC ASTM E2281 ISO 22514-1
D	Relación de discriminación	ASTM E2782 MSA
ndc	Número de categorías distintas (de datos) (discriminación)	MSA
%GRR, %MSA o %R&R	Repetibilidad y reproducibilidad del sistema de medición	MSA ASTM E2782
$C_{MP}$ $Q_{MP}$	Relación de capacidad (calificación) del proceso de medición	VDA 5 ISO 22514-7
$C_{MS}$ $Q_{MS}$	Relación de capacidad (calificación) del sistema de medición	VDA 5 ISO 22514-7
TSR %TSR	Relación de especificación de prueba	MIL-STD y Z540
TAR %TAR	Relación de exactitud de prueba	MIL-STD y Z540
TUR %TUR	Relación (lineal) de incertidumbre de prueba	MIL-STD y Z540
$TUR^2$ % $TUR^2$	Relación cuadrática de incertidumbre de prueba	GUM

La desviación aceptable (estadística de desempeño) es mayor para tolerancias (errores máximos permisibles) más pequeños como sucede cuando se asciende en la pirámide de trazabilidad, de las especificaciones del producto a los laboratorios de referencia, como sucede con la estadística de desempeño %TUR<sup>2</sup> y %TUD, lo cual es consistente con el análisis de riesgos (FMEA) al suponer mayor riesgo y efecto en la medición de variables de proceso/especificaciones, que el que se presenta en laboratorios de referencia especializados en metrología.

Es conveniente que los índices de capacidad de medición sean complementados con el estudio de factor de riesgo del sistema de medición.

Las relaciones de prueba *TSR/TAR/TUR*, se siguen utilizando ampliamente en la práctica a pesar de que no atienden de forma clara los aspectos estadísticos relaciones con: probabilidad de cobertura, nivel de confianza (*p*%), ni funciones de densidad de probabilidad (forma normal o rectangular-uniforme); sin embargo son muy sencillas y prácticas, adecuadas para su uso en los niveles de baja-burda exactitud.

	$C_p/P_p$	$C_m$	TUD	TUR <sup>2</sup>	TUR	TUR	TUR	TSR/TAR/TUR	TAR	TAR/TSR	Q <sub>us</sub> /Q <sub>us</sub>	%GRR	ndc	
	SPC-AIAG ASTM E2281-08 ISO 22514-4	JCGM 106:2012 ISO 22514-7:2012	GUM OIML	GUM OIML	ANSI/NCSL Z-540- 1:1994	GUM:1995 QUAM:2000 P1 Eurabib TR 1/2007 OIML R 110	ANSI/NCSL Z-540- 1:1994	ANSI/NCSL Z-540- 1:1994	ANSI/NCSL Z-540- 1:1994	ANSI/NCSL Z-540- 1:1994	MIL-STD-45662- 1988-1980-1962	MSA 4-1AIAG ASTM E2782-11	MSA 4-1AIAG ASTM E2782-11	
$2\sigma_{std}$	$T_{ibc}/2=$ (USL <sub>ibc</sub> - LSL <sub>ibc</sub> )/2													
$U_{std}$	$T_{ibc}/2=$ $\leq CE_{ibc}$	$C_m$												
$U_{std}$	$\leq Emax_{ibc}$ $\leq CE_{ibc}$	$C_m$												
CE std =	CE ibc =								TSR	TAR	TAR/TSR	%FSR (%TAR)		
$U_{std}$	CE ibc =													
$u$	$s_a$													
CMC lab =	$U_{ibc}$	$U_{cal}$	%TUD	%TUR <sup>2</sup>	%TUR				TUR					
$U_{us}$											%Q <sub>us</sub> & %Q <sub>us</sub>			
$U_{up}$	TOL <sub>2</sub>													
GRR	PV	TV										%GRR	ndc o D	
Contribución del patrón de calibración/verificación	Contribución del instrumento calibrado/verificado	Incertidumbre Instrumental	Índice de Capacidad/Desempeño de Proceso	Índice de Capacidad de Medición	% Desviación Riesgo Degradación RELATIVO	% Contribución Impacto CUADRÁTICO	% Contribución Impacto LINEAL	% Significancia $u \leq U_{ibc}$ $u_{cau} \leq 15u$ $u \leq U_{ibc}$ LINEAL	Prueba de Relación de Especificación, Exactitud, Incertidumbre	% Contribución Impacto LINEAL	% Contribución Impacto LINEAL	Capacidad/Calificación del Proceso de medición	% variación de la Repetibilidad y Reproducibilidad del sistema de Medición	Número de Categorías Distintas (de datos), Discriminación
lab std	ibc ibc	$\sqrt{(U_{std} + U_{ibc})^2}$	$6\sigma_{ibc}/\sigma_{std}$	$T_{ibc}/2/U_{std}$ $Emax_{ibc}/U_{ibc}$	$%(U_{cal} - U_{ibc})/U_{ibc}$	$%U_{std}/U_{cal}$	$%U_{std}/U_{cal}$	$%U_{std}/U_{ibc}$	CE ibc/CE std CE ibc/U std U ibc/U std	$%U_{std}/CE_{ibc}$	$%CE_{std}/CE_{ibc}$	$2 \cdot U_{std\_an}/TOL$	% GRR/TV	1.41 - PV/GRR
1,111	1	1,495	0,800	0,9	49,5%	55,2%	74,2%	111,1%	0,9 - 1	111,1%	111,1%	111,1%	74,2%	1,3
1,000	1	1,414	1,000	1	41,4%	50,0%	70,7%	100,0%	1 - 1	100,0%	100,0%	100,0%	70,7%	1,4
0,909	1	1,351	1,100	1,1	35,1%	45,2%	67,3%	90,9%	1,1 - 1	90,9%	90,9%	90,9%	67,3%	1,6
0,882	1	1,333	1,134	1,134	33,3%	43,7%	66,1%	88,2%	1,134 - 1	88,2%	88,2%	88,2%	66,1%	1,6
0,833	1	1,302	1,200	1,2	30,2%	41,0%	64,0%	83,3%	1,2 - 1	83,3%	83,3%	83,3%	64,0%	1,7
0,831	1	1,300	1,204	1,204	30%	40,8%	63,9%	83,1%	1,204 - 1	83,1%	83,1%	83,1%	63,9%	1,7
0,769	1	1,262	1,300	1,3	26,2%	37,2%	61,0%	76,9%	1,3 - 1	76,9%	76,9%	76,9%	61,0%	1,8
0,750	1	1,250	1,333	1,333	25%	36,0%	60,0%	75,0%	1,333 - 1	75,0%	75,0%	75,0%	60,0%	1,9
0,714	1	1,229	1,400	1,4	22,9%	33,8%	58,1%	71,4%	1,4 - 1	71,4%	71,4%	71,4%	58,1%	2,0
0,707	1	1,225	1,414	1,414	22,5%	33,3%	57,7%	70,7%	1,414 - 1	70,7%	70,7%	70,7%	57,7%	2,0
0,667	1	1,202	1,500	1,5	20,2%	30,8%	55,5%	66,7%	1,5 - 1	66,7%	66,7%	66,7%	55,5%	2,1
0,663	1	1,200	1,508	1,508	20%	30,6%	55,3%	66,3%	1,508 - 1	66,3%	66,3%	66,3%	55,3%	2,1
0,655	1	1,195	1,528	1,528	19,5%	30%	54,8%	65,5%	1,528 - 1	65,5%	65,5%	65,5%	54,8%	2,2
0,625	1	1,179	1,600	1,6	17,9%	28,1%	53,0%	62,5%	1,6 - 1	62,5%	62,5%	62,5%	53,0%	2,3
0,600	1	1,166	1,667	1,667	16,6%	26,5%	51,4%	60,0%	1,667 - 1	60,0%	60,0%	60,0%	51,4%	2,4
0,588	1	1,160	1,700	1,7	16,0%	25,7%	50,7%	58,8%	1,7 - 1	58,8%	58,8%	58,8%	50,7%	2,4
0,577	1	1,155	1,732	1,732	15,5%	25%	50,0%	57,7%	1,732 - 1	57,7%	57,7%	57,7%	50,0%	2,4
0,556	1	1,144	1,800	1,8	14,4%	24,0%	48,0%	55,6%	1,8 - 1	55,6%	55,6%	55,6%	48,0%	2,5
0,526	1	1,130	1,900	1,9	13,0%	23,2%	46,6%	52,6%	1,9 - 1	52,6%	52,6%	52,6%	46,6%	2,7
0,500	1	1,118	2,000	2	11,8%	20%	44,7%	50,0%	2 - 1	50,0%	50,0%	50,0%	44,7%	2,8
0,458	1	1,100	2,182	2,182	10%	17,4%	41,7%	45,8%	2,182 - 1	45,8%	45,8%	45,8%	41,7%	3,1
0,400	1	1,077	2,500	2,500	7,7%	13,8%	37,1%	40,0%	2,500 - 1	40,0%	40,0%	40,0%	37,1%	3,5
0,354	1	1,061	2,828	2,828	6,1%	11,1%	33,3%	35,4%	2,828 - 1	35,4%	35,4%	35,4%	33,3%	4,0
0,333	1	1,054	3,000	3	5,4%	10%	31,6%	33,3%	3 - 1	33,3%	33,3%	33,3%	31,6%	4,2
0,320	1	1,050	3,123	3,123	5%	9,9%	30,5%	32,0%	3,123 - 1	32,0%	32,0%	32,0%	30,5%	4,4
0,314	1	1,048	3,180	3,180	4,8%	9,0%	31,8%	31,4%	3,180 - 1	31,4%	31,4%	31,4%	30%	4,5
0,300	1	1,044	3,333	3,333	4,4%	8,3%	28,7%	30,0%	3,333 - 1	30%	30%	30%	28,7%	4,7
0,286	1	1,040	3,500	3,5	4,0%	7,5%	27,5%	28,6%	3,5 - 1	28,6%	28,6%	28,6%	27,5%	4,9
0,282	1	1,039	3,546	3,546	3,9%	7,4%	27,1%	28,2%	3,546 - 1	28,2%	28,2%	28,2%	27,1%	5
0,258	1	1,033	3,873	3,873	3,3%	6,3%	25%	25,8%	3,873 - 1	25,8%	25,8%	25,8%	25,8%	5,5
0,250	1	1,031	4,000	4	3,1%	5,9%	24,3%	25%	4 - 1	25%	25%	25%	24,3%	5,6
0,229	1	1,026	4,359	4,359	2,6%	5%	22,4%	22,9%	4,359 - 1	22,9%	22,9%	22,9%	22,4%	6,1
0,204	1	1,021	4,899	4,899	2,1%	4,0%	20%	20,4%	4,899 - 1	20,4%	20,4%	20,4%	20,0%	6,9
0,200	1	1,020	5,000	5	2,0%	3,8%	19,6%	20%	5 - 1	20%	20%	20%	19,6%	7,1
0,167	1	1,014	6,000	6	1,4%	2,7%	16,4%	16,7%	6 - 1	16,7%	16,7%	16,7%	16,4%	8,5
0,150	1	1,011	6,667	6,667	1%	2,2%	14,8%	15,0%	6,667 - 1	15,0%	15,0%	15%	14,8%	9,4
0,142	1	1,010	7,053	7,053	1%	2,0%	14,0%	14,2%	7,053 - 1	14,2%	14,2%	14,2%	14,0%	9,9
0,125	1	1,008	8,000	8	0,8%	1,5%	12,4%	12,5%	8 - 1	12,5%	12,5%	12,5%	12,4%	11,3
0,111	1	1,006	9,000	9	0,6%	1,2%	11,0%	11,1%	9 - 1	11,1%	11,1%	11,1%	11,0%	12,7
0,101	1	1,005	9,950	9,950	0,50%	1%	10%	10,1%	9,950 - 1	10,1%	10,1%	10,1%	10%	14
0,100	1	1,005	10,000	10	0,50%	1,0%	10,0%	10%	10 - 1	10%	10%	10%	10,0%	14,1
0,067	1	1,002	15,000	15	0,22%	0,4%	6,7%	6,7%	15 - 1	6,7%	6,7%	6,7%	6,7%	21,2
0,050	1	1,001	20,000	20	0,12%	0,2%	5%	5%	20 - 1	5%	5%	5%	5%	28,2
0,030	1	1,000	33,000	33	0,05%	0,1%	3,0%	3,0%	33 - 1	3,0%	3,0%	3,0%	3,0%	46,5
0,010	1	1,000	100,000	100	0,00%	0,0%	1%	1%	100 - 1	1%	1%	1%	1%	141,0

**Tabla. 7.** Comparación de 'Estadísticas de desempeño' y los diferentes criterios de 'banda de protección' (guard-band) 33,3 % (1/3); 30 %; 25 % (1/4); 20 % (1/5); 10 % (1/10) colores: rojo = inaceptable; naranja = cuestionable; amarillo = puede ser aceptable; verde = aceptable

## REFERENCIAS

- [1] BIPM, ISO, GUM, Guide to the expression of uncertainty in measurements, Sèvres: BIPM, 1993.
- [2] EURACHEM, CITAC, Guide. QUAM:2000.P1, Quantifying uncertainty in analytical measurement, EURACHEM/CITAC, 2000.
- [3] eurolab, Technical Report N. 1/2007. Measurement uncertainty revisited: Alternative approaches to uncertainty evaluation, Paris: European Federation of National Associations of Measurement, Testing and Analytical Laboratories (eurolab), 2007-March-14.
- [4] OIML, R 110. International recommendation. Pressure balances, Paris: Organisation Internationale de Métrologie Légale (OIML), 1994.
- [5] BIPM, IEC, ISO, OIML, ISO/IEC Guide 98-3. Uncertainty of measurement - Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM:1995), Geneva: International Organization for Standardization (ISO), International Electrotechnical Commission (IEC), 2005, 2008.
- [6] K.-D. Sommer y M. Kochsiek, «Role of measurement uncertainty in deciding conformance in legal metrology,» *OIML Bulletin*, vol. XLIII, n° 2, p. 19...24, 2002.
- [7] JCGM, 106. Evaluation of measurement data - The role of measurement uncertainty in conformity assessment, Sèvres: Joint Committee for Guides in Metrology (JCGM), BIPM, IEC, IFCC, ILAC, ISO, IUPAC, IUPAP, OIML, 2012.
- [8] ISO, 9001. Sistemas de gestión de calidad - Requisitos (Traducción oficial), Ginebra: Organización Internacional de Normalización (ISO), 2008-11-15.
- [9] ISO, 10012. Measurement management systems - Requirements for measurement processes and measuring equipment, Geneva: International Organization for Standardization (ISO), 2003-04-15.
- [10] G. Skattum, Capability of measurement processes: the next step, Aurora (Chicago), IL: Mitutoyo, Institute of Metrology, 2013.
- [11] ISO/TC 176/SC 2/N1147, ISO/CD 9001:2015. Quality management systems - Requirements, Geneva: International Organization for Standardization (ISO), 2013-06-03.
- [12] AENOR, UNE 66180. Sistemas de gestión de calidad - Guía para la gestión y evaluación metrológica, Madrid: Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR), 2008-febrero.
- [13] «Failure Mode and Effects Analysis,» Wikipedia, 27 March 2014. [En línea]. Available: [http://en.wikipedia.org/wiki/Failure\\_mode\\_and\\_effects\\_analysis](http://en.wikipedia.org/wiki/Failure_mode_and_effects_analysis).
- [14] AIAG, FMEA. Análisis de modos y efectos de fallas potenciales, 4th ed., Automotive Industry Action Group (AIAG), 2008-08-05.
- [15] ASTM, E2281-08a. Standard practice for process and measurement capability indices, Conshohocken: ASTM International, 2008-Oct-01.
- [16] AIAG, MSA. Measurement systems analysis, 4th ed., Southfield, Michigan: Automotive Industry Action Group (AIAG), 2010-June.
- [17] ASTM, E2782-11. Standard guide for measurement systems analysis (MSA), West Conshohocken, PA: ASTM International, 2011-Nov-15, published 2012-February.
- [18] VDA, 5. Capability of measurement processes, Berlin: Verband der Automobilindustrie e.V. (VDA), 2011.
- [19] ISO, 22514-7. Statistical methods in process management - Capability and performance - Part 7: Capability of measurement process, Geneva: International Organization for Standardization (ISO), 2012-09-15.
- [20] ANSI, NCSL, ANSI/NCSL Z540-1-1994. American national standard for calibration - Calibration laboratories and measuring and test equipment - General requirements, Boulder, CO.: American National Standards Institute (ANSI), National Conference of Standards Laboratories (NCSL), 1994-July-27.
- [21] NCSL, Handbook for the interpretation and application of ANSI/NCSL Z540-1-1994, National Conference for Standard Laboratories (NCSL), 1995-October-17.
- [22] MIL-STD, 45662A. Military standard - Calibration systems requirements, Washington, DC: Department of Defense USA, 1988-August-01.

## MONITOREO ESTADÍSTICO DE TIEMPOS DE CAMBIO DE CALIBRACIONES

María Gpe. Russell Noriega. y Enrique Villa Diharce.  
Universidad Autónoma de Sinaloa,  
Av. Universidad 940, Culiacán Sin. 80010, México.  
Centro de Investigación en Matemáticas,  
Apdo. Postal 402, Guanajuato, Gto. 36000, México.  
[mgrussell@uas.edu.mx](mailto:mgrussell@uas.edu.mx), [villadi@cimat.mx](mailto:villadi@cimat.mx)

**Resumen:** El monitoreo de procesos de calibración de instrumentos de medición se realiza con el apoyo de cartas de control. Cuando una carta de control indica que un proceso ha cambiado, no nos indica en que tiempo ocurrió dicho cambio, solo nos indica que en alguno de los parámetros de la recta de calibración ha habido un cambio. En este trabajo proponemos un procedimiento para estimar el tiempo de ocurrencia del cambio.

### 1. INTRODUCCIÓN

El monitoreo de procesos de calibración de instrumentos de medición se realiza con el apoyo de cartas de control, cuyo origen se dio en el monitoreo de procesos industriales. Croarkin y Varner [1] propusieron una carta de control tipo Shewhart para el monitoreo de las calibraciones, dándole seguimiento a las desviaciones entre la medición de un patrón de referencia y el valor conocido (correspondiente). Algún tiempo después, en la literatura de control estadístico de procesos (CEP) surgieron otras cartas de control [2, 3] que pueden utilizarse para el monitoreo de procesos de calibración, con la ventaja de tener un mejor desempeño, ya que detectan más rápidamente cambios en los procesos de calibración. Esta mejoría se debe a que en estas cartas se incluye un procedimiento conocido como EWMA (Promedios móviles ponderados exponencialmente), que fue expuesto inicialmente por Roberts [4], que tiene el efecto de detectar más rápidamente que las cartas tipo Shewhart, cambios sostenidos en un proceso.

En Russell y Villa [5] planteamos una modificación a la carta original de Croarkin y Varner (que aquí denominamos carta NIST, ya que fue publicada en el manual en línea del NIST [6]), que consiste en incluir el proceso EWMA en la estadística de control (2). Con esto, logramos acelerar la detección de cualquier cambio en la recta de calibración. En este trabajo proponemos un procedimiento para estimar el punto de cambio de alguno de los parámetros de la recta de calibración. El conocimiento del tiempo en que cambió una recta de calibración es importante para saber en qué momento las

mediciones pierden su exactitud. Explicamos cómo determinar el tiempo de cambio de la pendiente, el intercepto y la varianza de la recta de calibración. Mostramos además un estudio de simulación para exponer el desempeño de los procedimientos propuestos.

La comparación del desempeño de diferentes tipos de cartas de control se basa en la longitud de corrida promedio (ARL, por sus siglas en inglés). Denominamos longitud de corrida (RL, por sus siglas en inglés) al número de puntos graficados en la carta de control hasta que aparece una señal fuera de control. La RL no puede usarse como un parámetro que caracteriza a una carta, por ser aleatorio, pero su esperanza, esto es, la ARL, sí. Cuando se tiene un cambio en un proceso, nos interesa que la carta que utilizamos para su monitoreo, tenga una ARL pequeña. En la comparación de dos tipos de cartas de control, preferimos la carta que presenta una ARL menor en la detección de un cambio en el proceso.

En la Sección 2 se comentan y explican las cartas de control NIST y EWMA/NIST que se pueden utilizar para el monitoreo de procesos de calibración. En la Sección 3 se discute la estimación del tiempo de cambio de uno o más parámetros de la recta de calibración. El método propuesto se basa en la función de verosimilitud. En la Sección 4 expone un estudio de simulación para ilustrar los procedimientos que aquí se proponen para estimar el tiempo de cambio del proceso de calibración. En la Sección 5 se presentan las conclusiones del estudio.

**2. CARTAS DE CONTROL**

Cuando el proceso de calibración esta en control estadístico, el modelo de medición fundamental es el modelo de regresión lineal,

$$y_{ij} = \beta_{00} + \beta_{10}x_{ij} + \varepsilon_{ij}, \quad (1)$$

con  $i = 1, 2, \dots, n$ ,  $j = 1, 2, \dots, m$ , donde  $y_{ij}$  es la  $i$ -ésima medición al tiempo  $j$  del  $i$ -ésimo patrón de referencia  $x_{ij} = x_i$ . Además, suponemos que los términos  $\varepsilon_{ij}$  son variables aleatorias independientes e idénticamente distribuidas, con distribución normal, con media cero y varianza  $\sigma_0^2$ . En este trabajo suponemos que los valores de los parámetros de control  $\beta_{00}, \beta_{10}$  y  $\sigma_0^2$  son conocidos. En tal caso decimos que la construcción de la carta de control se encuentra en la Fase II.

La carta de control, propuesta por Croarkin y Varner se basa en el principio de calibración o regresión inversa para construir la estadística de control  $Z_{ij}$  como el residuo en la escala de los valores de referencia ( $x_{ij}$ ), como se muestra en la ecuación (2). Para monitorear el proceso de calibración, graficamos en la carta de control, la estadística  $Z_{ij}$  contra el tiempo de la  $j$ -ésima muestra,

$$Z_{ij} = \frac{y_{ij} - \beta_{00}}{\beta_{10}} - x_{ij}. \quad (2)$$

Los autores recomiendan que se hagan tres mediciones ( $n=3$ ) en el proceso de calibración, dos en los extremos y una en el centro del intervalo de medición. Podemos ver fácilmente que cuando el proceso de calibración esta en control estadístico, la desviación  $Z_{ij}$  tiene una distribución Normal con media cero y varianza  $\sigma_0^2 / \beta_{10}^2$ . De acuerdo con esto, los límites de control en esta carta, están dados por

$$LCL = -z_{\alpha^*}(\sigma_0 / \beta_{10}), \quad UCL = z_{\alpha^*}(\sigma_0 / \beta_{10}), \quad (3)$$

donde  $z_{\alpha^*}$  es el cuantil superior de la distribución normal estándar y  $\alpha^* = \{1 - \exp[\log(1 - \alpha)/n]\} / 2$ ,

es la corrección de Bonferroni, donde  $n$  es el número evaluaciones en cada período de tiempo, que se propone igual a tres y  $\alpha$  se elige de tal manera que tengamos una determinada longitud de corrida promedio en control, usando la relación  $ARL_0 = 1 / \alpha$ .

Esta carta tiene un desempeño claramente menor que otras cartas que se han propuesto en los últimos años, como la carta EWMA/R [2] y EWMA3 [3], ya que estas tienen un ARL menor que la carta NIST. Considerando la ventaja de estas cartas más recientes en la detección temprana de los cambios en la recta de calibración, en Russell y Villa [5] propusimos una modificación a la carta NIST de Croarkin y Varner, que consiste en introducir el procedimiento EWMA. Con esto se logró que la nueva carta identificada como EWMA/NIST tenga un desempeño comparable con las cartas arriba mencionadas [2,3]. En la carta modificada EWMA/NIST monitoreamos las desviaciones  $Z_{ij}$  corregidas por el esquema EWMA, es decir,

$$W_i(j) = \theta Z_{ij} + (1 - \theta)W_i(j - 1), \quad (4)$$

Con  $W_i(0) = 0$ . Como en todas las cartas tipo EWMA,  $\theta$  es una constante de suavizado cuyo valor determina la magnitud de los cambios que detecta. En esta carta se detecta una señal de fuera de control, tan pronto como  $W_i(j)$  sea menor que el límite de control inferior  $LCL$  o mayor que el límite de control superior  $UCL$ , donde

$$LCL = -L \frac{\sigma_0}{\beta_{10}} \sqrt{\frac{\theta}{2 - \theta}}, \quad UCL = L \frac{\sigma_0}{\beta_{10}} \sqrt{\frac{\theta}{2 - \theta}}.$$

La constante  $L$  se elige de tal manera que la ARL en control tenga un valor específico.

**3. ESTIMACIÓN DEL TIEMPO DE CAMBIO DE UN PROCESO DE CALIBRACIÓN**

Cuando una carta de control indica que hay un cambio en algún parámetro de la recta de calibración, no indica en que tiempo ocurrió el cambio. El conocimiento del tiempo de cambio es de gran utilidad, ya que esto nos permite conocer a partir de qué momento, el instrumento de medición perdió sus características de calibración, como por ejemplo la pendiente o el intercepto de la recta de calibración. En esta sección estimamos por máxima verosimilitud [7] el tiempo de cambio de uno o más parámetros de la recta de calibración.

En las siguientes subsecciones obtenemos la función de log-verosimilitud del tiempo de cambio  $\tau$  y del parámetro que cambia respectivamente en la recta de calibración. De esta función obtenemos la log-verosimilitud perfil  $l_p(\tau)$  de  $\tau$ , así como la estimación máximo-verosímil del parámetro que sufre el cambio. La estimación de máxima verosimilitud del tiempo de cambio, es el valor de  $\tau$  que maximiza la log-verosimilitud perfil de  $\tau$ , esto es,

$$\hat{\tau} = \arg \max_{\tau} (l_p(\tau))$$

### 3.1 Cambio en la pendiente

Consideramos que se está usando una carta de control para monitorear el proceso de calibración y en un momento determinado, la carta da una señal de fuera de control. Esto nos dice que el proceso ha cambiado, pero no nos indica cuando se inició el cambio. Si tenemos información de que solo la pendiente ha cambiado y queremos investigar cuando se inició el cambio, asumimos que el proceso se mantuvo en un estado de control estadístico hasta un tiempo  $\tau - 1$  (desconocido) y luego, a partir del tiempo  $\tau$ , el proceso de calibración cambia, significando esto que a partir de  $\tau$ , la pendiente cambió de  $\beta_{10}$  a  $\beta_{11}$ . Se puede ver fácilmente que la distribución de la desviación  $Z_{ij}$  a partir del tiempo  $\tau$  es una distribución Normal, con media  $((\beta_{11} - \beta_{10}) / \beta_{10})x_j$  y varianza  $\sigma_0^2 / \beta_{10}^2$ .

En este caso la función log-verosimilitud del tiempo de cambio  $\tau$  y la nueva pendiente  $\beta_{11}$  es,

$$l(\tau, \beta_{11}) = -\frac{\beta_{10}^2}{2\sigma_0^2} \left\{ \sum_{j=1}^{\tau-1} \sum_{i=1}^3 z_{ij}^2 + \sum_{j=\tau}^n \sum_{i=1}^3 [z_{ij} - (\beta_{11} - \beta_{10})\beta_{10}^{-1}x_i]^2 \right\} \quad (5)$$

La log-verosimilitud perfil de  $\tau$ , cuando cambió la pendiente es,

$$l_p(\tau) = \max_{\beta_{11}} (l(\tau, \beta_{11})).$$

### 3.2 Cambio en el intercepto

Consideramos ahora que en un tiempo  $\tau$  el cambio en la recta de calibración se da en el intercepto. Esto ocurre cuando el intercepto cambia de  $\beta_{00}$  a  $\beta_{01}$ , la desviación  $Z_{ij}$  tiene una distribución Normal con media  $(\beta_{01} - \beta_{00}) / \beta_{10}$  y varianza  $\sigma_0^2 / \beta_{10}^2$ . La función log-verosimilitud para  $\tau$  y  $\beta_{01}$ , obtenida a partir de la distribución de  $Z_{ij}$  en los diferentes tiempos es,

$$l(\tau, \beta_{01}) = -\frac{\beta_{10}^2}{2\sigma_0^2} \left\{ \sum_{j=1}^{\tau-1} \sum_{i=1}^3 z_{ij}^2 + \sum_{j=\tau}^n \sum_{i=1}^3 [z_{ij} - (\beta_{01} - \beta_{00}) / \beta_{10}]^2 \right\} \quad (6)$$

La log-verosimilitud perfil de  $\tau$ , cuando cambió el intercepto a  $\beta_{01}$  es,

$$l_p(\tau) = \max_{\beta_{01}} (l(\tau, \beta_{01})).$$

### 3.3 Cambio en la varianza

Si el cambio se da en la varianza de la recta de calibración, esto es, al tiempo  $\tau$  la varianza pasa de  $\sigma_0^2$  a  $\sigma_1^2$ , la desviación  $Z_{ij}$  tiene una distribución Normal con media cero y varianza  $\sigma_1^2 / \beta_{10}^2$ . En este caso, la función log-verosimilitud de  $\tau$  y  $\sigma_1^2$  es,

$$l(\tau, \sigma_1) = -3(\tau-1)\log(\sigma_0) - 3(n-\tau-1)\log(\sigma_1) - \left[ \frac{\beta_{10}}{2\sigma_0^2} \sum_{j=1}^{\tau-1} \sum_{i=1}^3 z_{ij}^2 + \frac{\beta_{10}}{2\sigma_1^2} \sum_{j=\tau}^n \sum_{i=1}^3 z_{ij}^2 \right] \quad (7)$$

La log-verosimilitud perfil de  $\tau$ , cuando cambia la varianza es,

$$l_p(\tau) = \max_{\sigma_1} (l(\tau, \sigma_1)).$$

### 3.4 Cambio en uno o más parámetros

En los tres casos anteriores consideramos solo el cambio de un parámetro y además sabemos cual parámetro cambió. Ahora vamos a suponer que hubo un cambio en la recta de calibración, pero no sabemos que parámetro o parámetros cambiaron. En este caso, los parámetros de la recta de regresión hasta el tiempo  $\tau - 1$  son  $\beta_{00}, \beta_{10}$ , y

$\sigma_0^2$ . Después, a partir de  $\tau$  suponemos que puede cambiar cualquier parámetro de la recta de calibración, por lo cual, la log-verosimilitud ahora debe ser función de  $\tau$  y de los tres parámetros  $\beta_{01}$ ,  $\beta_{11}$ , y  $\sigma_1^2$ . En este caso, la desviación  $Z_{ij}$  a partir del tiempo  $\tau$  tiene una distribución Normal con media  $\mu_{ij}$  y varianza  $\sigma_{ij}^2$ , dadas por

$$\mu_{ij} = \frac{\beta_{01} - \beta_{00}}{\beta_{10}} - \frac{\beta_{11} - \beta_{10}}{\beta_{10}} x_{ij}, \quad \sigma_{ij}^2 = \frac{\sigma_1^2}{\sigma_0^2}.$$

Por lo anterior, la función log-verosimilitud es,

$$l(\tau, \beta_{01}, \beta_{11}, \sigma_1) = -3(\tau - 1) \log(\sigma_0) - 3(n - \tau - 1) \log(\sigma_1) - \left[ \frac{\beta_{10}}{2\sigma_0^2} \sum_{j=1}^{\tau-1} \sum_{i=1}^3 z_{ij}^2 + \frac{\beta_{10}}{2\sigma_1^2} \sum_{j=\tau}^n \sum_{i=1}^3 (z_{ij} - \mu_{ij})^2 \right].$$

En este caso, donde pueden cambiar los tres parámetros de la recta de calibración, la log-verosimilitud perfil de  $\tau$  es la log-verosimilitud anterior maximizada por los tres parámetros de la recta de calibración, esto es,

$$l_p(\tau) = \max_{\beta_{01}, \beta_{11}, \sigma_1} (l(\tau, \beta_{01}, \beta_{11}, \sigma_1)).$$

En la siguiente sección estudiamos el desempeño de este procedimiento de detección del tiempo de cambio de la recta de calibración, tanto en el caso en que sabemos cuál parámetro cambio, como cuando solo sabemos que la recta cambió.

#### 4. SIMULACIONES

Llevamos a cabo un estudio de los procedimientos propuestos para determinar el tiempo de cambio, a través de simulaciones de procesos de calibración en los que ocurre un cambio a partir de un tiempo determinado. Primero consideramos que ha ocurrido un cambio en un parámetro identificado y después estudiamos el caso en que solo sabemos que ha habido un cambio, pero no sabemos que parámetro cambió. En todos los ejemplos simulamos en cada uno de los diez tiempos tres desviaciones  $Z_{ij}$ ,  $i = 1, 2, 3$ , que corresponden a las mediciones que se hacen de los tres patrones de referencia (bajo, mediano y alto). En los primeros cuatro tiempos asumimos que la recta de calibración se mantiene en control estadístico, esto es, que los parámetros de la recta de calibración son,  $\beta_{00} = 3$ ,

$\beta_{10} = 2$  y  $\sigma_0 = 1$ . Estos valores son los que se han utilizado en la literatura, como podemos ver en [2,5]. Luego, consideramos que al tiempo  $\tau = 5$ , cambió uno de los parámetros y se mantuvo fijo hasta el final. Consideramos diez tiempos de medición, porque es un número suficiente para ilustrar el comportamiento de la función de verosimilitud. En las Tablas 1, 2 y 3 se presentan los valores de la log-verosimilitud perfil y la estimación del parámetro que cambió, condicionada por el valor de  $\tau$  en cada evaluación. En los tres casos la verosimilitud perfil  $l_p(\tau)$  se maximiza en  $\tau = 5$ . Esto es, la estimación de máxima verosimilitud coincide con el valor del tiempo de cambio,  $\tau = 5$  que utilizamos en las simulaciones. En estos casos, la carta de control nos está indicando que hubo un cambio en la desviación estándar en  $\tau = 5$ . Los valores utilizados para los parámetros que cambiaron son:  $\beta_{01} = 4.0$ ,  $\beta_{11} = 3.0$  y  $\sigma_1 = 2.0$ .

Consideramos además el caso en que sabemos que hubo un cambio en la recta de calibración, pero no sabemos cuál parámetro cambió, ni en qué tiempo inició el cambio. En este caso estimamos el tiempo  $\tau$  en que inicia el cambio del proceso de calibración. Simulamos un proceso de calibración que inicia en control estadístico, con los valores de los parámetros que utilizamos antes. A partir del tiempo  $\tau = 5$  introducimos un cambio en uno de los parámetros, que se mantiene hasta el tiempo  $\tau = 10$ . Consideramos los mismos desplazamientos de los parámetros que usamos anteriormente. En las Tablas 4, 5 y 6, tenemos los resultados para los casos en que cambió, la pendiente, el intercepto y la varianza respectivamente. En los tres casos encontramos que la función de log-verosimilitud se maximiza en  $\tau = 5$ , esto es, estima bien el tiempo de cambio. En la Tabla 4 encontramos que el procedimiento estima muy bien la pendiente (que cambió de 2.0 a 3.0). En cambio, como observamos en las Tablas 5 y 6, el intercepto (que cambió de 3.0 a 4.0) y la desviación estándar (que cambió de 1.0 a 2.0) quedan subestimados. Estas variaciones en las estimaciones son una manifestación de su carácter aleatorio.

**Tabla 1.** Log-verosimilitud perfil del tiempo de cambio  $\tau$  y estimación condicional de la pendiente, cuando tenemos un desplazamiento en la pendiente de la recta de calibración.

$\tau$	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$l_p(\tau)$	-98.08	-95.76	-95.20	-93.43	-104.27	-114.46	124.85	-135.20	-147.02
$\hat{\beta}_{11}$	2.69	2.78	2.88	3.03	3.03	3.04	3.04	3.05	2.96

**Tabla 2.** Log-verosimilitud perfil del tiempo de cambio  $\tau$  y estimación condicional del intercepto, cuando tenemos un desplazamiento en el intercepto de la recta de calibración.

$\tau$	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$l_p(\tau)$	-7.17	-6.41	-6.31	-5.09	-5.71	-7.16	-6.78	-6.65	-8.95
$\hat{\beta}_{01}$	3.76	3.88	3.95	4.15	4.19	4.14	4.38	4.72	4.68

**Tabla 3.** Log-verosimilitud perfil del tiempo de cambio  $\tau$  y estimación condicional de la desviación estándar, cuando tenemos un desplazamiento en la desviación estándar de la recta de calibración.

$\tau$	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$l_p(\tau)$	-25.55	-24.55	-23.76	-22.59	-23.59	-25.57	-23.96	-25.84	-29.88
$\hat{\sigma}_1$	1.54	1.62	1.70	1.84	1.84	1.83	2.08	2.17	2.01

**Tabla 4.** Log-verosimilitud perfil del tiempo de cambio  $\tau$  y estimación condicional de la pendiente, cuando tenemos un desplazamiento en la pendiente de la recta de calibración.

$\tau$	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$l_p(\tau)$	-34.15	-29.50	-22.89	-4.46	-31.82	-59.13	-86.49	-110.91	-126.5
$\hat{\beta}_{01}$	2.74	2.92	3.08	3.22	3.11	3.16	3.69	2.52	1.24
$\hat{\beta}_{11}$	2.70	2.75	2.85	2.99	2.99	2.99	2.85	3.00	3.18
$\hat{\sigma}_1$	2.13	2.05	1.66	.66	.69	.76	.76	.56	.068

**Tabla 5.** Log-verosimilitud perfil del tiempo de cambio  $\tau$  y estimación condicional del intercepto, cuando tenemos un desplazamiento en el intercepto de la recta de calibración.

$\tau$	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$l_p(\tau)$	-1.22	-1.48	-4.85	1.26	.90	.28	-2.05	-.30	-3.96
$\hat{\beta}_{01}$	3.28	3.28	3.26	3.57	3.78	3.27	3.22	3.78	4.22
$\hat{\beta}_{11}$	2.04	2.06	2.08	2.06	2.05	2.13	2.14	2.10	2.05
$\hat{\sigma}_1$	.63	.64	.60	.54	.53	.47	.49	.31	.37

**Tabla 6.** Log-verosimilitud perfil del tiempo de cambio  $\tau$  y estimación condicional de la desviación estándar, cuando tenemos un desplazamiento en la desviación estándar de la recta de calibración.

$\tau$	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$l_p(\tau)$	-20.69	-19.85	-19.31	-18.53	-18.89	-21.65	23.23	22.92	21.94
$\hat{\beta}_{01}$	2.81	2.59	2.61	2.17	1.32	1.61	2.82	3.60	3.98
$\hat{\beta}_{11}$	2.07	2.12	2.13	2.21	2.30	2.18	2.01	1.85	1.82
$\hat{\sigma}_1$	1.30	1.36	1.42	1.47	1.41	1.17	1.01	1.17	.44

## 5. CONCLUSIONES

Cuando monitoreamos un proceso de calibración con una carta de control, esta nos indica en un momento dado que el proceso ha cambiado. El conocimiento del tiempo en que el proceso cambió es importante, para determinar la causa que originó el cambio. En este trabajo hemos propuesto un procedimiento para estimar el tiempo de cambio de los parámetros de una recta de calibración, cuando una carta de control nos indica que la recta de calibración ha cambiado.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo de investigación tuvo un apoyo parcial de la Universidad Autónoma de Sinaloa, a través del proyecto PROFAPI2012/181, "Desarrollo de Métodos Estadísticos con Aplicaciones en Metrología".

## REFERENCIAS

- [1] C. Croarkin and R. Varner. "Measurement assurance for dimensional measurements on integrated-circuit photomasks", NBS Technical Note 1164, US Department of Commerce, Washington DC, USA. 1982.
- [2] L. Kang y S.L. Albin. "On-line monitoring when the process yields a linear profile", Journal of Quality Technology, Vol. 32, pag. 418-426. 2000.
- [3] K. Kim, M.A. Mahmoud y W.H. Woodall. "On the monitoring of linear profiles", Journal of Quality Technology, Vol. 35, pag. 317-328. 2003.
- [4] S.W. Roberts "Control Chart Tests Based on Geometric Moving Averages", Technometrics 1, pag. 239-250. 1959.
- [5] M.G. Russell y Villa E. "Monitoreo estadístico de perfiles de calibración" Memorias del

Simposio de Metrología 2012. Querétaro, Qro. 8-12 de Octubre de 2012.

- [6] NIST/SEMATECH, <http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/mpc/section3/mpc37.htm>, Diciembre, 2011.
- [7] D.A. Sprott. Statistical Inference in Science. New York, Springer 2000.

# PROPAGATION OF UNCERTAINTY IN THE LAPLACE-YOUNG EQUATION FOR SURFACE TENSION MEASUREMENTS, WITH R

Christian Bouchot §, Jesús C. Sánchez Ochoa, José Luis Castro Quilantán.  
 Instituto Politécnico Nacional. ESIQIE  
 UPALM, Zacatenco. México D.F.  
 § cbouchot@ipn.mx

**Abstract:** The shape of drops and Laplace-Young equations allow to determine the surface tensions in fluid-fluid systems. The propagation of uncertainty in such a measurement model is addressed in terms of inverse modelling and processed through the statistical R language on a synthetic water drop. The uncertainty in the parameters of the model is determined as well as the uncertainty in the surface tension using the GUM procedures. A relation is made between the quality of the drop profile, the accuracy of the fluids densities and the uncertainty of the resulting surface tension.

## 1. INTRODUCTION

The measurement of surface tension by means of the sessile or pendant drop analysis is a well-known technique [1-3, 5, 11]. It has been widely reported in the literature since the famous works of Bashforth and Adams [1] who first proposed numerical solutions to the *Laplace-Young* equations to describe drop profiles. Nowadays, researchers are still publishing about these techniques. It is remarkable that only a few of them are directly involved with the related metrological aspects. We found that the main topics of metrological interest about these techniques were first focused on the resolution of the *Laplace-Young* (L-Y) system of first-order differential equations [1-4]. The set of L-Y equations describes the shape of sessile and pendant drops and the solutions provide an efficient tool to determine surface tensions in fluid-fluid systems. Along with the numerical aspects, the experimental characteristics of the methods were also deeply investigated. From the frame-grabbers issues to the quality and characteristics of image profile detection algorithms, through optical aberration corrections, many aspects of the experiments have been explored [5, 6].

The propagation of uncertainty in the L-Y equations (eq. 1) and the surface tension equation (eq. 2) is barely reported in the literature and is basically reduced to post-measurement analysis, i.e. assuming that the uncertainties in the parameters of the model (eq. 1) are known. Some Monte Carlo simulations were once implemented [2] to provide some insight into the uncertainty in surface tension measurements.

The determination of the parameters of the L-Y equations which, in turn, are used to determine the surface tension is a problem of inverse modelling. The parameters of the system of differential equations that predicts the experimental observation (the drop profile) are part of the measurand (the surface tension) and are unknown [7].

The R language [8] is currently used for some applications in metrology. Examples of this are *metRology* (a GUM oriented R package) [9] and *UncertaintyMachine* [10], a Java interface to R functions for multivariate explicit measurement model analysis with *Monte Carlo*.

In this paper, we propose to set part of the uncertainty propagation problem, in the case of pendant drops, in the framework of the statistical language R. We first set the problem and present results of the analysis of uncertainty propagation in the case of a theoretically designed (synthetic) water drop (see section 2).

## 2. THE L-Y EQUATIONS AND INVERSE MODELLING SETUP IN R

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dx}{ds} = \cos(\varphi) \\ \frac{dz}{ds} = \sin(\varphi) \\ \frac{d\varphi}{ds} = \frac{2}{R_0} - \frac{\Delta\rho g}{\gamma} z - \frac{\sin(\varphi)}{x} = \frac{2}{R_0} - \frac{Bo}{R_0^2} z - \frac{\sin(\varphi)}{x} \end{array} \right. \quad (1)$$

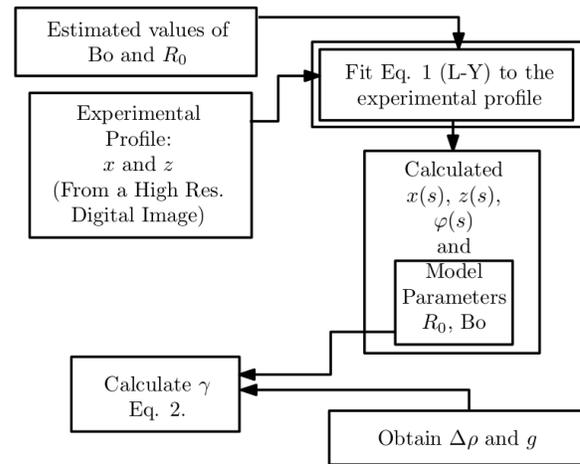
The set of L-Y equations is usually written as a system of three ordinary differential equations that describes the simultaneous variations of the dimensions of a drop (eq. 1 is written for an

axisymmetric pendant drop [11]). The dimensions are  $x$  in the horizontal direction,  $z$  in the vertical direction and  $\varphi$ , the angle between the horizontal plane and the local tangent to the surface of the drop. The “time” variable  $s$  is the arc length at a local point in the drop profile from its apex. Eq. 1 is written for the so-called Axisymmetric Drop Shape Analysis (ADSA) [11, 12]. The boundary conditions are  $x = z = \varphi = 0$  at the apex. Eq. 1 is nowadays commonly solved by means of a fourth order Runge-Kutta numerical scheme [4]. As far as it has no analytical solution [1], the Runge-Kutta numerical scheme has indeed allowed huge progress in generating accurate and reproducible solutions.

The group of physical quantities  $\Delta\rho$ ,  $g$ ,  $R_0$  and  $\gamma$ , gathered in the dimensionless Bond Number:  $Bo$ , are respectively the density variation through the drop interface, the local acceleration of gravity, the radius of curvature at the apex and the surface tension, which is the measurand in this case. The first two quantities can be determined from appropriate density measurements and local gravity measurements. The gravity data can be obtained, for instance, from the INEGI in Mexico [13]. The density change, at given temperature and pressure, can be obtained from a variety of methods either experimentally or by means of available and accurate thermodynamic correlations or equation of state [16, 17]. The remaining two parameters,  $\gamma$  or  $Bo$ , and  $R_0$  are more difficult to obtain. A wide range of methods, both geometrical or numerical have been employed over the years to obtain reliable values of these parameters from digitized drop images. The ADSA method is one of the most widely used [11]. Assuming that a high quality drop profile is available, centered at the apex, and scaled to metrical units, one way to obtain the values for  $\gamma$  and  $R_0$  and  $Bo$  is to fit the solution of the L-Y equations to this experimental profile. Once the best fit is obtained, the surface tension is obtained from the fitted parameters as:

$$\gamma = \Delta\rho g \frac{R_0^2}{Bo} \tag{2}$$

We consider that this is an inverse modelling problem, where the functional parameters within a set of differential equations contain the measurand. The approach is illustrated in Figure 1. The available input quantities are the  $x$  and  $z$  coordinates of each point of a digital profile which are to be compared to the simultaneous projections,  $x(s)$  and  $z(s)$ , of the optimized solutions of eq. 1 onto the  $(x, z)$  plane. This kind of measurement model, can currently be analyzed, in terms of propagation of uncertainty, only in the frame of the Supplement 1 of the GUM [14].



**Fig. 1.** The inverse modelling problem in the determination of  $\gamma$ .

In order to address the propagation problem, we used R and packages inside such as *FME*. The package *FME* stands for a “Flexible Modelling Environment for Inverse Modelling, Sensitivity, Identifiability, and Monte Carlo Analysis” [15]. A first step consists in setting the L–Y system of equations (eq. 1). The parameters of the model and the initial conditions are defined as input in the solver as shown as an R code in Table 1.

The method uses the R function *ode* of the *odeSolve* package. This code generates, as a data frame, the half profile of a synthetic drop up to  $s = 0.7$  cm with steps of 0.001 cm. In this work we generated a water-like drop with the following parameters:  $Bo = 0.377297682$  and,  $R_0 = 0.166666$  cm. This corresponds to some water drop with a surface tension that is exactly  $\gamma = 72.0$  mJ/m<sup>2</sup>, if the local gravity is  $g = 977.95559$  cm/s<sup>2</sup> (INEGI Gravimetric Station 207027, México D.F., Del. G. A. Madero – IPN.) and  $\Delta\rho = 1.0$  g/cm<sup>3</sup>.

**Table 1.** Setup of the Differential Equation.

```

LYSE<-function(pars,tet_0=0, dx_0=1e-15, z_0=0){
  derivs<-function(s,geom,pars){
    with(as.list(c(pars,geom)),{
      dtet <- 2.0/rho*sin(tet)/x-Bo*z/rho^2
      dx <- cos(tet)
      dz <- sin(tet)
      return(list(c(dtet,dx,dz))) }) }
  x_inp <- with(as.list(pars), dx_0)
  geom <- c(tet=tet_0, x=x_inp, z=z_0)
  metric <- seq(0,0.7, by=0.0010)
  out <- ode(y = geom, times = metric, func = derivs,
            parms = pars)
  as.data.frame(out) }
  
```

This profiles has 1402 points, and is used as the reference in this work.

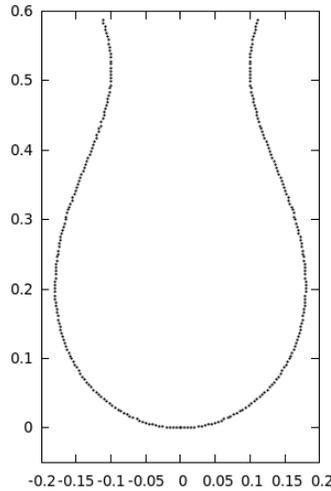


Fig. 2. Pseudo-experimental drop profile.

In order to explore the accessibility and variability of the model parameters from an experiment, the next step consists in generating a pseudo-experimental profile by perturbing the reference profile by means of a normal random noise assigned to both coordinates  $x$  and  $z$ . This produces a synthetic digital pre-processed image (as shown in Figure 2), similar to those that can be obtained by edge filtering a real world (experimental) photography.

It makes sense building such images by means of normally perturbing the profile because the most useful edge detectors perform the edge detections by means of a Gaussian sampling of the gray scale color map of real images.

The Gaussian noise introduced in the current profile simulates an error in the coordinates of each point of the profile with a standard deviation of  $2 \mu\text{m}$ . The package *FME* now provides the possibility to fit eq. 1 to the pseudo-experimental profile through the definition of a cost function. In this case, the *modCost* function of *FME* is used (see Table 2 for the code).

Table 2. Objective function

```
LYobjetivo<-function(pars){out <- LYSE(pars)
objetivo<-modCost(model=out, obs=DataX, err="sd")
return(modCost(model=out, obs=DataZ, err="sd",
cost=objetivo))}
Pars<-c(Bo=0.25, rho=0.15)
Fit<-modFit(f = LYobjetivo, p = Pars)
```

It provides a method to simultaneously define the sum of squares residuals on both output  $x$  and  $z$  functions.

This procedure is different from ADSA and requires that the pseudo-experimental profile has a known metric (i.e. a pre-defined “time” sequence) and that it is the same as that defined in the solver. This is fine for simulation purpose but really difficult to obtain from bare experimental information.

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

#### 3.1. Obtaining the uncertainty in $B_0$ and $R_0$

The fitting algorithm of Levenber-Marquardt, which is the default in the *modFit* procedure of *FME*, was used. The initial parameters were set as  $B_0 = 0.25$  and,  $R_0 = 0.15 \text{ cm}$ .

Figure 3 shows the original “experimental” profile, the initial one and the fitted one. The fitted values of the parameters are  $B_0 = 0.3773289$  and  $R_0 = 0.166652 \text{ cm}$  which, compared to the original synthetic drop, resulted in differences of  $3.12 \cdot 10^{-5}$  for  $B_0$  and  $-1.46 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$  for  $R_0$ . The resulting surface tension is  $\gamma = 71.981 \text{ mJ/m}^2$ , with a difference of  $-0.019 \text{ mJ/m}^2$  with respect to the reference value, i.e. the value of the surface tension initially assigned when designing the theoretical drop.

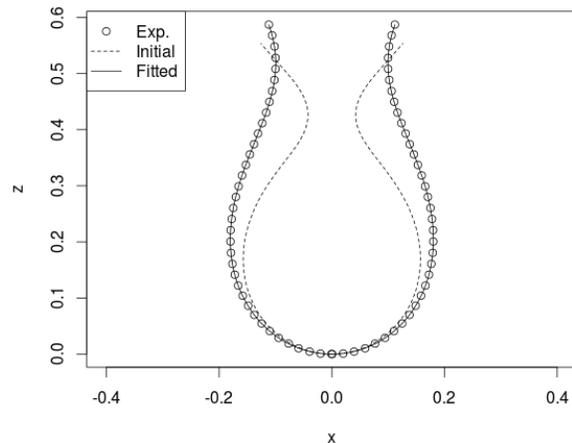


Fig. 3. Fitted profile (dimensions in cm).

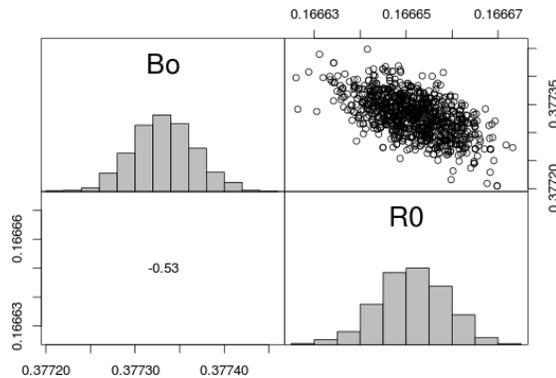
The difference is due to the errors introduced in the coordinates of the profile. The standard deviations in the residuals of the individual quantities are very close to the noise imposed to the data:  $0.00019 \text{ cm}$  for  $z$  and  $0.00020 \text{ cm}$  for  $x$ . This means that the fitting procedure reproduces nearly perfectly the characteristics of the perturbed image. However we

gain additional important information: a) the standard deviations in the parameters;  $u(B_0) = 3.39 \cdot 10^{-5}$  and  $u(R_0) = 7.3 \cdot 10^{-6}$  cm, and, b) the Pearson correlation coefficient between the two parameters;  $r(B_0, R_0) = -0.4996$ . Both information is useful for the uncertainty propagation.

**3.2. Monte Carlo simulations**

The previous information is yet sufficient to propagate the uncertainty due to the model parameters in the value of the surface tension through equation 2. However, this uncertainty is obtained in the least square sense, i.e. assuming that the parameters are the best ones that allows to fit the given model to the data. The least square fit provides a standard uncertainty for each parameter, but we might also want information about their distributions in order to get information about their variability against uncertainties in the measured quantities.

Bayesian methods can be used for this. We used the *modMCMC* function of the *FME* package that implements them through Markov Chain Monte Carlo (MCMC) simulations.



**Fig. 4.** Estimated distributions and correlation plot for the pair of parameters  $B_0$  and  $R_0$ .

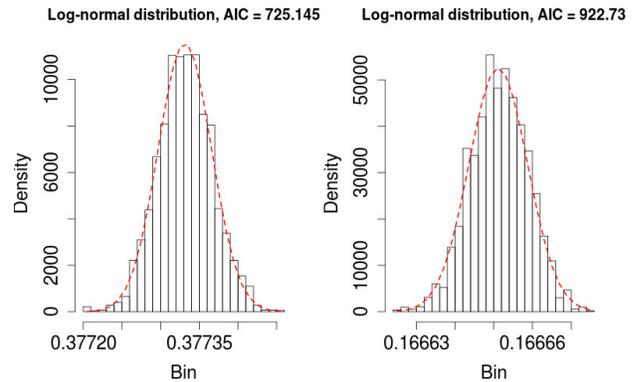
We used the least square fit mean standard deviation in  $x$  and  $z$  as prior error variance. Figure 4, shows one of the resulting Markov Chain for 5000 iterations. The negative correlation between the parameters is quite accurately reproduced (-0.53 against -0.449).

**Table 3. Results of the MCMC simulation.**

	$B_0$	$R_0$ (cm)
mean	$3.77332 \cdot 10^{-1}$	$1.66651 \cdot 10^{-1}$
Standard deviation	$3.53 \cdot 10^{-5}$	$7.45 \cdot 10^{-6}$

The standard deviations in  $B_0$  and  $R_0$  are also well reproduced as shown in Table 3. The standard deviations of the fit of both  $x$  and  $z$  coordinates along the profile are also reproduced by the simulation and are both very close to  $2 \mu\text{m}$ .

In order to better interpret the MCMC results, the resulting distributions were fit to several common forms by means of the R function *fitDistr* from the *propagate* package. Figure 5 shows that the best fit corresponds to a log-normal distribution for both parameters. The parameter estimates of the  $\ln N(\mu, \sigma)$  distributions are ( $\mu = -0.97463$ ,  $\sigma = 9.125 \cdot 10^{-5}$ ) for  $B_0$  and ( $\mu = -1.79185$ ,  $\sigma = 4.549 \cdot 10^{-5}$ ) for  $R_0$ .



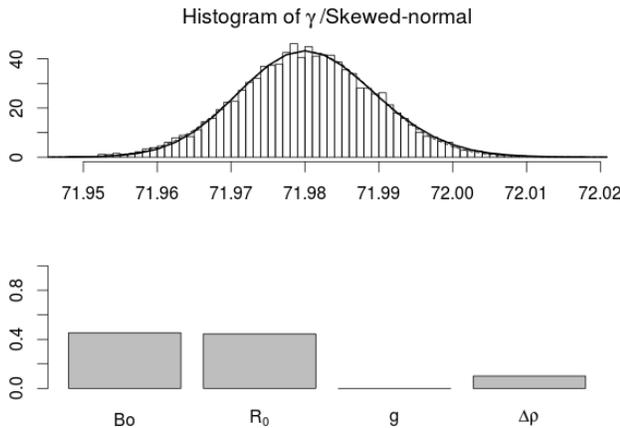
**Fig. 5.** Fitted distributions. Left:  $B_0$ , Right:  $R_0$ .

This result seems reasonable, for instance for  $B_0$ , because this quantity is physically obtained from products of positive random variables (eq. 2). The parameter  $R_0$  is a radius of curvature and can, in principle, be measured directly. Its distribution is very close to a normal one, and the result is consistent with the fact that  $R_0$  might always remain positive for a pendant drop.

**3.3. Propagation of uncertainty**

Once the parameters of the model are described, the standard procedure of propagation of uncertainty is used to analyze the uncertainty in the surface tension. The recent R package *propagate* was used to perform the propagation. The previous log-normal distributions were used to generate the data for  $B_0$  and  $R_0$ . A uniform distribution was assumed for  $g$  with the reported standard deviation of  $0.000038 \text{ cm/s}^2$ . This information was obtained from INEGI [13]. The density variation  $\Delta\rho$  was assigned a normal distribution uncertainty with a combined uncertainty equal to:  $u_c(\Delta\rho) = \sqrt{(u_{cL}^2 + u_{cV}^2)}$  where  $u_{cL}$  is the uncertainty in the density of the dense phase (water) and  $u_{cV}$  is the uncertainty in the density of the light phase (air). From the IAPWS95 EoS for water [17],

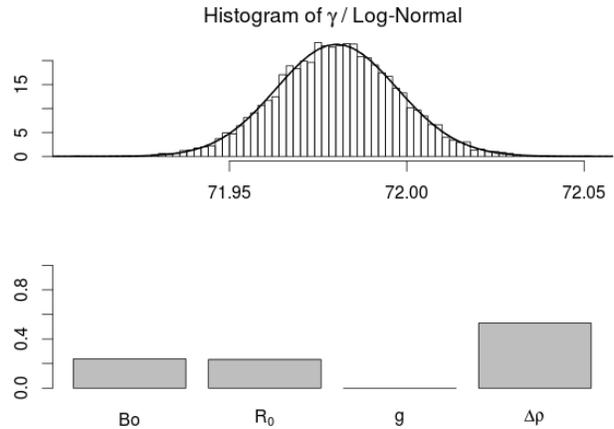
the reported uncertainty is about  $2 \cdot 10^{-5} \text{ g/cm}^3$  at common laboratory conditions. Whereas, for air, the uncertainty can be as low as  $1 \cdot 10^{-7} \text{ g/cm}^3$  [16] under the very best conditions of stability of pressure, temperature and humidity. The combined uncertainty is thus essentially that of the density of water.



**Fig. 6.** Distribution of  $\gamma$  from GUM methods with  $u_c(\Delta\rho) = 2 \cdot 10^{-5} \text{ g/cm}^3$  and normalized contributions from the parameters to the uncertainty in  $\gamma$ .

The results from both the GUM formulas and from Monte Carlo simulations with 10000 replications produce the same statistics. The distribution is essentially normal (very slightly skewed). The mean value is  $\gamma = 71.9802 \text{ mJ/m}^2$ , in agreement with the reference value which was originally fixed for the theoretical drop ( $72 \text{ mJ/m}^2$ ), and the standard deviation is  $u_c(\gamma) = 0.00937 \text{ mJ/m}^2$ . However the probabilistically symmetric confidence interval at 95% is  $[71.964, 71.995] \text{ mJ/m}^2$  which indicates that the reference value is out of this interval, and located in the right tail of the distribution. It can be observed, in Figure 6, that the uncertainties in the parameters  $B_0$  and  $R_0$  give the major contributions to the uncertainty in  $\gamma$ , respectively 45% and 44%. The uncertainty in  $\Delta\rho$  contributes with 10% whereas the contribution of the uncertainty in  $g$  is only marginal. We trace the situation of the reference value being out of the confidence interval to the level of uncertainty imposed in the profile coordinates. This uncertainty appears to be critical and leads to an imprecision in the evaluation of the measurand. In practice, however, the accuracy of the density measurements in real fluids is far from being so high as in the previous simulation. For instance, under controlled temperature and pressure conditions, more reasonable uncertainties in the liquid density may be of the order of  $2 \cdot 10^{-4} \text{ g/cm}^3$  (ten times the previous value). Assuming the uncertainty in the

density of air remains the same, Figure 7 shows the new situation.



**Fig. 7.** Distribution of  $\gamma$  from GUM methods with  $u_c(\Delta\rho) = 2 \cdot 10^{-4} \text{ g/cm}^3$ , and normalized contributions from the parameters to the uncertainty in  $\gamma$ .

The confidence interval at 95% is now  $[71.950, 72.010] \text{ mJ/m}^2$  which includes the reference value of  $\gamma$ . The contributions have changed, as shown in Figure 7, and the standard deviation is now  $u_c(\gamma) = 0.0182 \text{ mJ/m}^2$ . The influence of the uncertainty in  $\Delta\rho$  contributes now with more than 55% but the uncertainties in the model parameters still have significant contributions (each above 20%) to the uncertainty in the surface tension.

#### 4. CONCLUSIONS

By means of inverse modelling and the R language, we obtained information about the distributions of the parameters of the L-Y system of equations. We have shown that the Bond number and the radius of curvature of a model water drop both have log-normal distributions and present a negative correlation of about -0.5. This information was used as an input information in standard GUM procedures to determine the uncertainty in the surface tension. This measurand presents distributions very close to the normal one. The analysis shows that the uncertainty in the parameters of the mathematical model have major contributions to the uncertainty in the surface tension when very accurate densities are used in the calculations, and that its calculated mean value is shifted with respect to the known reference value. This shift is interpreted as a consequence of the noise level in the experimental profile and suggests that, for some level of accuracy in the density determinations, it would be advisable to significantly improve the quality of the profile. This can be

performed by improving the edge filter during the image processing.

For measurements in which the fluid densities have higher uncertainties, their contributions to the uncertainty in the surface tension is higher. In the same time the distribution of  $\gamma$  and the 95% confidence interval are wider. This work makes a link between the quality of the digitized profile of a drop and the expected results in terms of uncertainty in the surface tension, due to the uncertainty in the Bond number and curvature radius. These parameters are involved in a set of differential equations, where it is not obvious how each of them are contributing to the final uncertainty in the measurand.

To implement this study and examine the results of several calculation processes, the R language was helpful. R provides a validated set of computational statistical tools, and can be employed to revisit some characteristics of mathematical models used in various areas of metrology as it is the case here. It offers the possibility to investigate complex models for the purpose of analysis and uncertainty propagation in a single consistent framework. It is the authors view that R is a modern tool capable of providing some exciting new insights in model analysis and measurement processes.

## ACKNOWLEDGEMENTS

The authors are grateful to the Instituto Politécnico Nacional of Mexico for supporting this study by funding projects SIP20130032 and SIP20144117.

## REFERENCES

- [1] Bashforth F. & Adams J. C. An Attempt to Test the Theories of Capillary Action. Cambridge University Press, 1883.
- [2] Jennings Jr. J. W. & Pallas, N. R. An Efficient Method for the Determination of Interfacial Tensions from Drop Profiles. *Langmuir*, 4, 959 – 967. 1988.
- [3] López de Ramos, A. L.; Redner, R. A. & Cerro, R. L. Surface Tension from Pendant Drop Curvature. *Langmuir*, 9, 3691 – 3694. 1993.
- [4] Lin, S.-Y.; Chen, L.-J.; Xyu, J.-W. & Wang, W.-J. An Examination on the Accuracy of Interfacial Tension Measurement from Pendant Drop Profiles. *Langmuir*, 1995, 11, 4159 – 4166. 1995.
- [5] Song, B. & Springer J. Determination of Interfacial Tension from the Profile of a Pendant Drop Using Computer-Aided Image Processing. 1. Theoretical. *J. Colloid Interface Sci.*, 184, 64 – 76, 1996.
- [6] Thiessen D. B., Chione D. J. , McCreary C. B., Krantze W. B. Robust Digital Image Analysis of Pendant Drop Shapes. *J. Colloid Interface Sci.*, 177, 658 – 665. 1996.
- [7] Kirsch A.. An Introduction to the Mathematical Theory of Inverse Problems. Second Ed. Applied Mathematical Sciences, vol. 120, Springer, 2010.
- [8] R Core Team. R: A Language and Environment for Statistical Computing, R Foundation for Statistical Computing, 2014, url: <http://www.R-project.org>
- [9] Ellison S. L. R. metRology. <http://www.nist.gov/itl/sed/gsg/metrology.cfm> (05/2014)
- [10] Lafarge T, Possolo A. Uncertainty Machine [www.nist.gov/itl/sed/gsg/uncertainty.cfm](http://www.nist.gov/itl/sed/gsg/uncertainty.cfm) (05/2014)
- [11] Hoorfar, M. & Neumann, A. W. Recent progress in Axisymmetric Drop Shape Analysis (ADSA). *Adv. Colloid Interface Sci.*, 121, 25 – 49, 2006.
- [12] Chini, S. F. A method for measuring contact angle of asymmetric and symmetric drops. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 388, 29 – 37. 2011.
- [13] [http://www.inegi.org.mx/geo/contenidos/geo\\_desia/default.aspx](http://www.inegi.org.mx/geo/contenidos/geo_desia/default.aspx)
- [14] Joint Committee on Guides in Metrology (JCGM), Evaluation of measurement data - Supplement 1 to the “Guide to the expression of uncertainty in measurement” - Propagation of distributions using a Monte Carlo method, 2008.
- [15] Soetaert, K. and Petzoldt, T. Inverse Modelling, Sensitivity and Monte Carlo Analysis in R Using Package FME. *Journal of Statistical Software*, 33(3), 1–28, 2010. <http://www.jstatsoft.org/v33/i03>
- [16] Becerra L.O. and Hernández I. Evaluation of the air density uncertainty: the effect of the correlation of input quantities and higher order terms in the Taylor series expansion. *Meas. Sci. Technol.* 17, 2545–2550, 2006.
- [17] Wagner W. & Pruß A. IAPWS Formulation 1995 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific Use. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Vol. 31, No. 2, 387-535, 2002.

# TREATMENT OF CONDITIONAL MEASUREMENT BIAS IN MEASURING INSTRUMENTS

Hugo Gasca, Luis Omar Becerra, Victor Serrano, Luis Manuel Peña  
 Centro Nacional de Metrología  
 Km 4.5 Carretera a Los Cués, Municipio El Marqués, Querétaro 76246  
 (442)2110500, [hgasca@cenam.mx](mailto:hgasca@cenam.mx)

**Abstract:** Calibration information of experimental instruments often is used for correcting measurements. In this work we present examples of analysis of historic data from specific instruments. Significant evidence that current recommendations and practices suggesting the measurements correction may introduce bias not covered by the declared uncertainty is given. A general procedure to handle consistently this situation is outlined.

## 1. INTRODUCTION

In practice all quality systems require that every equipment and instrument involved in the measuring procedure of a laboratory is revised periodically in order to ensure a good operating response. One way to perform this revision is through calibration. It is also common to find calibration plans and logs within laboratories compliant with some quality system. Documented uncertainty and bias correction estimates are the core information in these calibration certificates. Uncertainty estimation is widely and well documented [1], [2], however bias estimation and treatment is not; neither the bias correction nor the uncertainty attached to it [3].

Most of the calibration procedures provide the estimates conditioned at each point in time. The users of these certificates often limit themselves to this information. However, deeper understanding of the measuring process can be gained if data is analyzed over time.

This work is a collateral output of a workshop on applied statistics to metrology laboratories conducted at CENAM in early 2014 [4]. The importance of this approach becomes evident when contrasting the current practices versus the availability of a framework to decide on optimizing the use of the calibration information.

## 2. TECHNIQUES AND MODELS

Ideally we consider a generic quantity to be measured  $\mu$ , however in practice we observe  $X$  with some bias  $B$  and some measurement error  $\epsilon$  attached to it. If we consider replication we get

$$X_i = \mu + B + \epsilon_i \quad (1)$$

where  $\epsilon_i$  has mean zero and variance  $\sigma^2$ . In this sense we may use the typical notation for random variables

$$X_i \sim N(\mu + B, \sigma^2) \quad (2)$$

where  $X \sim N(\mu, \sigma^2)$  reads as  $X$  is a random variable with normal distribution with expected value  $\mu + B$  and variance  $\sigma^2$ .

In order to gain deeper understanding on this model we must stress the notation. At each point in time  $t$  we observe some bias to correct for and some compound uncertainty, hence the three quantities are conditioned on time [5]. By definition

$$X_i|(M, T) = M + B|(M, T) + \epsilon_i|(M, T), \quad (3)$$

where the conditional bias  $B|(M, T)$  and the conditional measurement error  $\epsilon_i|(M, T)$  are random variables, both dependent of the true value  $M$  and the random time  $T$ .

Typically the compound uncertainty includes uncertainty from several sources: repeatability, short period stability, instrumental drift, experimental room conditions, hysteresis, involved standards, and reference materials, among others.

If we consider these quantities changing over time and assuming the conditioned bias and conditioned measurement errors are uncorrelated then applying the law of conditional expectation and conditional variance [5] we get

$$E[X_i|M] = M + E[B|M] + E[\epsilon_i|M], \quad (4)$$

$$V[X_i|M] = V[B|M] + V[\epsilon_i|M], \quad (5)$$

where  $V[B|M]$  accounts for the variance component due to reproducibility of the measuring procedure and instrument stability. This variance component is hidden when conditioned on time, however the associated deviation is often interpreted as a constant bias at each specific point in time and it is often reported and handled as a required adjustment.

This approach is applicable in general; however the requirement on available historical data becomes an important practical constraint.

The specific treatment and results may depend on the explicit form of these conditional quantities:  $B|(M, T)$  and  $\epsilon_i|(M, T)$ .

Data from multiple instruments was systematically analyzed over time and conclusions were drawn and documented. The type and number of instruments was limited mainly to those of the Chemical Division at CENAM and to specific examples from other Divisions.

When several metrologists are involved in the calibration of any instrument, some caution must be exercised due to the learning curve of the novice personnel. Typically a first few calibrations of an instrument performed by an unfamiliar metrologist tend to be outliers [6], [7] and they are good candidates for exclusion from the data analysis.

The suggested treatment of the conditional bias is in accordance with the documented recommendations [7] and [8] to estimate intermediate precision components of uncertainty.

In general the true population parameters are unknown. Instead when required, equations (1)-(5) are used by replacing the population parameters with sample estimates.

### 3. RESULTS

Several types of instruments were analyzed [9]. The results were grouped by family of instruments.

Some other families of instrument (Thermometers, Hygrometers, Gas Divisors, and Density-meters) were analyzed however the available data was not representative for drawing any specific conclusion.

#### 3.1. Digital Balances

The conditional bias likely behaves as a random variable, centered at zero and with increasing variance on the measurand  $M$

$$B|(M, T) \sim N(0, (\beta_0 + \beta_1 M)^2)$$

This may be interpreted as additional uncertainty and not as bias.

In this case we regress the absolute correction on the nominal value to estimate the linear regression parameters  $(\beta_0, \beta_1, \sigma^2)$ . Then we build a confidence band for the expanded uncertainty accounting for reproducibility due to the conditional bias  $\sqrt{k^2(\beta_0 + \beta_1 M)^2 + U_c^2}$ . In doing so, we may use an expansion factor  $k$  considering a T distribution with the estimated degrees of freedom.

Figure 1 shows the reported correction (=conditional negative bias) and conditional compound uncertainty of one instrument. Detailed data can be found in Table 1 in Annex A.

The estimated variance due to the conditioned bias is increasing on the nominal value and it is dominant in comparison to the conditional compound uncertainty.

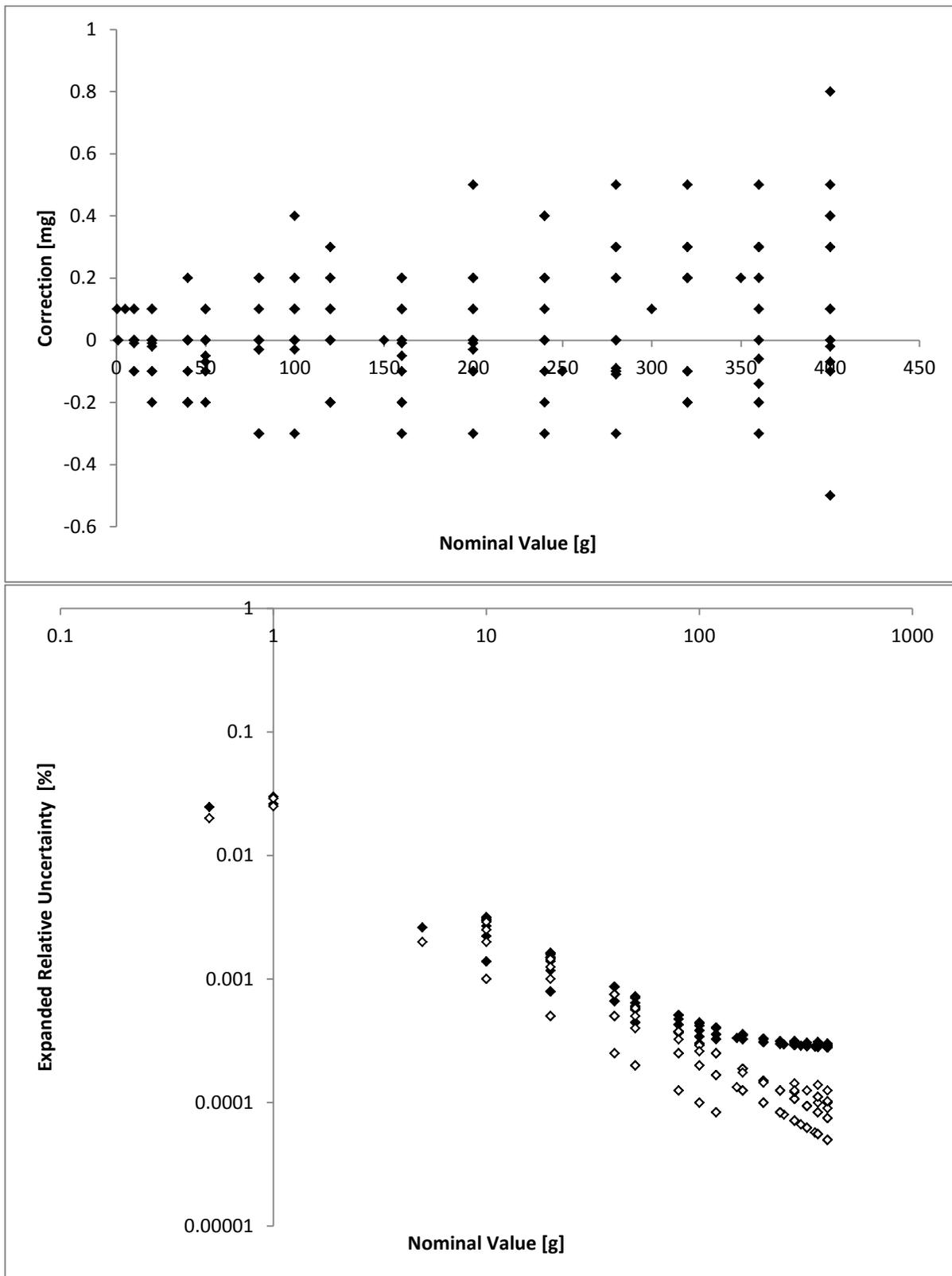


Figure 1. (top) correction as reported, (bottom) relative expanded uncertainty as reported (empty dots), including the reproducibility component due to conditional bias (solid dots).

### 3.2. Mechanical Barometers

The conditional bias seems to linear on time with some uncertainty attached to it of constant variance

$$B|(M, T) \sim N(\beta_0 + \beta_1 T, \sigma_B^2)$$

This may be interpreted as additional uncertainty and if  $\beta_1 \neq 0$  there is a constant drift due to degradation of the standard over time.

In this case we regress the correction on time to estimate the linear regression parameters  $(\beta_0, \beta_1, \sigma_B^2)$ . Then we combine the conditional

(reported) expanded uncertainty with the estimate from the linear regression  $\sqrt{k^2 \sigma_B^2 + U_c^2}$ . In doing so, we may use an expansion factor  $k$  considering a T distribution with the estimated degrees of freedom.

Figure 2 shows the reported correction and conditional compound uncertainty of one instrument. Detailed data can be found in Table 2 in Annex A.

The estimated variance due to the conditional bias appears to be constant and it is dominant in comparison to the compound uncertainty.

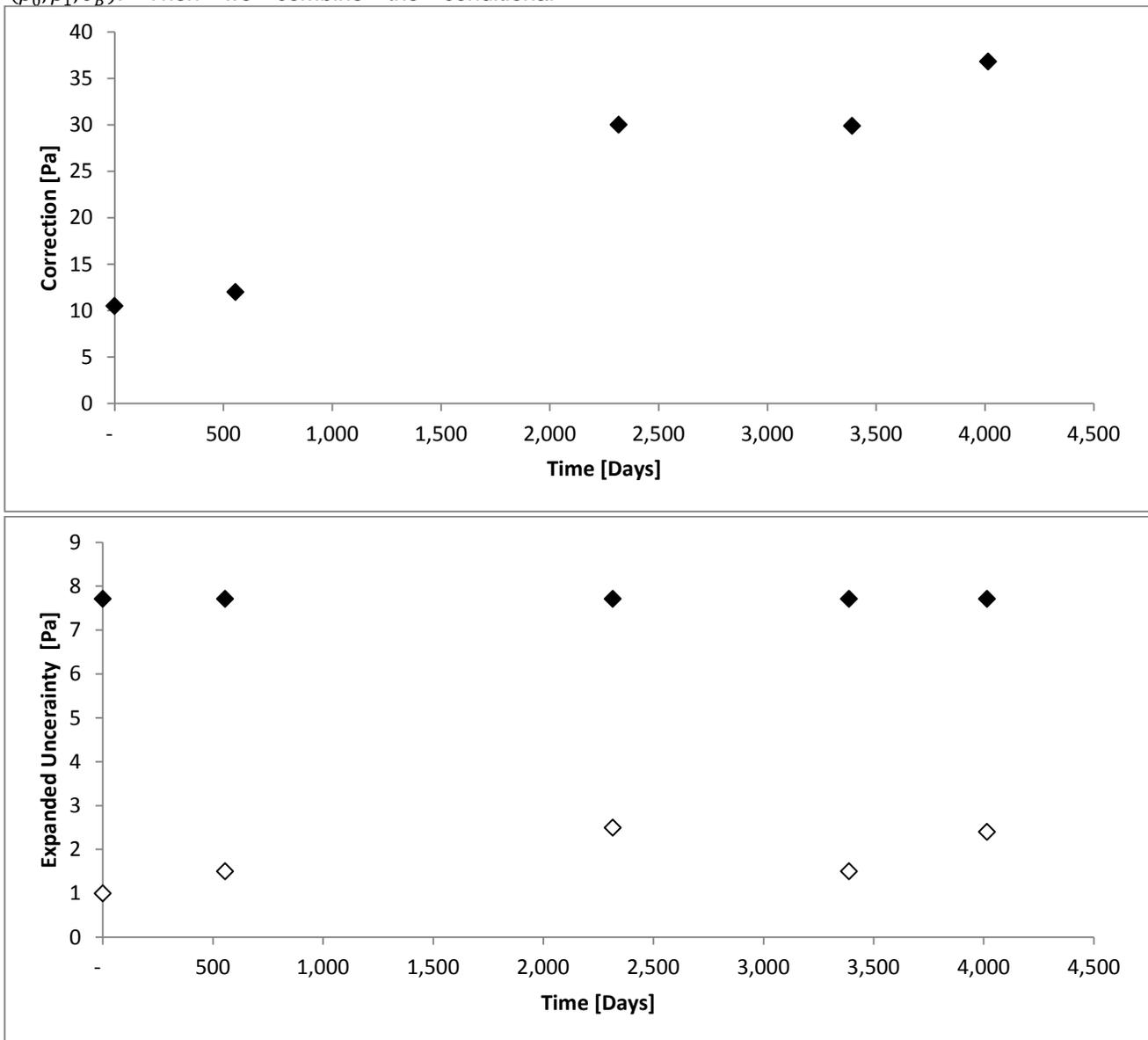


Figure 2. (top) correction as reported, (bottom) relative expanded uncertainty as reported (empty dots), including the reproducibility component due to conditional bias (solid dots).

### 3.3. Standard Weights and Sets of Weights

In the case of a set of weights each standard must be analyzed individually. The conditional bias likely behaves as a random variable, centered at the true unconditional bias and with some additional variance, in some cases the unconditional bias is a linear function of time

$$B|(M, T) \sim N(\beta_0 + \beta_1 T, \sigma_B^2)$$

This may be interpreted as additional uncertainty and if  $\beta_1 \neq 0$  there is a constant drift due to

degradation of the standard over time. We proceed as in section 3.2. In this case  $\beta_1$  is statistically zero.

Figure 3 shows the reported correction (=conditional negative bias) and conditional compound uncertainty of one standard. Detailed data can be found in Table 3 in Annex A.

The estimated variance due to the conditioned bias remains constant and it is dominant in comparison to the compound uncertainty.

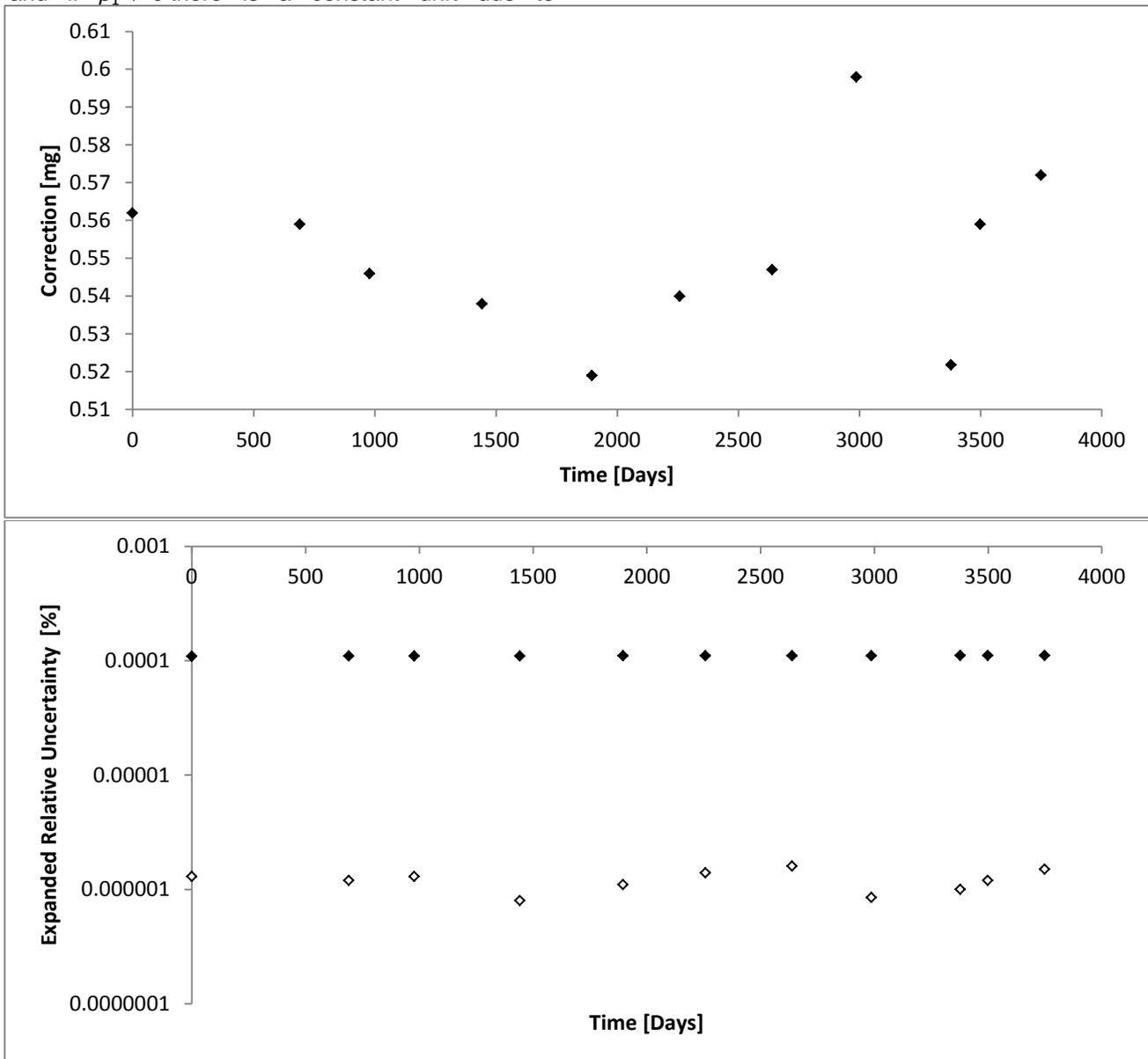


Figure 3. (top) correction as reported, (bottom) relative expanded uncertainty as reported (empty dots), including the reproducibility component due to conditional bias (solid dots).

**4. DISCUSSION**

In all the analyzed cases, the uncertainty component due to the conditional bias was dominant in comparison to the conditional compound uncertainty (reported uncertainty).

Analyzing a whole family of instruments may provide additional information of the instrumental capabilities and new unconditional behavior may naturally emerge.

Figure 4 shows a set of three analyzed digital balances allowing contrasting their performance. The one in the middle is repeated from the first example, plus two other instruments. All of them show a clear underestimated uncertainty, especially at the high end of their scale. The balance with the lowest scale appears clearly with a degraded response reaching about 1% of relative expanded uncertainty, giving evidence of the need of defining a minimum amount of the quantity to be measured. Detailed data is available by request.

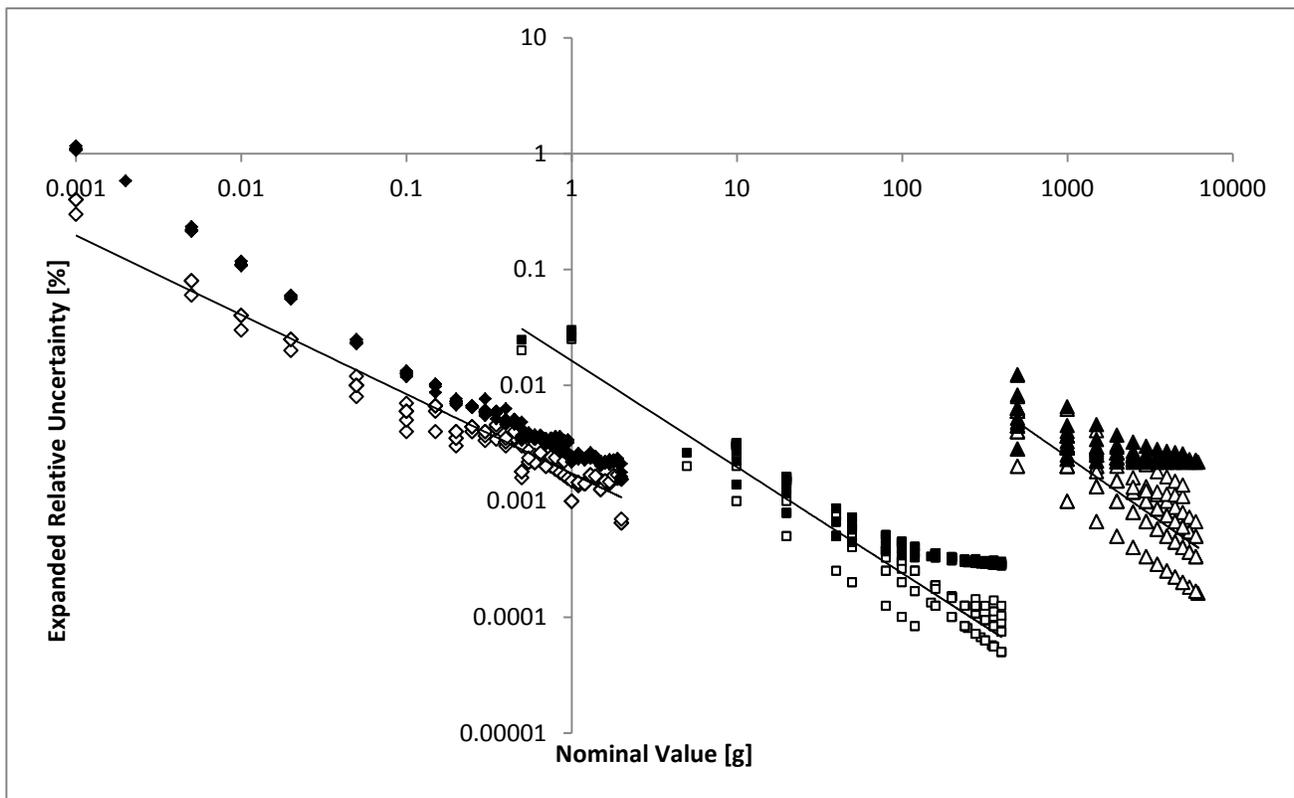


Figure 4. Relative expanded uncertainty as reported (empty dots) and estimated expanded uncertainty including reproducibility compound due to conditional bias (solid dots).

**5. CONCLUSIONS**

The widely installed practices seem to systematically underestimate the measurement uncertainty. We have shown evidence of an up to two orders of magnitude uncertainty underestimation. This is in accordance with results from other researchers [10], [2].

The common practice of correcting for conditional bias may introduce bias not covered by the estimated uncertainty leading to biased results.

In all the cases the evidence of underestimation is statistically significant and in some cases may not be negligible by its own or by dissemination when used for derived quantities.

This study suggests avoiding the common practice of adjusting for conditional bias. Instead, we strongly suggest modeling the unconditional bias as a function of time and nominal value then estimating a reproducibility component of uncertainty accordingly.

The use of systematic data analysis over historic data logs allows better characterizing the laboratory instruments for metrology purposes.

Although this study was limited to instruments, it may be extended to evaluate the effectiveness of current training programs for improvement purposes by analyzing the information of personnel over time.

### ACKNOWLEDGEMENTS

We want to thank to the groups of Organic Chemistry and Density and Mass Metrology at CENAM for providing some of the detailed data and allowing us to have access to their instruments historic calibration log for this study.

### REFERENCES

- [1] JCGM 100 (2008) Evaluation of measurement data – Guide to the expression of uncertainty in measurement.
- [2] A. Williams, SLR. Ellison & M. Roesslein (2000) EURACHEM/CITAC Guide CG4 Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. LGC Ltd.
- [3] ISO 5725-4 (1994) Accuracy of measurement methods and results – Basic methods for the determination of the trueness of a standard measurement method.
- [4] H. Gasca-Aragon, (2014) Taller de Probabilidad y Estadística Aplicada a la Metrología. CENAM.
- [5] G., Casella & R.L., Berger (2002) Statistical Inference. Duxbury.
- [6] P.J., Huber (1981) Robust Statistics. John Wiley & Sons. NY.
- [7] ISO 5725-2 (2002) Accuracy of measurement methods and results – Basic methods for determination of repeatability and reproducibility of standard measurement method.
- [8] ISO 5725-3 (2001) Accuracy of measurement methods and results – Intermediate measures of the precision of a standard measurement method.
- [9] Laboratory Instruments Historic Log at CENAM (1992-2014).
- [10] M., Thompson & S.L.R., Ellison (2011) Dark Uncertainty. *Accred Qual Assur*, 16:483-487.

# INTERFACE DE USUARIO PARA ESTIMAR INCERTIDUMBRES EMPLEANDO EL MÉTODO DE SIMULACIÓN MONTE CARLO

Alfredo A. Elías Juárez, José N. Razo Razo, Ana L. López Sánchez, Gilberto Loera Medrano  
 Dirección de Vibraciones y Acústica, Dirección General de Metrología Física, Centro Nacional de Metrología  
 km 4.5 Carretera a Los Cués, Municipio de El Marqués, Querétaro. C.P. 76246, MEXICO  
 Tel. (442) 211 05 00, correo-e: [aelias@cenam.mx](mailto:aelias@cenam.mx); [jrazo@cenam.mx](mailto:jrazo@cenam.mx); [alopez@cenam.mx](mailto:alopez@cenam.mx); [gloera@cenam.mx](mailto:gloera@cenam.mx)

**Resumen:** Se presenta la validación de una interface gráfica, desarrollada con el software libre OCTAVE, para aplicar el método de simulación de Monte Carlo en la estimación de incertidumbres; para mensurandos definidos con una sola ecuación, y en los que las variables de entrada se consideran independientes. Cada magnitud de entrada del modelo matemático puede incorporar explícitamente las contribuciones de incertidumbre por repetibilidad o estabilidad, resolución y calibración del instrumento de medida o patrón utilizado. Para validarla se reproducen resultados de ejemplos descritos en la GUM-Suplemento 1 y otras fuentes. Los resultados obtenidos por esta interface muestran que es una herramienta confiable, simple y versátil para estimar incertidumbres con base en la propagación de distribuciones de probabilidad y la simulación numérica.

## 1. INTRODUCCIÓN.

Para expresar el resultado de una medición es necesario acompañarlo de información relevante adicional, [1]. La incertidumbre de medida que razonablemente puede atribuirse al mensurando de interés es parte de esa información, la cual comúnmente incorpora componentes o fuentes de incertidumbre tipo A y tipo B.

La guía para estimar la incertidumbre de medida (GUM, por sus siglas en inglés), [2]; establece las reglas generales para evaluarla y expresarla conforme al consenso internacional en metrología. Esta metodología es ampliamente utilizada por laboratorios de calibración, e institutos de metrología, como referente principal para realizar esta estimación. Existen, sin embargo, modelos de medida cuyas no-linealidades y/o asimetrías en las distribuciones de densidad de probabilidad (PDF, por sus siglas en inglés) dan lugar a limitaciones o representaciones complicadas para el mensurando de interés, [3]. En estos casos, es recomendable implementar la propagación de distribuciones de probabilidad utilizando directamente el modelo matemático de la medición, y no la aproximación mediante series de Taylor como se hace en el método GUM tradicional; esto a través del método de simulación de Monte Carlo.

Este trabajo describe la validación de una interface de usuario desarrollada en el Laboratorio de Ultrasonido del CENAM, empleando el software libre OCTAVE [4], para estimar la incertidumbre de medida siguiendo, principalmente, la metodología descrita en el Suplemento 1 de la GUM (método de simulación de Monte Carlo), [3], y realizando la comparación de los resultados obtenidos; tanto con varios ejemplos de dicho suplemento como de otras

fuentes a priori, [5-7]. Es oportuno señalar, que la interface de usuario aquí descrita tiene diversas limitantes; entre las principales están, por ejemplo, *i)* fue desarrollada para modelos matemáticos definidos en una sola ecuación, *ii)* las variables de entrada se asumen independientes, *iii)* el código desarrollado es del tipo "brute force", donde los algoritmos implementados no son precisamente eficientes y rápidos; y *iv)* sólo permite el uso de dos tipos de PDF (normal y uniforme). El Anexo A, al final de este artículo, contiene el código fuente de esta interface de usuario; buscando con ello facilitar la estimación de incertidumbres para mensurandos cuyos modelos matemáticos son claramente no-lineales o tienen una PDF asimétrica.

## 2. METODOLOGÍA.

### 2.1 Descripción general.

Esta interface de usuario realiza la estimación de incertidumbres empleando el método de simulación de Monte Carlo para cualquier mensurando,  $Y$ , que puede definirse con una sola ecuación o modelo matemático del tipo:

$$Y = f(X_1, X_2, \dots, X_n) = f(\mathbf{X}) \quad (1)$$

para  $n$  variables de entrada,  $X_n$ . Cada variable de entrada acepta un máximo de tres contribuciones de incertidumbre. Esto es, las magnitudes de entrada del modelo pueden representarse, a su vez, como:

$$X_i = X_{i,medida} - \delta_{i,resolución} - \delta_{i,calibración} \quad (2)$$

donde,  $X_{i,medida}$ ,  $\delta_{i,resolución}$  y  $\delta_{i,calibración}$  representan las mediciones repetidas, el error por resolución y el

error por calibración, respectivamente, para  $X_i$ . Los pasos a seguir para implementar el método de Monte Carlo, sección 5.9.6 de [3], básicamente son: *i)* definir el número de veces,  $M$ , que será evaluado el modelo de medición; *ii)* identificar la PDF de cada contribución de la magnitud de entrada  $X_i$ ; para generar (muestrear) un vector de tamaño  $M$ ; *iii)* evaluar  $M$  veces el modelo de medición,  $Y = f(\mathbf{X})$ , utilizando los datos aleatorios generados para las magnitudes de entrada; *iv)* ordenar en forma creciente los valores obtenidos para el mensurando  $Y$  para obtener su distribución de probabilidad  $G = y_r$ , con  $r = 1, \dots, M$ , el conjunto de datos ordenados es particularmente útil para la determinación del intervalo de confianza; *v)* obtener el valor del mensurando e incertidumbre estándar utilizando las ecuaciones (3) y (4).

$$y_m = \frac{1}{M} \sum_{r=1}^M y_r \tag{3}$$

$$u_y = \sqrt{\frac{1}{M-1} \sum_{r=1}^M (y_r - y_m)^2} \tag{4}$$

Es decir, el valor del mensurando y la incertidumbre asociada, se calculan como la media y la desviación estándar, respectivamente; del vector resultante de la evaluación del modelo, dado en (1). Finalmente, *vi)* utilizar  $y_r$  para obtener un intervalo de confianza apropiado para el mensurando considerando una probabilidad,  $p$ , especificada por el usuario.

Es oportuno hacer notar que para modelos no-lineales  $Y = f(\mathbf{X})$ , el valor esperado del mensurando  $E[Y] = E[f(\mathbf{X})] \neq f(E[\mathbf{X}])$ ; aunque cuando el valor de  $M$  tiende a infinito, ya sea  $f(\mathbf{X})$  un modelo lineal o no-lineal, en el límite  $y_m$  se aproxima a  $E[f(\mathbf{X})]$ , ver nota 3 en sección 7.6 de [3]. El algoritmo implementado para propagar las distribuciones de probabilidad, en la interface de usuario aquí presentada, no aplica métodos adaptivos para reducir el número de operaciones; sin embargo, se sugiere utilizar como mínimo  $M = 10^6$  datos aleatorios para cada contribución de la magnitud de entrada,  $X_i$ .

**2.2 La Interface de Usuario**

La interface inicia solicitando *i)* el número de variables de entrada  $n$ ; *ii)* el modelo matemático que define al mensurando de interés; y *iii)* el tamaño del vector de datos aleatorios,  $M$ , que

generará para cada magnitud de entrada  $X_i$ . A continuación, para cada  $X_i$ , se despliega una ventana donde se capturan los datos indicados en la columna izquierda de la tabla 1 (ejemplo variable  $X_1$ ).

Una vez capturados todos los datos solicitados para las  $n$  variables de entrada del modelo, el programa realiza la propagación de PDFs conforme al modelo matemático, (1), que las relaciona y solicita el nivel de confianza,  $p\%$ , en porcentaje de probabilidad con el cual se calculará un intervalo de confianza para el mensurando. La interface despliega dos gráficos uno con la PDF del mensurando (cuyo título indica el valor del mensurando y su incertidumbre estándar) y el otro con la integral acumulada de dicha PDF; sus valores representan la probabilidad y deben estar entre 0 y 1. El usuario obtiene la media del vector de datos del mensurando,  $y_{\text{mensurando}}$ , la incertidumbre combinada,  $u_{\text{combinada}}$ , con factor de cobertura  $k=1$ , y los límites del intervalo de confianza,  $(IC)@p\%$ , para la probabilidad especificada.

Información que solicita la interface de usuario	Variable de entrada $X_i$
Nombre de la variable:	<i>Masa</i>
valor medido:	1993
u_estandar (k=1):	1
PDF mediciones:	normal
error por resolución:	0.0
u_resolucion (k=1):	0.29
PDF_resolución:	<i>uniform</i>
error por calibración:	0.0
u_calibracion (k=1):	0.6
PDF calibración:	normal

Tabla 1. Ejemplo, datos ingresados por el usuario.

**3. RESULTADOS**

Para probar la funcionalidad y confiabilidad de la interface desarrollada se utilizaron ejemplos tomados de la GUM Suplemento 1 (GUM-S1), [3], y otros referencias de modelos sin correlación.

Los modelos de medición utilizados fueron:

- (I).  $Y = X_1 + X_2 + X_3 + X_4$ ;
  - (II).  $Y = (X_1 + X_2) [1 + (X_3 - 1.2)(1/X_4 - 1/X_5)] - 10^5$ ;
  - (III).  $Y = X_1^2 + X_2^2$ ;
  - (IV).  $Y = (X_1 + X_2) / X_3$ ;
- donde:  $X_1 = X_{1, \text{repetibilidad}} - \delta_{1, \text{resolución}} - \delta_{1, \text{calibración}}$ ;

(V).  $Y = X_1 \cdot X_2 / X_3$ ;

(VI).  $Y = X_1 - (X_2 - 1.2)(X_3 - X_4) + X_5 X_6$ ;  
 donde,  $X_1 = X_{1,p} - \delta_{1,resolución}$ ;

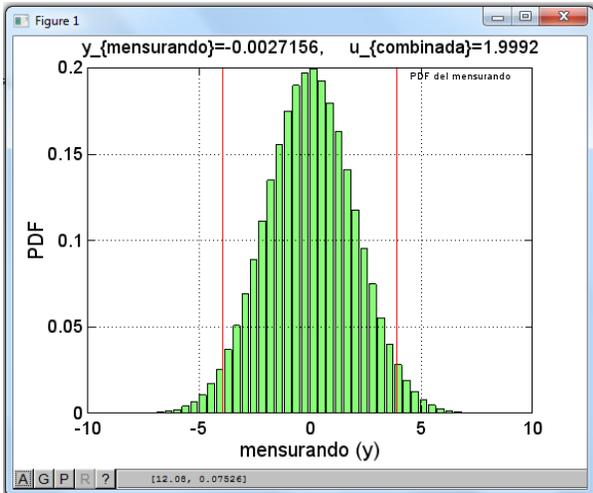
Todos los cálculos numéricos se realizaron con  $M = 10^6$  datos aleatorios para cada magnitud de entrada. Los modelos anteriores, provenientes de la GUM-S1 con soluciones, según aplique: (I) analítica (A), (II) por métodos de Monte Carlo (MCM); y

(III) metodología GUF<sub>1</sub> (modelo linealizado) y GUF<sub>2</sub> (modelo con términos de orden superior) permitieron comprobar que la interface de usuario desarrollada obtiene resultados prácticamente idénticos; incluso en casos de PDFs asimétricas. Ver resumen y comparativa de resultados en la tabla 2; además de los gráficos correspondientes en la figura 1; haciendo notar que por cuestión de espacio la gráfica correspondiente al último caso del ejemplo (III) no ha sido incluida.

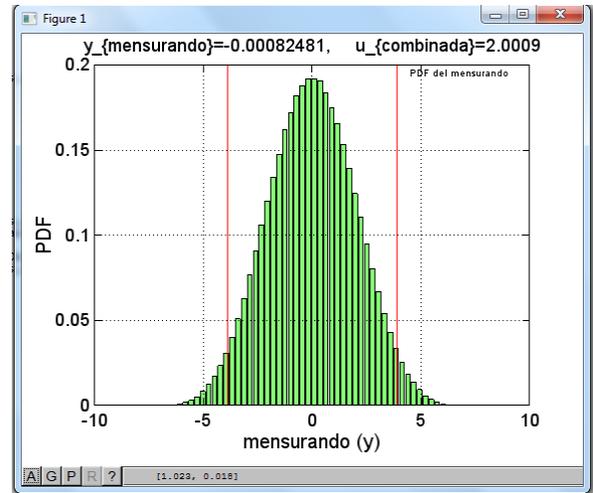
Modelo: (referencia)	Magnitudes de entrada			Resultados obtenidos para el mensurando	
	Valor	PDF	$u(k = 1)$	Interface de usuario	Fuente original
				$y; u_y(k=1); IC @ 95\%$	$y; u_y(k=1); IC @ 95\%$
(I): - Lineal: aditivo.  (GUM-S1; section 9.2.2 – 9.2.4);  Figuras: 1(a), 1(b) y 1(c).	<b>Modelo:</b> $Y = X_1 + X_2 + X_3 + X_4$				
	$X_i = 0$ ; $i = 1, 2, 3, 4.$	Normal	$u_i = 1$ ; $i = 1, 2, 3, 4.$	$y = 0.003$ ; $u_y = 1.999$ ; $IC: [-3.922; 3.919].$	$y = 0.00$ ; $u_y = 2.00$ ; $IC: [-3.92; 3.92].$
	$X_i = 0$ ; $i = 1, 2, 3, 4.$	Unifor m	$u_i = 1$ ; $i = 1, 2, 3, 4.$	$y = 0.001$ ; $u_y = 2.001$ ; $IC: [3.887; 3.880].$	$y = 0.00$ ; $u_y = 2.00$ ; $IC: [-3.88; 3.88].$
	$X_i = 0$ ; $i = 1, 2, 3, 4.$	Unifor m	$u_i = 1$ , para: $i = 1, 2, 3$ ; $y$ $u_4 = 10.$	$y = 0.01$ ; $u_y = 10.15$ ; $IC: [-17.03; 17.02].$	$y = 0.0$ ; $u_y = 10.2$ ; $IC: [-17.0; 17.0].$
(II): - No lineal: <b>masa.</b>  (GUM-S1; section 9.3);  Figura 1(d).	<b>Modelo:</b> $Y = (X_1 + X_2) [1 + (X_3 - 1.20)(1/X_4 - 1/X_5)] - 10^5$				
	$X_1 = 100\ 000$ mg.	Normal	$u_1 = 0.050$ mg.	$y = 1.234\ 0$ mg; $u_y = 0.075\ 4$ mg; $IC: [1.084\ 4; 1.383\ 3]$ mg.	$y = 1.234\ 1$ mg; $u_y = 0.075\ 4$ mg; $IC: [1.083\ 4; 1.382\ 5]$ mg.
	$X_2 = 1.234$ mg.	Normal	$u_2 = 0.020$ mg.		
	$X_3 = 1.200$ kg/m <sup>3</sup> .	Unifor m	$u_3 = 0.057\ 735$ kg/m <sup>3</sup> .		
	$X_4 = 8\ 000$ kg/m <sup>3</sup> .	Unifor m	$u_4 = 577.350\ 269$ kg/m <sup>3</sup> .		
$X_5 = 8\ 000$ kg/m <sup>3</sup> .	Unifor m	$u_5 = 28.867\ 513$ kg/m <sup>3</sup> .			
(III): - No lineal: "comparison loss".  (GUM-S1, section 9.4.2.2 – 9.4.2.4).	<b>Modelo:</b> $Y = X_1^2 + X_2^2$				
	$X_1 = X_2 = 0.000$ . Figura 1(e).	Normal	$u_1 = u_2 = 0.005$ .	$y = 50.0 \cdot 10^{-6}$ ; $u_y = 49.9 \cdot 10^{-6}$ ; $IC: [0; 149.8] \cdot 10^{-6}$ ;	$y = 50 \cdot 10^{-6}$ ; $u_y = 50 \cdot 10^{-6}$ ; $IC: [0; 150] \cdot 10^{-6}$ .
	$X_1 = 0.010$ ; $X_2 = 0.000$ . Figura 1(f).	Normal		$y = 149.8 \cdot 10^{-6}$ ; $u_y = 111.7 \cdot 10^{-6}$ ; $IC: [0; 365.4] \cdot 10^{-6}$ .	$y = 150 \cdot 10^{-6}$ ; $u_y = 112 \cdot 10^{-6}$ ; $IC: [0; 367] \cdot 10^{-6}$ .
$X_1 = 0.050$ ; $X_2 = 0.000$ .	Normal	$y = 2\ 550 \cdot 10^{-6}$ ; $u_y = 502 \cdot 10^{-6}$ ; $IC: [1\ 639; 3\ 602] \cdot 10^{-6}$ .		$y = 2\ 551 \cdot 10^{-6}$ ; $u_y = 502 \cdot 10^{-6}$ ; $IC: [1\ 590; 3\ 643] \cdot 10^{-6}$ .	

IC: Intervalo de Confianza @ 95 % de probabilidad.

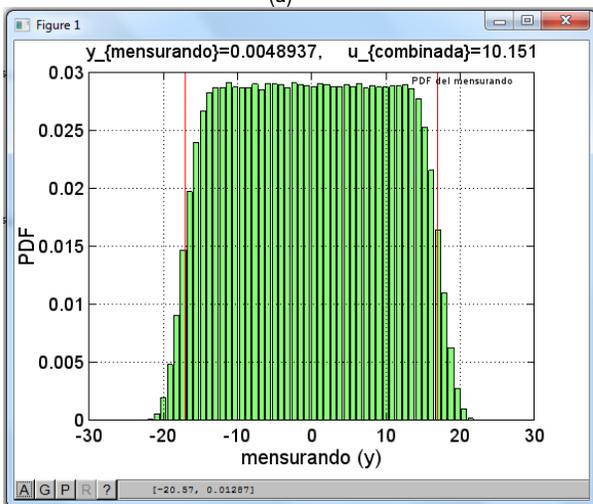
Tabla 2. Ejemplos GUM-S1 y comparación de los resultados obtenidos con la interface de usuario.



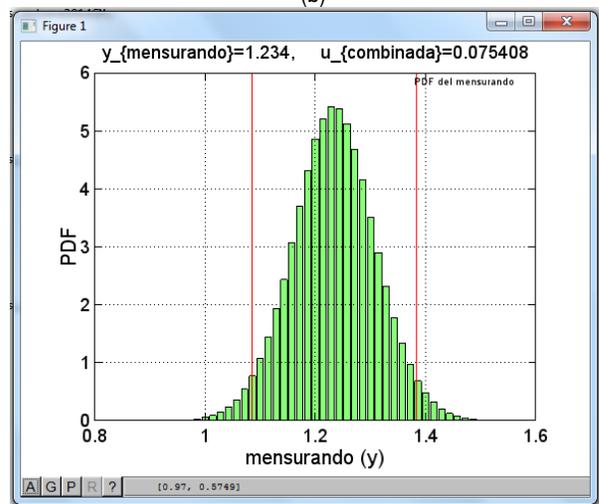
(a)



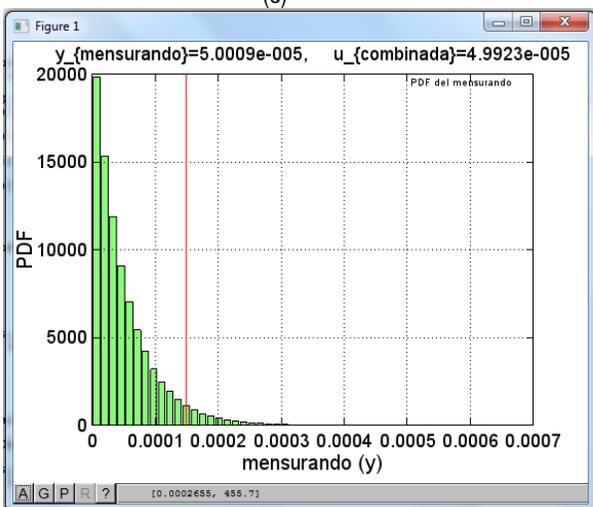
(b)



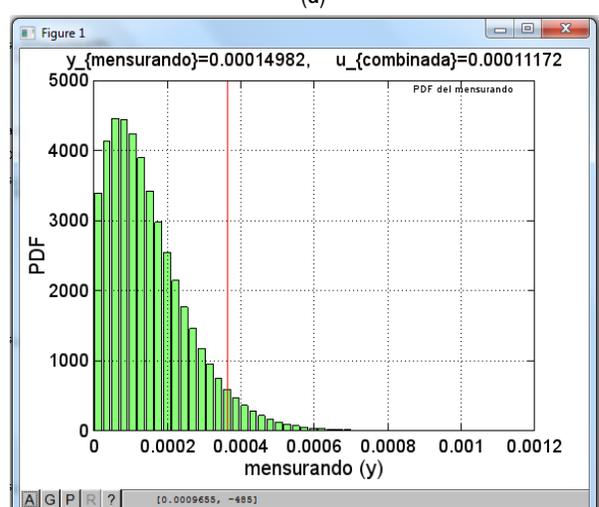
(c)



(d)



(e)



(f)

Fig. 1. Funciones de densidad de probabilidad (PDF), calculadas por la interfaz gráfica para los ejemplos (I) a (III), descritos en la tabla 2. Las líneas sólidas en color rojo delimitan el correspondiente intervalo de confianza para un nivel de confianza del 95 %. El título de cada gráfico indica el valor del mensurado y la incertidumbre estándar obtenidos como la media y la desviación estándar respectivamente.

La aplicabilidad de la interface descrita, en diferentes áreas de medición, también se constató al reproducir los resultados de estimaciones de incertidumbre para: (IV) la determinación del volumen contenido por un recipiente volumétrico [5]; (V) la medición de espesores usando ultrasonido [6],

y; (VI) la calibración de pesas por el método ABBA [7]; donde es preciso incorporar componentes por calibración, resolución o estabilidad del patrón. Ver resumen comparativo en tabla 3 y gráficos correspondientes en la figura 2.

Modelo: (referencia)	Magnitudes de entrada			Resultados obtenidos para el mensurando	
	Valor	PDF	$u(k = 1)$	Interface de usuario	Fuente original
				$y; u_y(k=1);$ <b>IC @ 95%</b>	$y; u_y(k=1)$ <b>IC @ 95%</b>
(IV): - No lineal: <b>volumen de un recipiente.</b>  ( [ 5 ], curso IMEI- CENAM, volumen),  Figura 2(a).	<i>Modelo: <math>Y = (X_1 + X_2) / X_3</math>; donde: <math>X_1 = X_{1,repetibilidad} - \delta_{1,resolución} - \delta_{1,calibración}</math></i>			$y = 1.998\ 5\ L;$ $u_y = 0.001\ 29\ L;$ <b>IC: [1.996 0, 2.001 0] L.</b>	$y = 1.998\ 5\ L;$ $u_y = 0.001\ 29\ L;$ ---
	$X_{1,repetibilidad} = 1\ 993.0\ g.$	normal	$u_{1,rep} = 1.0\ g.$		
	$\delta_{1,resolución} = 0\ g.$	uniform	$u_{1,res} = 0.29\ g.$		
	$\delta_{1,calibración} = 0\ g.$	normal	$u_{1,cal} = 0.60\ g.$		
	$X_2 = 1.90\ g.$	uniform	$u_2 = 0.06\ g.$		
	$X_3 = 998.2\ g/L.$	uniform	$u_3 = 0.23\ g/L.$		
(V): - No lineal: <b>espesor por ultrasonido.</b>  ( [ 6 ], acero AISI 304)  Figura 2(b).	<i>Modelo: <math>Y = X_1 \cdot X_2 / X_3</math></i>			$y = 25.06\ mm;$ $u_y = 0.178\ mm;$ <b>IC: [24.714, 25.410] mm</b>	$y = 25.06\ mm;$ $u_y = 0.175\ mm$ ---
	$X_1 = 5\ 754.0\ m/s.$	normal	$u_1 = 29.5\ m/s.$		
	$X_2 = 25.76\ mm.$	normal	$u_2 = 0.01\ mm.$		
	$X_3 = 5\ 914.8\ m/s.$	normal	$u_3 = 28.85\ m/s.$		
(VI): - No lineal: <b>calibración de pesas por el método ABBA.</b>  ( [ 7 ])	<i>Modelo: <math>Y = X_1 - (X_2 - 1.20) \cdot (X_3 - X_4) + X_5 \cdot X_6</math>; donde, <math>X_1 = X_{1,p} - \delta_{1,resolución}</math></i>			$y = -1.748\ 7\ mg;$ $u_y = 0.080\ 5\ mg;$ <b>IC: [-1.906 3, -1.590 7] mg</b>	$y = -1.75\ mg$ $u_y = 0.081\ mg$ ---
	$X_{1,p} = 0.032\ mg.$	normal	$u_{1,p} = 0.08\ mg.$		
	$\delta_{1,resolución} = 0\ \mu g.$	normal	$u_{1,res} = 289\ \mu g.$		
	$X_2 = 955.7\ \mu g/cm^3.$	normal	$u_2 = 0.3\ \mu g/cm^3$		
	$X_3 = 124.23\ cm^3.$	normal	$u_3 = 0.015\ cm^3.$		
	$X_4 = 127.32\ cm^3.$	normal	$u_4 = 0.015\ cm^3.$		
	$X_5 = -1.025\ 8\ div.$	normal	$u_5 = 0.007\ 5\ div.$		
$X_6 = 0.999\ 97\ mg/div.$	normal	$u_6 = 0.19\ \mu g/div.$			

I.C.: intervalo de confianza @ 95 % de probabilidad.

Tabla 3. Ejemplos adicionales y comparación de resultados obtenidos con la interface de usuario.

#### 4. DISCUSIÓN

Para utilizar la interface gráfica aquí presentada, el usuario debe contar con la información de cada una de las magnitudes de entrada ( $x_i$ ) del modelo, como se indica en las tablas 1 a 3. Adicionalmente, nociones básicas de programación en OCTAVE o MatLab® pueden facilitarle al usuario su inmediata utilización. El algoritmo implementado es del tipo

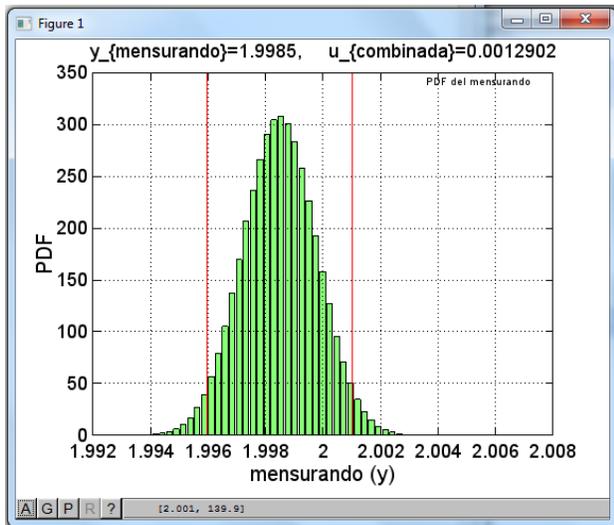
“brute force” y, definitivamente, es susceptible de mejoras para reducir el tiempo de cálculo. La interface de usuario, además de ser rudimentaria, y no precisamente amigable, está limitada a modelos matemáticos sin correlación con un máximo de doce variables de entrada; aunque cada una con tres contribuciones o componentes típicos (repetibilidad o estabilidad, resolución y calibración del equipo).

Adicionalmente, la versión actual, sólo permite propagar PDF normales o uniformes; para un mensurando cuyo intervalo de confianza se calcula con la probabilidad especificada por el usuario.

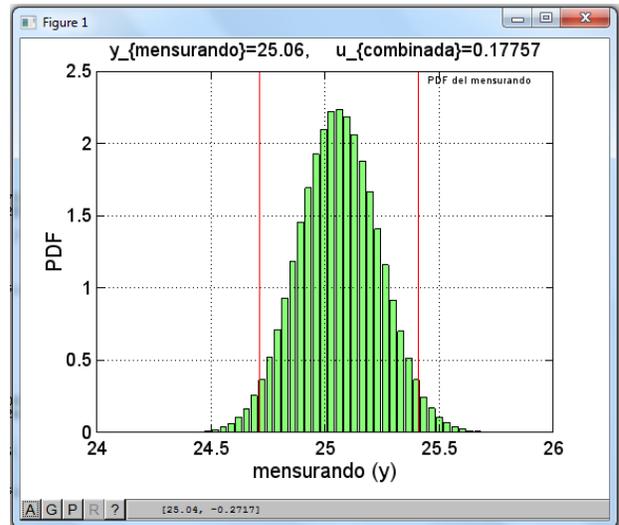
Los ejemplos GUM-Suplemento 1, no detallan las contribuciones por resolución y/o calibración para cada magnitud de entrada del modelos utilizado. En dichos casos se asignaron errores por resolución y calibración con medias igual a cero e incertidumbre estándar ( $k = 1$ ) igual  $1 \times 10^{-13}$ . La estimación de incertidumbres para modelos con magnitudes de

entrada dependientes entre sí, puede resolverse siempre y cuando el modelo final ingresado en la interface de usuario haya incorporado la relación funcional entre ellas.

Los usuarios con un conocimiento intermedio de programación en OCTAVE o MatLab®, pueden editar el código de la interface de usuario e incluir por adelantado los datos necesarios para propagar las PDFs del modelo de medición; lo cual es particularmente útil cuando los modelos matemáticos tienen 5 o más variables de entrada.



(a)



(b)

Fig. 2. Funciones de densidad de probabilidad (PDF) calculados por la interface gráfica para ejemplos, (IV) y (V) descritos en la tabla 3. Las líneas sólidas en color rojo delimitan el correspondiente intervalo de confianza para un nivel de confianza del 95 %. El título de cada gráfico indica el valor del mensurando y la incertidumbre estándar obtenida; cada PDF se identifica con incisos a) y b) conforme lo señala la tabla 3.

### 5. CONCLUSIONES

La interface de usuario descrita en este trabajo realiza la estimación de incertidumbres a partir de un modelo de medición, cuyas magnitudes de entrada medidas, incertidumbres estándar y PDFs son conocidas; realizando la propagación de distribuciones vía el método de simulación de Monte Carlo. La reproducción exitosa de resultados de diversos ejemplos, tanto del Suplemento 1 de la GUM como de otras referencias, se considera una evidencia objetiva para su validación. Lo anterior, teniendo en cuenta que los resultados obtenidos son propiamente idénticos a los reportados en las fuentes originales; es decir, los valores son muy próximos tanto para el mensurando, como para la incertidumbre estándar y, en su caso, para los intervalos de confianza. Sin embargo, los autores no garantizan que el código de esta interface esté libre de errores, aun cuando las evidencias de su desempeño son excelentes.

Se espera que la interface de usuario aquí presentada, y disponible para quien desee probarla, ayude a simplificar, respaldar o corroborar la estimación de incertidumbres en diferentes campos de aplicación de la metrología. Siendo de particular utilidad para aquellos laboratorios de calibración y/o de ensayo cuyo modelo de medición arroje un mensurando cuya PDF asociada sea asimétrica; y o aquellos en los que el Teorema del Límite Central no se cumpla cabalmente.

Como trabajo futuro, es viable modificar la interfaz para modelos con múltiples magnitudes de entrada y múltiples mensurandos como salida.

### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen los comentarios y la revisión realizada por Rogelio Amezola Luna.

## REFERENCIAS

- [1]. BIPM, IEC, IFCC, ILAC, ISO, IUPAC, IUPAP and OIML, “*International Vocabulary of Metrology — Basic and general concepts and associated terms (VIM)*”, 3er edition, JCGM 200:2012.
- [2]. BIPM, IEC, IFCC, ILAC, ISO, IUPAC, IUPAP and OIML, “*Evaluation of measurement data—Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement*”, JCGM 100:2008
- [3]. BIPM, IEC, IFCC, ILAC, ISO, IUPAC, IUPAP and OIML, “*Evaluation of measurement data—Supplement 1 to the ‘Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement—Propagation of distributions using a Monte Carlo method’*”, JCGM 101:2008.
- [4]. <http://www.gnu.org/software/octave/>, 2013Octave 3.6.4, GNU Octave, General Public License, visitada: 2013-03-26
- [5]. CENAM, “*Curso de Introducción a la Metrología y Estimación de Incertidumbres (IMEI)*”, 2007.
- [6]. A. L. López, A. A. Elías, R. Amezola, “*Estimación de incertidumbre en la medición de espesores usando ultrasonido*” en Memorias del Simposio de Metrología 2012, pág. 122-127, oct. 2012.
- [7]. L. O. Becerra, J. Nava, “*Incertidumbre en la calibración de pesas por el método ABBA*”, CENAM, julio 2003.

## ANEXO A

Nota: El texto siguiente deberá copiarse y guardarse en un archivo; cuya ruta de acceso sea válida para OCTAVE.

```
% function resultado=incertidumbres_octave2014SM
% RESULTADO = INCERTIDUMBRES_OCTAVE2014SM
% Código para estimar la incertidumbre de medición utilizando métodos de simulación de Monte Carlo.
% En general, cada variable es modelada considerando una contribución por 1)la dispersión de las mediciones (repetibilidad), 2)la resolución del instrumento y 3)por la calibración del patrón de medición. Esto es, x_mensurando = x_med - error_resolución - error_calibración
% AEJ-GU, 2008-04-01, versión:2, 2008-04-10; modificado para correr en OCTAVE: 2013-09-23

clear; close all;
% Proporcione el número de variables que utiliza su modelo
prompt = {'NUmero de variables en el modelo','ecuación o modelo que las relaciona',...
'Tamaño de cada vector para la simulación por Monte Carlo'};
dlg_title = 'Estimación de incertidumbres';
num_lines = 1;
modelo=@(x1,x2) (x1.^2+x2.^2);
def = {'2',char disp(modelo),'1e6'}; % el usuario puede cambiar estos valores
N = inputdlg(prompt,dlg_title,num_lines,def); % ventana de diálogo con el usuario
modelo = eval(N(2)); % Modelo proporcionado por el usuario
VarModelo=[]; % inicializa estructura para variables del modelo
Y=[]; % inicializa estructura para los datos
ndatos=str2double(char(N(3))); % tamaño del vector de datos para cada variable del modelo
% datos_variables; % obtener datos estadísticos para las variables del modelo
def = {
'X1','0', '0.005', 'normal', '0.0','1e-13', 'uniform', '0.0','1e-13', 'normal';
'X2','0', '0.005', 'normal', '0.0','1e-13', 'uniform', '0.0','1e-13', 'normal';
'X3','998.2', '0.23', 'uniform', '0.0','1e-13', 'uniform', '0.0','1e-13', 'normal';
'V1','0.050', '0.005', 'normal', '0.0','1e-13', 'uniform', '0.0','1e-13', 'normal';
'V2','0', '0.005', 'normal', '0.0','1e-13', 'uniform', '0.0','1e-13', 'normal';
'V3','0', '1', 'uniform', '0.0','1e-13', 'uniform', '0.0','1e-13', 'normal';
'V4','0', '10', 'uniform', '0.0','1e-13', 'uniform', '0.0','1e-13', 'normal';
'z1','1e5', '0.050', 'normal', '0.0','1e-13', 'uniform', '0.0','1e-13', 'normal';
'z2','1.234', '0.020', 'normal', '0.0','1e-13', 'uniform', '0.0','1e-13', 'normal';
'z3','1.2', '0.0577350269189626', 'uniform', '0.0','1e-13', 'uniform', '0.0','1e-13', 'normal';
'z4','8000', '577.350269189626', 'uniform', '0.0','1e-13', 'uniform', '0.0','1e-13', 'normal';
'z5','8000', '28.8675134594813', 'uniform', '0.0','1e-13', 'uniform', '0.0','1e-13', 'normal';
};
for k=1:str2double(char(N(1))),
% Proporcionar valor medio, desv. estandar y distribución PDF para cada variable del modelo
S=struct('nombre_de_la_variable',[],...
'valor_medido',[], 'u_Estandar_k1',[], 'pdf',[],... % variable, incertidumbre y distribución PDF
'error_por_resolucion',[], 'u_resolucion_k1',[], 'pdf_res',[],...
'error_por_calibracion',[], 'u_calibracion_k1',[], 'pdf_cal',[]); % información para cada variable
prompt = {'Nombre de la variable x_', num2str(k),'Valor medido',...
'u_estandar (k=1)', 'PDF mediciones',...
'error por resolución','u_resolución (k=1)', 'PDF resolución',... %% por resolución
'error por calibración','u_calibración (k=1)', 'PDF calibración'}; %% por calibración
dlg_title = 'Datos de las variables independientes'; % titulo de la ventana
num_lines = 1;
```

```

VarModelo{k} = cell2struct(inputdlg(prompt,dlg_title,num_lines,def(k,:)),fieldnames(S),1); %
variables del modelo
Y{k}=smc_data2014SM(VarModelo,ndatos,k); % genera datos aleatorios para cada una de las variables
end
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%% evaluar modelo con los vectores aleatorios asignados a cada variable %%%%%%%%%%%%%%%
y_modelo=modelo(Y{:}); % evalúa el modelo proporcionado por el usuario
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
[nn,xx]=hist(y_modelo,50); % histograma
R=cumtrapz(xx,nn); % para integrar y posteriormente obtener PDF normalizada
G_y=nn/max(R); set(axes,'fontsize',18); bar(xx,G_y)
h_l=legend('PDF del mensurando'); set(h_l,'fontsize',18); grid;
m_avg=mean(y_modelo); u_c_std=std(y_modelo); y_sort=sort(y_modelo);
% Ventana para los intervalos de confianza
prompt = {'Nivel de confianza en porcentaje de probabilidad','Extremo inferior','Extremo superior'};
dlg_title = 'Intervalos de confianza para el mensurando'; num_lines = 1; def = {'95','2.5','97.5'};
% valores por default
N_ic = inputdlg(prompt,dlg_title,num_lines,def); % ventana de diálogo con el usuario
Q=prctile(y_sort',[eval(N_ic(2)),eval(N_ic(3))], 50) %% percentiles para obtener los intervalos de
confianza a 95%
ejes=axis; hold on; plot([Q(1);Q(1)],[ejes(3);ejes(4)],'r', [Q(2), Q(2)], [ejes(3);ejes(4)],'r')
h_t=title(['y_{mensurando}=', num2str(m_avg) ', u_{combinada}=', num2str(u_c_std)]);
set(h_t,'fontsize',18);
h_x=xlabel('mensurando (y)');set(h_x,'fontsize',20); h_y=ylabel('PDF'); set(h_y,'fontsize',20)
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
resultado={y_modelo,m_avg,u_c_std}; resultado(2:3)

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%colocar en un archivo aparte%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
function y = smc_data2014SM(VarMod,ndatos,k)
% y = smc_data2014SM(VarMod,ndatos,k)
% Función para generar vector de datos para realizar Simulaciones de Monte Carlo. La variable VarMod
% es del tipo CELL y contiene las variables
% dependientes utilizadas en un modelo de medición. Cada elemento de VarMod contiene valores,
% incertidumbre con k=1 y tipo de distribución;
% así como el error por resolución y el error por calibración.
% AEJ-GU, 2008-04-01; 2013-09-27
if nargin <3, k=1; end

% El modelo del mensurando corresponde a valor_mensurando = valor_medido - error_por_resolucion -
%error_por_calibracion
% siendo necesario conocer las PDFs, valores promedio e incertidumbres de a) valor_medido, b)
%error_por_resolución y c) error_por_calibración
% para poder generar los correspondientes datos aleatorios del modelo. Generar vector de datos
%aleatorios para el valor medido,
uniform_pdf='uniform'; % distribución uniforme
if length('uniform')==length(num2str(VarMod{k}.pdf)),
    a_menos= str2double(VarMod{k}.valor_medido)-str2double(VarMod{k}.u_Estandar_k1)*sqrt(12)/2;
    a_mas = str2double(VarMod{k}.valor_medido)+str2double(VarMod{k}.u_Estandar_k1)*sqrt(12)/2;
    y = random('uniform',a_menos,a_mas,1,ndatos);
else
    y =
random(VarMod{k}.pdf,str2double(VarMod{k}.valor_medido),str2double(VarMod{k}.u_Estandar_k1),1,ndatos)
;
end
% agregar el componente de variación que proviene de la resolución %%%%%%%%%%%
a_menos= str2double(VarMod{k}.error_por_resolucion)-
str2double(VarMod{k}.u_resolucion_k1)*sqrt(12)/2;
a_mas =
str2double(VarMod{k}.error_por_resolucion)+str2double(VarMod{k}.u_resolucion_k1)*sqrt(12)/2;
y = y - random('uniform',a_menos,a_mas,1,ndatos);
% agregar el componente de variación que proviene de la calibración %%%%%%%%%%%
if length('uniform')==length(num2str(VarMod{k}.pdf_cal)),
    a_menos= str2double(VarMod{k}.error_por_calibracion)-
str2double(VarMod{k}.u_calibracion_k1)*sqrt(12)/2;
a_mas =
str2double(VarMod{k}.error_por_calibracion)+str2double(VarMod{k}.u_calibracion_k1)*sqrt(12)/2;
y = y - random(VarMod{k}.pdf_cal,a_menos,a_mas,1,ndatos);
else
y = y -
random(VarMod{k}.pdf_cal,str2double(VarMod{k}.error_por_calibracion),str2double(VarMod{k}.u_calibraci
on_k1),1,ndatos);
end

```

# CONFIRMACIÓN METROLÓGICA DE LOS COMPARADORES DE MASA EN UN LABORATORIO DE CALIBRACIÓN DE PESAS

Fis. Pablo Canalejo Cabrera, Ing. Martin Galán Cruz, Fabián Cedillo Torres.  
Internacional de Bienes, Servicios e Ingeniería, S.A. de C.V., [info@ibsei.com](mailto:info@ibsei.com)

**Resumen:** En esta ponencia se discuten los aspectos teóricos y prácticos de la confirmación metrológica de los comparadores de masa utilizados para la calibración de pesas. Se discute el modelo y el presupuesto de incertidumbres para la calibración de pesas en masa convencional y se presenta la experiencia del laboratorio de masa de IBSEI en el control metrológico de sus comparadores de masa y sus resultados en los últimos años.

## 1. INTRODUCCIÓN

La versión 2014 de la guía de calibración de pesas (Guía) [1] editada por la Entidad Mexicana de Acreditación (ema) y el Centro Nacional de Metrología (CENAM) establece los lineamientos para confirmar que el sistema de medición es adecuado para los servicios acreditados.

El sistema de medición de un laboratorio de calibración de pesas se compone de las pesas patrones de referencia, los instrumentos para el monitoreo de las condiciones ambientales y los comparadores de masa.

En esta ponencia se presenta la experiencia del laboratorio de masa de IBSEI en materia de confirmación metrológica de sus comparadores de masa y los resultados de su aplicación en los últimos años. La confirmación metrológica de las pesas y los sistemas para el monitoreo y la medición de las condiciones ambientales no se discuten en esta ponencia.

El procedimiento de confirmación metrológica que se describe se aplica en el laboratorio desde el 2008 y se basa en lo que establece el apartado 6.3 de la Guía:

*“... los laboratorios deben evaluar sistemáticamente, la repetibilidad, sensibilidad y excentricidad de los instrumentos para pesar utilizados en la calibración (de acuerdo a sus procedimientos) lo cual no implica que deban ser calibrados.”*

El alcance de la experiencia que se presenta y sus resultados se basa en los servicios acreditados y los equipos utilizados que se describen en la sección 2 de esta ponencia.

En la sección 3 se presenta el modelo de calibración

y se describe la contribución del comparador y su incertidumbre de conformidad con lo que establece la Guía y el Anexo C de la OIML R111 [2].

En la sección 4 se analiza la contribución de las magnitudes de entrada a la varianza de la magnitud de salida y se estiman los valores teóricos de la contribución de los comparadores de masa. A partir de este resultado, en la sección 5 se describen los requisitos del laboratorio para el control metrológico de sus comparadores de masa y los resultados de su aplicación en los últimos años.

## 2. SERVICIOS ACREDITADOS Y EQUIPO

IBSEI es un laboratorio acreditado por la ema para calibrar pesas de las clases de exactitud  $M_1$  e inferiores de acuerdo a la NOM-038-SCFI-2000 [3], con valores nominales de 5 kg, 10 kg y 20 kg.

El laboratorio también está acreditado para calibrar pesas de otras clases de exactitud que son equivalentes a las clases de la OIML, y que se definen en otras referencias normativas [4, 5].

El equipo del laboratorio (Ver Fig. 1) es el siguiente:

- Pesas patrones de 5 kg, 10 kg y 20 kg, fabricadas por Masstech SA de CV [6] en acero inoxidable diamagnético con densidad aproximada de  $7.9 \text{ g/cm}^3$ , calibradas de acuerdo a la clase  $F_2$
- Sistema de medición y monitoreo de las condiciones ambientales, marca Davis Instruments, modelo Vantage Vue
- Balanzas fabricadas por Radwag de 25 kg x 0.1 g y de 6 kg x 0.01 g, utilizadas como comparadores de masa.



Fig. 1. Equipo del laboratorio

**3. CONTRIBUCIÓN DEL COMPARADOR**

El modelo de calibración de una pesa bajo calibración (IBC) en masa convencional  $m'_x$  es:

$$m'_x = m'_p + \overline{\Delta I} + m_0 \times C \tag{1}$$

Donde:

- $m'_p$  la masa convencional de la pesa de referencia,
- $\overline{\Delta I}$  el promedio de las diferencias de indicaciones del comparador,
- $m_0$  la masa nominal del IBC y
- $C$  la corrección por empuje del aire relativa al valor nominal del IBC.

Considerando los factores de influencia más relevantes excepto los efectos magnéticos, la diferencia promedio de las indicaciones del comparador se puede escribir de la forma:

$$\overline{\Delta I} = \frac{1}{n} \sum_i \Delta I_i + \delta I_x + \delta I_p + \delta f + \delta E \tag{2}$$

Donde

- $\delta(I_x)$  es la corrección debido al redondeo de la indicación promedio de la pesa x,
- $\delta(I_p)$  la corrección debido al redondeo de la indicación promedio de la pesa p,
- $\delta(f)$  la corrección por la sensibilidad del comparador, y
- $\delta(E)$  la corrección por la excentricidad.

Las correcciones describen las características y propiedades metroológicas de los comparadores que afectan significativamente los resultados de las calibraciones. Las propiedades metroológicas se mencionan en 6.3 de la Guía y son el objeto de las

pruebas de confirmación metroológica.

La varianza de la contribución del comparador se puede estimar por:

$$u^2 \overline{\Delta I} = u_s^2 + u^2 \delta I_x + u^2 \delta I_p + u^2 \delta f + u^2 \delta E \tag{3}$$

**3.1. Variabilidad,  $u_s^2$**

La varianza de la variabilidad de las diferencias de indicación se estima por:

$$u_s^2 = \frac{S_h^2}{n} \tag{4}$$

$S_h$  es la desviación estándar histórica de cada comparador y n es el número de ciclos de pesada aplicados en cada calibración.

**3.2 Resolución,  $u^2 \delta I_x, u^2 \delta I_p$**

Las varianzas de la resolución en las indicaciones del comparador con la pesa x, y con la pesa p, respectivamente, se estiman por:

$$u^2 \delta I_x = \frac{d^2}{12} \tag{5}$$

$$u^2 \delta I_p = \frac{d^2}{12} \tag{6}$$

d es la resolución de la escala del comparador para la carga aplicada.

**3.3 Sensibilidad,  $u^2 \delta f$**

La varianza de la sensibilidad inversa se determina por:

$$u^2 \delta f = (\overline{\Delta I})^2 \left( \frac{u^2 m_s}{m_s^2} + \frac{u^2 \Delta I_s}{\Delta I_s^2} \right) \tag{7}$$

$m_s$  es la masa de la pesa de sensibilidad y  $\Delta I_s$  es el cambio en la indicación del comparador provocado por la pesa de sensibilidad,

**3.4 Excentricidad,  $u^2 \delta E$**

La varianza por los efectos de la colocación excéntrica de la carga se estiman por:

$$u^2 \delta E = \frac{\left( D \frac{d_1}{d_2} \right)^2}{12} \tag{8}$$

D es el efecto máximo de la excentricidad,  $d_1$  la diferencia entre la posición de los centros de la base de las pesas que se comparan y  $d_2$  el semi ancho del receptor de carga del comparador (ver Fig. 2).

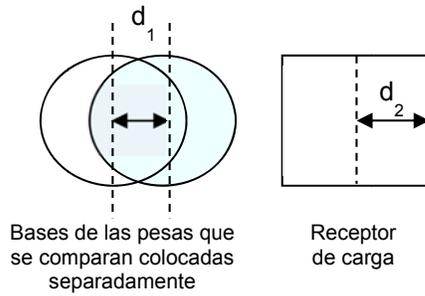


Fig.2. Parámetros  $d_1$  y  $d_2$

$d_1$  se estima teniendo en cuenta las habilidades del personal y la geometría de la base de las pesas y que  $d_2$  se mide una vez para cada comparador.

**4. LIMITES DE LAS CONTRIBUCIONES**

La varianza del modelo de la ecuación 1 es:

$$u^2 m'_x = u^2 m'_p + u^2 \overline{\Delta I} + u^2 (m_0 \times C) \tag{9}$$

Para definir los requisitos del laboratorio para el control metrológico hay que estimar el peso de cada contribución en la ecuación (9) partiendo de la capacidad de medición y calibración CMC y los presupuestos de incertidumbres disponibles en el laboratorio. En el caso que nos ocupa, hay que conocer los requisitos para la varianza esperada del IBC y estimar las contribuciones de la pesa patrón y la corrección por empuje del aire.

**4.1 Requisitos para la varianza del IBC**

La varianza esperada del IBC se obtiene del requisito metrológico de la NOM-038-SCFI-2000 [3]: “la incertidumbre expandida  $Um'_x$  no debe exceder 1/3 del error máximo tolerado (EMT). En la Tabla 1 se indican los EMT, y los valores máximos permitidos para la incertidumbre expandida  $U_{Max}m'_x$ , la incertidumbre estándar  $u_{Max}m'_x$  y la varianza  $u^2_{Max}m'_x$  para pesas  $M_1$  de 5 kg, 10 kg y 20 kg.

Clase de exactitud $M_1$	5 kg	10 kg	20 kg
EMT (g)	0.25	0.5	1.0
$U_{Max}m'_x$ (g)	0.083	0.167	0.33
$u_{Max}m'_x$ (g)	0.042	0.083	0.17
$u^2_{Max}m'_x$ (g <sup>2</sup> )	0.002	0.007	0.03

Tabla 1. Errores e incertidumbres máximas permitidas para pesas  $M_1$ .

Por ejemplo, si se sustituye el valor de la Tabla 1 para una pesa de 20 kg, la ecuación (9) queda de la forma:

$$u^2 m'_x = u^2 m'_p + u^2 \overline{\Delta I} + u^2 (m_0 \times C) \leq 0.03 \text{ g}^2 \tag{10}$$

**4.2 Requisitos para la varianza del patrón**

La varianza de la pesa patrón se estima por:

$$u^2 m'_p = \frac{U^2}{4} + \frac{U^2}{3} \tag{11}$$

El primer término a la derecha de la igualdad en la ecuación (11) considera la incertidumbre debida a la masa convencional del patrón, mientras que el segundo término considera la deriva de ese valor entre dos calibraciones sucesivas.

La incertidumbre expandida asociada a la masa convencional del patrón ( $U$ ) debe cumplir el requisito para la selección de los patrones de la NOM-038-SCFI-2000 [3], es decir,  $Um'_p \leq 1/3 Um'_x$ . En la Tabla 2 se indican los EMT y los valores máximos permitidos para la incertidumbre expandida  $U_{Max}m'_p$ , la incertidumbre estándar  $u_{Max}m'_p$  y la varianza  $u^2_{Max}m'_p$  para las pesas patrones  $F_2$  de 5 kg, 10 kg y 20 kg.

Clase de exactitud $F_2$	5 kg	10 kg	20 kg
EMT (g)	0.08	0.16	0.3
$U_{Max}m'_p$ (g)	0.027	0.053	0.1
$u_{Max}m'_p$ (g)	0.014	0.027	0.05
$u^2_{Max}m'_p$ (g <sup>2</sup> )	0.000 2	0.000 7	0.003

Tabla 2. Errores e incertidumbres máximas permitidas para las pesas  $F_2$ .

Comparando los valores de la última fila de la Tabla 2 con la ecuación (10) se aprecia que el peso de la contribución del patrón es del orden del 10 % de la varianza del IBC.

Por ejemplo, si se arregla la ecuación (10) y se aplica el valor correspondiente de la Tabla 2 para la pesa de 20 kg, se obtiene que:

$$u^2 \overline{\Delta I} + u^2 (m_0 \times C) \leq 0.027 \text{ g}^2 \tag{12}$$

**4.3 Empuje del aire**

La corrección relativa por el empuje del aire se puede determinar por la expresión siguiente:

$$C = (\rho_a - \rho_0) \left[ \frac{1}{\rho_x} - \frac{1}{\rho_p} \right] \tag{13}$$

y la varianza de la corrección:

$$u^2 C = u^2 \rho_a \left[ \frac{1}{\rho_x} + \frac{1}{\rho_p} \right]^2 + (\rho_a - \rho_0)^2 \left[ \frac{u\rho_x}{\rho_x^2} + \frac{u\rho_p}{\rho_p^2} \right]^2 \tag{14}$$

Cuando se calibran pesas M1 de hierro fundición gris con patrones F2 de acero inoxidable en el Distrito federal de la Ciudad de Mexico, las densidades que se consideran en la ecuación (14) son:

$$\begin{aligned} \rho_a &= 0.92 \text{ kg/m}^3 \text{ (aire)} \\ \rho_p &= 7\,900 \text{ kg/m}^3 \text{ (material del patrón)} \\ \rho_x &= 7\,100 \text{ kg/m}^3 \text{ (material del IBC)} \end{aligned}$$

La incertidumbre estándar de las densidades del material del IBC y el patrón, estimadas por el Método F2 descrito en B.7.9.3 del Anexo B de la OIML R111 son:  $u(\rho_x) = 300 \text{ kg/m}^3$  y  $u(\rho_p) = 70 \text{ kg/m}^3$ . Para la incertidumbre estándar de la densidad del aire  $\rho_a$  se puede obtener  $u(\rho_a) = 0.0004 \text{ kg/m}^3$  si se estima utilizando la fórmula aproximada de la densidad del aire (A1-3.2) descrita en el Anexo A de la Guía emma-CENAM para la Calibración de Instrumentos para Pesar [6].

Sustituyendo los valores de las densidades y sus incertidumbres en la ecuación (14), la varianza de la corrección relativa es:

$$u^2 C = 4 \times 10^{-12} \tag{15}$$

Para 20 kg la contribución según la ecuación (15) resulta igual a  $1.6 \text{ mg}^2$ , que representa un aporte aproximado del 5 % de la varianza del IBC. Nuevamente arreglando la ecuación (12) y sustituyendo el valor absoluto de la contribución para la pesa de 20 kg se obtiene el valor límite de la contribución del comparador, que es igual a:

$$u^2 \overline{\Delta I} \leq 0.025 \text{ g}^2 \tag{16}$$

Esta contribución representa el 85 % de la varianza del IBC, de ahí la importancia de llevar a cabo la confirmación metrológica de los comparadores de masa. El análisis se lleva a cabo para cada valor nominal.

### 5. PROCEDIMIENTO DE CONFIRMACIÓN

El procedimiento de confirmación metrológica de los comparadores de masa consiste en realizar mediciones mensuales para determinar sus propiedades metrológicas y comparar los resultados con límites de control (LC) especificados por el laboratorio. Los LC se estiman evaluando las contribuciones de la ecuación (17):

$$\begin{aligned} u^2(\overline{\Delta I}) &= u_s^2 + u^2 \delta I_x + u^2 \delta I_p + u^2 \delta f + u^2 \delta E \\ &\leq 0.025 \text{ g}^2 \end{aligned} \tag{17}$$

### 5.1 Resolución, $u^2 \delta I_x, u^2 \delta I_p$

Las contribuciones por resolución se estiman por las ecuaciones (5) y (6). En la Tabla 3 se indican las varianzas obtenidas para cada comparador.

Contribuciones por resolución	Comparadores	
	25 kg x 0.1 g	6 kg x 0.01 g
$u^2 \delta I_x \text{ (g}^2\text{)}$	0.000 8	0.000 008
$u^2 \delta I_p \text{ (g}^2\text{)}$	0.000 8	0.000 008

**Tabla 3.** Contribución por resolución

Arreglando la ecuación (17) y sustituyendo los valores de la Tabla 3 para una pesa de 20 kg se obtiene:

$$u_s^2 + u^2 \delta f + u^2 \delta E \leq 0.0023 \text{ g} \tag{18}$$

### 5.2 Excentricidad

La varianza de la excentricidad se estima por la ecuación (8). Los valores de la relación  $d_1/d_2$  para pesas paralelepípedas se muestran en la Tabla 4.

Parámetro	$d_1$	$d_2$	$d_1/d_2$
Unidad de medida	mm		1
Comparador de 6 kg	5	97.5	0.051
Comparador de 25 kg	15	173	0.087

**Tabla 4.** Mejores estimados para  $d_1$  y  $d_2$

El valor máximo del efecto de carga excéntrica D se determina aplicando los procedimientos descritos en la Guía emma-CENAM para la Calibración de Instrumentos para Pesar [7]. En la Tabla 5 se muestra un ejemplo del registro usado para el comparador de 25 kg.

Zona de carga	Carga de prueba			20 000	G
	$I_0$ kg	$I_L$ kg	$I$ kg	$ I - I_{exc} $ G	
	0.0				
1	0.0	20 000.0	20 000.0		
2	0.0	20 000.0	20 000.0	0.0	
3	0.0	20 000.0	20 000.0	0.0	
4	0.0	20 000.0	20 000.0	0.0	
5	0.0	20 000.0	19 999.9	0.1	
Diferencia máxima ( $D =  I_{exc} _{max}$ )				0.1	

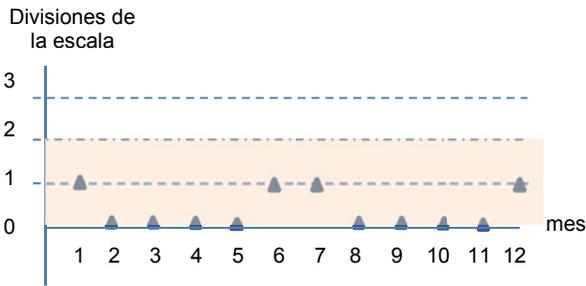
**Tabla 5.** Registro de la prueba de excentricidad.

Si se asume como límite de control para los valores de D,  $LC_D = 2d$ , la contribución para una pesa de 20 kg sería:

$$u^2 \delta E \leq 0.000\,03 \text{ g}^2 \tag{19}$$

Para las condiciones de calibración del laboratorio este valor es despreciable comparado con la ecuación (18).

En la Fig. 3 se muestran los resultados graficados de los valores de D obtenidos en las pruebas realizadas mensualmente en el 2013 con el comparador de 25 kg. Como se aprecia, la excentricidad se mantiene bajo control metrológico.



**Fig. 3.** Resultados de la determinación de la excentricidad del comparador de 25 kg en el 2013

Un análisis similar fue realizado para el comparador de 6 kg y la excentricidad se mantiene bajo control metrológico.

**5.3 Sensibilidad**

La sensibilidad de cada comparador y su varianza se determinan durante las pruebas mensuales para la determinación de la desviación estándar histórica (ver 5.4). Estas pruebas consisten en la comparación de la masa convencional de los patrones  $F_2$  con la masa convencional de pesas de control de 5 kg, 10 kg y 20 kg del laboratorio, aplicando 10 ciclos ABBA, incorporando pesas de sensibilidad de valor nominal equivalente a 100 divisiones de la escala de cada comparador.

Arreglando la ecuación (18) y sustituyendo el valor de la ecuación (19) para la pesa de 20 kg se obtiene:

$$u_s^2 + u^2 \delta f \leq 0.0023 g^2 \tag{20}$$

o

$$u_s + u \delta f \leq 0.05 g \tag{21}$$

En la Tabla 6 se muestra un ejemplo del registro utilizado para las pruebas de sensibilidad del comparador de 25 kg para una pesa de 20 kg.

ciclos	A	B	B+s	A	$\Delta I$	$\Delta I_s$	$S_b^{-1}$	$\Delta I$
	div	div	Div	div	div	div	g/div	g
1	0.0	0.5	10.5	0.0	0.50	10.0	1.00	0.50
2	0.0	0.6	10.6	0.0	0.60	10.0	1.00	0.60
3	0.0	0.5	10.5	0.0	0.50	10.0	1.00	0.50
4	0.0	0.5	10.5	0.0	0.50	10.0	1.00	0.50
5	0.0	0.5	10.5	0.0	0.50	10.0	1.00	0.50
6	0.0	0.5	10.5	0.0	0.50	10.0	1.00	0.50
7	0.0	0.5	10.5	0.0	0.50	10.0	1.00	0.50
8	0.0	0.5	10.5	0.0	0.50	10.0	1.00	0.50
9	0.0	0.5	10.5	0.0	0.50	10.0	1.00	0.50
10	0.0	0.6	10.6	0.0	0.60	10.0	1.00	0.60
$\Delta I_s$ promedio (div)						10.0		
$S_b^{-1}$ promedio (g/div)							1.00	
desviación estándar $u(\Delta I_s)$ (div)						0.00		
desviación estándar s (g)								0.042

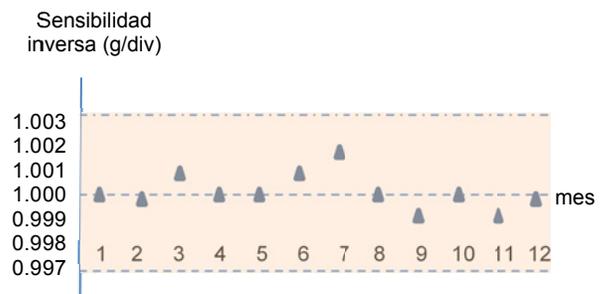
**Tabla 6.** Registro de la prueba de sensibilidad y desviación estándar histórica.

La varianza debida a la sensibilidad que se estima por la ecuación (7), normalmente es despreciable comparada con su variabilidad.

Por ejemplo, si para la sensibilidad del comparador de 25 kg con pesas de 20 kg se utiliza una pesa de sensibilidad  $F_1$  de 10 g con incertidumbre estándar de 0.03 mg, y el cambio en la indicación debido al uso de la pesa de sensibilidad es  $\Delta I_s = 9.8$  con una desviación estándar  $u(\Delta I_s) = 0.0042$  g y  $\bar{\Delta I} = 0.5$  g, la sensibilidad inversa es:

$$S_b = \frac{10}{9.8} = 1.02 \tag{22}$$

y la varianza asociada a la sensibilidad es  $5 \times 10^{-8} g^2$ , despreciable con respecto al valor de la ecuación (20). En la Fig. 4 se muestran los resultados de la determinación de la sensibilidad del comparador de 25 kg en el 2013 para pesas de 20 kg.



**Fig. 4.** Resultados de la determinación de la sensibilidad del comparador de 25 kg en 2013

Como se aprecia en la Fig.4 los resultados son muy inferiores a los LC que pudieran considerarse teniendo en cuenta la ecuación (22).

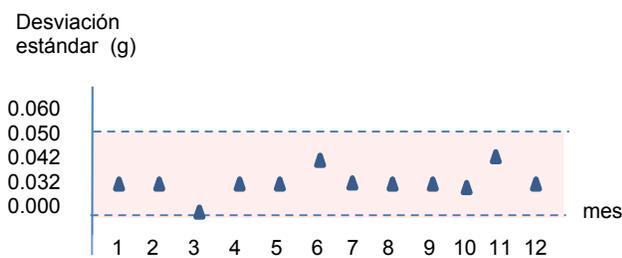
**5.4 Desviación estándar**

La desviación estándar de cada comparador  $S_i$ , para cada carga, se determina mensualmente con  $v = 9$  grados de libertad (Ver Tabla 6).

De la ecuación (21), despreciando la contribución por sensibilidad, se obtiene:

$$u_s \leq 0.05 \text{ g} \tag{22}$$

Este valor puede ser considerado como LC para la desviación estándar histórica del comparador usado para pesas  $M_1$  de 20 kg. En la Fig. 5. se muestran los resultados de la determinación de la desviación estándar del comparador de 25 kg durante el 2013.



**Fig. 5.** Resultados de la determinación de la desviación estándar del comparador de 25 kg en 2013

Lo anterior significa que la desviación estándar histórica del comparador determinada mensualmente y usada para las calibraciones rutinarias de pesas  $M_1$  de 20 kg no debe exceder de 0.05 g si se desea obtener una incertidumbre expandida del IBC que satisfaga los requisitos especificados en la NOM-038 aplicando un solo ciclo de medición.

Cuando en las calibraciones rutinarias se utilizan más de un ciclo de medición, se pueden aumentar proporcionalmente los límites de control para la desviación estándar.

En la Fig. 5 se aprecia que todos los resultados obtenidos en la práctica están por debajo del LC estimado teóricamente, lo que confirma que la repetibilidad se mantiene bajo control.

A partir de los  $m$  resultados obtenidos mensualmente (Ver Fig. 5), la desviación estándar histórica de los comparadores de masa se puede estimar por:

$$S_h = \sqrt{\frac{1}{m} \sum_{i=1}^m S_i^2} \tag{23}$$

El número de grados de libertad de la desviación estándar histórica se obtiene multiplicando  $m$  por  $v$ .

Para asegurar que cada nuevo valor de la desviación estándar  $S_{nueva}$  está en control metrológico el laboratorio puede aplicar adicionalmente la prueba de Fisher, que consiste en calcular el valor del estadígrafo  $F$  de modo que:

$$F = \frac{S_{nueva}^2}{S_h^2} \leq F_{critico} \tag{24}$$

El valor crítico de  $F$  se determina para un nivel de significación  $\alpha$  de 0.05.

Por ejemplo, la desviación estándar histórica estimada con 10 por 9 grados de libertad a partir de los valores de la Fig. 5 obtenidos hasta el mes de noviembre es:

$$S_h = 0.033 \text{ g} \tag{23}$$

El valor de  $F$  correspondiente a la desviación estándar obtenida en diciembre (Ver Fig. 5) con 9 grados de libertad

$$F = \frac{0.032^2}{0.033^2} = 0.001 \tag{24}$$

que es mucho menor que el valor crítico de  $F$  que para  $v = 9$  y  $m = 99$  es 1.89 (Ver Tabla D2 del Anexo D de la OIML R111).

**6. CONCLUSIONES**

Se presenta el procedimiento de confirmación metrológica de los comparadores de masa utilizado por el laboratorio de masa de IBSEI y los límites de control de las propiedades metrológicas de sus comparadores.

Los resultados reales de la aplicación de dicho procedimiento en el 2013 presentados en esta ponencia demuestran que el comparador de masa utilizado para la calibración de pesas  $M_1$  de 20 kg se encuentra bajo control metrológico. Un análisis similar puede ser utilizado por cualquier laboratorio para confirmar que sus comparadores de masa se encuentran aptos para su uso en todos sus alcances acreditados.

El procedimiento satisface los lineamientos para el control metrológico de la nueva versión de la guía de calibración de pesas ema CENAM [1] que se basan en que los laboratorios deben evaluar sistemáticamente, la repetibilidad, sensibilidad y

---

excentricidad de sus comparadores de masa.

## 7. REFERENCIAS

- [1] Guía Técnica de Trazabilidad Metrológica e Incertidumbre de Medida en la Magnitud de Masa (Guía de Calibración M01, Pesas), ema CENAM, México, enero, 2014.
- [2] OIML R111-2004. Weights of classes E<sub>1</sub>, E<sub>2</sub>, F<sub>1</sub>, F<sub>2</sub>, M<sub>1</sub>, M<sub>1-2</sub>, M<sub>2</sub>, M<sub>2-3</sub>, and M<sub>3</sub>. Part 1: Metrological and technical requirements.
- [3] NOM-038-SCFI-2000 Pesas de las clases E<sub>1</sub>, E<sub>2</sub>, F<sub>1</sub>, F<sub>2</sub>, M<sub>1</sub>, M<sub>2</sub>, y M<sub>3</sub>. Requisitos técnicos y metrológicos.
- [4] ASTM E617 – 13 Standard Specifications for Laboratory Weights and Precision Mass Standards
- [5] Handbook 105-1 Specifications and tolerances for field standard weights (NIST Class F). NIST
- [6] Determinación de la susceptibilidad magnética a pesas de fabricación Masstech utilizando el método del susceptómetro, Huicochea Maldonado, Miguel Ángel et al. México, 2011.
- [7] Guía Técnica de Trazabilidad Metrológica e Incertidumbre de Medida en la Magnitud de Masa (Calibración de instrumentos para pesar de funcionamiento no automático), ema CENAM, México, 2013.

# CRITERIOS PARA LA IMPLEMENTACIÓN DEL MÉTODO DEL SUSCEPTÓMETRO PARA CALIBRACIÓN PRIMARIA DE PATRONES DE SUSCEPTIBILIDAD

Agustina Viaggio, Fernando Kornblit  
 Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI)  
 Parque Tecnológico Miguelete, Av. Gral. Paz 5445, San Martín, Buenos Aires, Argentina  
 (54-11)4724-6200, aviaggio@inti.gob.ar, ferk@inti.gob.ar

**Resumen:** En el presente trabajo, se le midió la susceptibilidad magnética a un patrón de susceptibilidad, considerando diversas variantes en la configuración experimental del sistema de medición y en los modos de cálculo. Se caracterizaron las fuentes de incertidumbre y se evaluó la validación de los resultados.

## 1. INTRODUCCIÓN

Debido a sus propiedades magnéticas, las pesas interactúan con el campo magnético generado por las balanzas electrónicas, afectando los resultados de las pesadas. Es por ello, que la medición de susceptibilidad magnética y de la componente vertical de la magnetización remanente de pesas, son requerimientos indispensables, tanto para laboratorios de calibración de pesas, como para fabricantes. En las últimas dos décadas, se ha desarrollado y validado el método llamado *Susceptómetro de Davis* [1]. En el 2004 fue incorporado por la OIML a la R111-1 [2] como método de referencia.

En los últimos años, el método se implementó en el INTI, para lo cual fue necesario adquirir un patrón de susceptibilidad de Alacrite, fabricado y calibrado en el BIPM. En otras palabras la susceptibilidad  $\chi$  del patrón, medida en el BIPM era tomada como referencia.

Luego, se implementó el procedimiento para medir la susceptibilidad magnética del patrón, con trazabilidad a los patrones nacionales de longitud y masa [1].

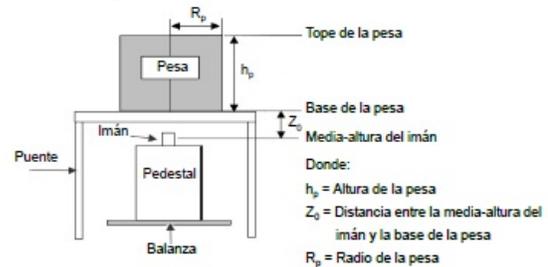
En el presente trabajo se exponen las características del sistema de medición, la descripción de los procedimientos de calibración de la susceptibilidad magnética, la caracterización de las fuentes de incertidumbre, y la validación de los resultados.

## 2. DESCRIPCIÓN

### 2.1. Marco teórico

El sistema de medición está constituido por una micro balanza, un puente –donde se apoya la pesa– y un pedestal –donde se apoya el imán–, ambos no magnéticos, bloques de aluminio-donde se apoya el

puente- y un imán cilíndrico, dispuestos como muestra la figura 1.



**Fig. 1. Esquema del susceptómetro**

Cumplíndose las hipótesis de la tabla 1, la componente vertical de la fuerza  $F_z$  de interacción magnética entre la pesa patrón y el imán se relaciona con la susceptibilidad  $\chi$  del patrón, de acuerdo a:

$$F_z = F_A + F_B$$

donde

(1)

siendo:

- $\mu_0$  la permeabilidad magnética del vacío,
- $m_c$  el momento magnético de imán,
- $z$  la distancia entre el centro magnético del imán y la base de la pesa, que debe ser estimada o determinada.
- Finalmente  $I_a$  e  $I_b$  son factores de forma, dependientes de  $z$ , de la altura  $h_p$  y del radio de la pesa  $R_p$ .

Debido a que  $m_c$  es una magnitud vectorial,  $F_B$  invertirá su signo al invertir la orientación del imán. A diferencia,  $F_A$  es siempre una fuerza atractiva, pues las pesas están construidas con un material paramagnético. Por lo tanto, si se mide  $F_z$  en ambas orientaciones del imán (primer con el polo norte

hacia arriba y luego hacia abajo), y se promedian los resultados, se obtiene  $F_A$ .

1	La susceptibilidad del patrón es lineal, homogénea e isotropa para campos magnéticos externos inferiores a 4 kA/m.
2	La componente vertical de la magnetización permanente $M_z$ del patrón resulta despreciable.
3	El campo magnético del imán sobre el volumen de la pesa puede aproximarse al correspondiente a un dipolo puntual.
4	La pesa y el imán son co-lineales entre sí, y respecto a la dirección vertical.
5	El efecto magnético producido por la balanza resulta despreciable.

**Tabla 1.** Hipótesis del modelo de medición

La medición simultánea de  $\chi$  y  $m_c$ , se logra según el procedimiento propuesto en el apartado 4.2 de [1] y descrito brevemente a continuación.

**a)** Se monta el sistema de la figura 1, depositando bloques patrones de longitud conocida  $z_b$  por debajo de los soportes del puente. De forma tal que el parámetro  $z$  de (1) sea  $z_i = z_0 + z_{bi}$ , (donde  $z_0$  es en principio desconocido). Se mide  $F_A$ , y se repite el arreglo para distintos valores de  $z_b$ . En rigor, se obtienen pares de datos ( $z_{bi}; F_A(z_{bi})$ ) que se relacionan linealmente de acuerdo a la expresión siguiente, deducida de (1):

$$\left[ \frac{I_a(z_i)}{F_A(z_i)} \right]_{y_i}^{1/4} = \underbrace{z_{bi}}_{x_i} \underbrace{\left[ \frac{64 \pi}{3\mu_0 \chi m_c^2} \right]_a}^{1/4} + \underbrace{z_0 \left[ \frac{64 \pi}{3\mu_0 \chi m_c^2} \right]_b}^{1/4} \quad (2)$$

De esta manera, es posible estimar los parámetros  $a$  y  $b$  del modelo lineal  $y_i = x_i a + b$  empleando el método de cuadrados mínimos ordinarios.

Cabe resaltar que el término  $y_i$  de (2) depende de  $z_0$  a través de  $z_i$ . Por lo tanto, debe partirse de una estimación inicial  $z_0$ , y resolver el modelo lineal (2) en forma iterativa, hasta encontrar valores adecuados  $a$  y  $b$ .

$$a = \frac{n \sum_{j=1}^n z_{bj} \cdot y_j - \left( \sum_{j=1}^n z_{bj} \right) \cdot \left( \sum_{j=1}^n y_j \right)}{n \sum_{j=1}^n z_{bj}^2 - \left( \sum_{j=1}^n z_{bj} \right)^2} \quad (3)$$

$$b = \frac{\left( \sum_{j=1}^n z_{bj}^2 \right) \cdot \left( \sum_{j=1}^n y_j \right) - \left( \sum_{j=1}^n z_{bj} \right) \cdot \left( \sum_{j=1}^n z_{bj} \cdot y_j \right)}{n \sum_{j=1}^n z_{bj}^2 - \left( \sum_{j=1}^n z_{bj} \right)^2}$$

Luego, se despeja  $\chi m_c^2$  y  $z_0$ , aplicando las siguientes expresiones, deducidas de (2):

$$\chi m_c^2 = \frac{64 \pi}{3\mu_0 \cdot a^4} \quad (4)$$

$$z_0 = b/a$$

Cuando se emplea el método de cuadrados mínimos ponderados considerando pesos  $w_i$ , las ecuaciones en (3) se modifican según:

$$a = \frac{\left( \sum_{j=1}^n w_j \right) \cdot \left( \sum_{j=1}^n w_j z_{bj} y_j \right) - \left( \sum_{j=1}^n w_j z_{bj} \right) \cdot \left( \sum_{j=1}^n w_j y_j \right)}{\left( \sum_{j=1}^n w_j \right) \cdot \left( \sum_{j=1}^n w_j z_{bj}^2 \right) - \left( \sum_{j=1}^n w_j z_{bj} \right)^2} \quad (3bis)$$

$$b = \frac{\left( \sum_{j=1}^n w_j z_{bj}^2 \right) \cdot \left( \sum_{j=1}^n w_j y_j \right) - \left( \sum_{j=1}^n w_j z_{bj} \right) \cdot \left( \sum_{j=1}^n w_j z_{bj} y_j \right)}{\left( \sum_{j=1}^n w_j \right) \cdot \left( \sum_{j=1}^n w_j z_{bj}^2 \right) - \left( \sum_{j=1}^n w_j z_{bj} \right)^2}$$

**b)** Para la siguiente etapa, se requieren otros dos imanes de características similares al anterior. Llamemos  $m_a$  y  $m_b$  a sus momentos magnéticos, y  $h_{iman}$  a la altura de cualquiera de los tres imanes. Se reproduce el esquema de la figura (1), disponiendo alternativamente a uno de los imanes sobre el pedestal, y a otro de ellos sobre el puente. En forma similar a lo indicado en 2.1., se miden las fuerzas de atracción/repulsión entre los pares de imanes y se calcula  $F(AB)$ ,  $F(AC)$ , y  $F(BC)$ . En estos casos se utiliza el valor de  $z_0$  hallado en a), y se despejan los valores de los correspondientes momentos magnéticos. Por ejemplo,  $m_c$  puede calcularse como:

$$m_c^2 = \frac{F(AC) \cdot F(BC)}{F(AB)} \cdot \frac{4\pi (z_0 + l)^4}{6\mu_0} \quad (5)$$

$$l = z_h + h_{iman} / 2$$

**c)** Finalmente, de (4) y (5) se despeja  $\chi$ . Este resultado es trazable solamente a las realizaciones del metro y el kilogramo disponibles en el laboratorio, sin necesidad de una referencia externa.

### 2.2 Desarrollo experimental

Las mediciones mencionadas en 2.1. fueron realizadas con los elementos descritos a continuación: una balanza Sartorius CCE6 de capacidad 6 g y resolución 0.1  $\mu$ g. Se utilizaron los siguientes elementos, fabricados en el BIPM: un pedestal y un puente de aluminio, un juego de tres imanes cilíndricos de NdFeB de 6.0 mm de diámetro y 5.0 mm de altura, y un patrón de susceptibilidad de

Alacrite XHS. Este patrón fue calibrado por el BIPM obteniendo  $\chi=0.0123$ ;  $u_\chi=0.0005$ . Estos últimos valores fueron utilizados, no como fuente de trazabilidad, sino únicamente como información para validar la metodología aplicada.

Durante la implementación del método descrito en 2.2., han sido consideradas algunas características experimentales. En particular:

- ¿Cuántos pares de puntos ( $z_{bi}$ ;  $F_A(z_{bi})$ ) y qué valores de las distancias  $z_{bi}$  resulta conveniente considerar, en aras de la reducción de la incertidumbre experimental?
- Para resolver el sistema (2), ¿resulta más conveniente, aplicar un procedimiento de cuadrados mínimos ordinarios, o bien ponderados de acuerdo a las incertidumbres conocidas a priori para cada punto?
- ¿Cuál es el efecto en  $\chi$ , y en su incertidumbre, de posibles apartamientos de las hipótesis adoptadas, indicadas en la Tabla 1?

Para responder las preguntas anteriores, se aplicó la etapa a), con valores  $z_{bi} = 10, 15, 20, 25$  y  $30$  mm, y con un  $z_0$  aproximado de  $9$  mm. El rango de los  $z_{bi}$  utilizados surgió de elegir como límite inferior la menor altura que posibilita la estructura de la balanza -dada por la cápsula corta viento-, y tomar como límite superior aquella que generó lecturas mayores a  $5 \mu g$ . A continuación se muestran los valores experimentalmente obtenidos de  $F_A$  y  $F_B$ , y las incertidumbres asociadas.

$z_b$ / mm	$F_A$ / $\mu N$	$u(F_A)$ / $\mu N$	$F_B$ / $\mu N$	$u(F_B)$ / $\mu N$
10	2.0337	0.0008	-0.009	0.0008
15	0.759	0.002	-0.006	0.002
20	0.337	0.002	-0.004	0.002
25	0.167	0.001	-0.004	0.001
30	0.083	0.001	-0.003	0.001

Tabla 2. Datos para la determinación de  $\chi m^2$  y  $z_0$ .

Para asegurar la co-linealidad entre el imán y el patrón se alineó el plato de la balanza, el pedestal, el imán, el puente y el patrón mediante un puntero láser, previamente orientado perpendicular respecto de la nivelación de la balanza.

Los datos se ajustaron mediante los métodos de cuadrados mínimos ordinarios y de cuadrados mínimos ponderados por la inversa de la varianza asociada a los correspondientes  $y_i$ . Para esto último, se consideró

$$u_r(y_i) = K_i \cdot \frac{u_r(F_{Ai})}{4} \tag{6}$$

donde  $u_r$  representa incertidumbres relativas, y los coeficientes  $K_i$  dependen del factor  $I_a$  y, para el rango de valores ( $z_{bi}$ ;  $y_i$ ) considerados, se aproxima lo suficientemente bien a 1.

Además, se efectuaron distintas regresiones: para los cinco puntos  $z_{bi}$  indicados arriba, luego eliminando el punto de  $30$  mm, y finalmente eliminando también el punto de  $25$  mm.

En relación a la etapa b), la co-linealidad entre los imanes fue evaluada según el procedimiento propuesto en [1]. Para la determinación de  $m_c$ , se utilizó la superposición de los cinco bloques  $z_{bi}$ , quedando  $z_h=90$  mm.

	$F_{(ij)}$ / $\mu N$	$u(F_{(ij)})$ / $\mu N$
AB	$8.142 \times 10^{-5}$	$5 \times 10^{-8}$
BC	$8.240 \times 10^{-5}$	$7 \times 10^{-8}$
CA	$8.060 \times 10^{-5}$	$4 \times 10^{-8}$

Tabla 3. Datos para la determinación de  $m^2$ .

### 2.3 Cálculo de las incertidumbres asociadas

Para evaluar las incertidumbres asociadas a las estimaciones de  $\chi$  y  $m_c$ , en cada caso, se aplicó la Ley de Propagación de Incertidumbre (LPU), por una parte, y Simulación de Monte Carlo (SMC), por otro, comparando los resultados obtenidos por ambos métodos [3] [4].

En todos los casos las fuentes de incertidumbre consideradas fueron:

- Incertidumbre asociada a  $F_{Ai}$ :

$$u_r^2(F_{Ai}) = u_r^2(M_{Ai}) + u_r^2(g)$$

donde  $u^2(M_{Ai})$  es la varianza que surge de considerar la desviación estándar en la medición de  $M_{Ai}$  y la resolución de la balanza, y  $u^2(g)$  es la varianza de tipo B proveniente del certificado de medición de la aceleración de la gravedad en el laboratorio.

- Incertidumbre en  $F_{(AB)}$ ,  $F_{(BC)}$  y  $F_{(CA)}$ . Análogamente al punto anterior, se obtiene:

$$u_r^2(F_{(AB)}) = u_r^2(M_{(AB)}) + u_r^2(g),$$

$$u_r^2(F_{(BC)}) = u_r^2(M_{(BC)}) + u_r^2(g),$$

$$u_r^2(F_{(CA)}) = u_r^2(M_{(CA)}) + u_r^2(g).$$

La incertidumbre en las variables dimensionales,  $z_{bi}$ ,  $R_p$ ,  $h_p$ ,  $h_{imán}$ , fueron consideradas, pues al correr la SMC se observó que no producían ningún cambio apreciable en  $\chi$ ,  $u(\chi)$ ,  $m_c$  ni  $u(m_c)$ .

Para el ajuste por cuadrados mínimos ordinarios, la incertidumbre relativa asociada a  $\chi$  y  $m_c$ , en función de las incertidumbres en  $y_i$ , resulta de aplicar la LPU:

$$u_r^2(\chi) = \sum_{i=1}^n 16 \cdot c_i^2 \cdot u_r^2(y_i) \tag{7}$$

$$u_r^2(m_C) = \sum_{i=1}^n g_i^2 \cdot u_r^2(y_i)$$

Con

$$c_i = \sum_{j=1}^n \left( \frac{y_i \cdot \left( \sum_{j=1}^n Z_{bj}^2 - l \cdot \sum_{j=1}^n x_j \right) + y_i \cdot Z_{bi} \cdot \left( l \cdot n - \sum_{j=1}^n Z_{bj} \right)}{\sum_{j=1}^n y_j \cdot \left( \sum_{j=1}^n Z_{bj}^2 - l \cdot \sum_{j=1}^n x_j \right) + \left( \sum_{j=1}^n Z_{bj} y_j \right) \cdot \left( l \cdot n - \sum_{j=1}^n Z_{bj} \right)} \right) \quad (8)$$

$$g_i = \frac{2}{(z_0 + l) \sum_{j=1}^n} \left( \frac{y_i \cdot \left( z_{bj} \sum_{j=1}^n y_j - \sum_{j=1}^n z_{bj} y_j \right) \cdot \left[ \left( \sum_{j=1}^n z_{bj} \right)^2 - n \cdot \sum_{j=1}^n z_{bj}^2 \right]}{\left[ n \cdot \sum_{j=1}^n z_{bj} y_j - \left( \sum_{j=1}^n y_j \right) \cdot \left( \sum_{j=1}^n z_{bj} \right) \right]^2} \right)$$

La incertidumbre en  $\chi$  y  $m_C$  respecto de las incertidumbres en  $F_{(AB)}$ ,  $F_{(BC)}$  y  $F_{(CA)}$  resulta:

$$u_r^2(\chi) = u_r^2(F_{(AB)}) + u_r^2(F_{(BC)}) + u_r^2(F_{(CA)}) \quad (9)$$

$$u_r^2(m_C) = \frac{u_r^2(F_{(AB)})}{4} + \frac{u_r^2(F_{(BC)})}{4} + \frac{u_r^2(F_{(CA)})}{4}$$

Por (5) y (6), la incertidumbre asociada a  $\chi$  y  $m_C$  es:

$$u_r^2(\chi) = \sum_{i=1}^n c_i^2 \cdot u_r^2(F_{Ai}) + u_r^2(F_{(AB)}) + u_r^2(F_{(BC)}) + u_r^2(F_{(CA)}) \quad (10)$$

$$u_r^2(m_C) = \sum_{i=1}^n g_i^2 \cdot u_r^2(F_{Ai}) + \frac{u_r^2(F_{(AB)})}{4} + \frac{u_r^2(F_{(BC)})}{4} + \frac{u_r^2(F_{(CA)})}{4}$$

En caso en que se deba informar el valor de  $m_C$  como mesurando en sí, la incertidumbre aquí presentada debiera ser combinada con un componente asociado al sesgo del método empleado de acuerdo a lo publicado en [6]. En este caso, este componente no ha sido considerado dado que el valor obtenido para  $m_C$  se considera un resultado intermedio para la obtención de  $\chi$ .

Para el ajuste por el método de cuadrados mínimos ponderados, no resulta sencillo encontrar una fórmula explícita para la incertidumbre mediante la aplicación de la LPU, debido a que se produce una referencia circular entre  $u(y_i)$  y  $w_i$ . Por este motivo, se optó solamente por la SMC.

### 3. RESULTADOS

Para el ajuste por cuadrados mínimos ordinarios, los resultados obtenidos mediante Monte Carlo son:

$z_b / \text{mm}$	$\chi$	$u(\chi)$	$m_C / \text{Am}^2$	$u(m_C) / \text{Am}^2$
10, 15, 20, 25, 30	$1.207 \times 10^{-3}$	$2.5 \times 10^{-5}$	0.12140	0.00036
10, 15, 20, 25	$1.238 \times 10^{-3}$	$2.1 \times 10^{-5}$	0.12184	0.00028
10, 15, 20	$1.221 \times 10^{-3}$	$2.4 \times 10^{-5}$	0.12162	0.00030

**Tabla 4.**  $\chi$  y  $m$  determinados con cuadrados mínimos ordinarios mediante simulación de Monte Carlo.

Para el ajuste por cuadrados mínimos ordinarios, los resultados obtenidos mediante la LPU fueron:

$z_b / \text{mm}$	$\chi$	$u(\chi)$	$m_C / \text{Am}^2$	$u(m_C) / \text{Am}^2$
10, 15, 20, 25, 30	$1.207 \times 10^{-3}$	$1.9 \times 10^{-5}$	0.12140	0.00036
10, 15, 20, 25	$1.238 \times 10^{-3}$	$1.6 \times 10^{-5}$	0.12184	0.00029
10, 15, 20	$1.221 \times 10^{-3}$	$1.9 \times 10^{-5}$	0.12162	0.00030

**Tabla 5.**  $\chi$  y  $m$  determinados con cuadrados mínimos ordinarios mediante la aplicación de la LPU.

Para el ajuste por cuadrados mínimos ponderados, los resultados obtenidos mediante SMC fueron:

$z_b / \text{mm}$	$\chi$	$u(\chi)$	$m_C / \text{Am}^2$	$u(m_C) / \text{Am}^2$
10, 15, 20, 25, 30	$1,220 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-6}$	0,12160	0,00007
10, 15, 20, 25	$1,223 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-6}$	0,12164	0,00007
10, 15, 20	$1,217 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-6}$	0,12157	0,00007

**Tabla 6.**  $\chi$  y  $m$  determinados con cuadrados mínimos ponderados mediante simulación de Monte Carlo.

### 4. DISCUSIÓN

Como los resultados que arroja el procedimiento utilizado dependen fuertemente del modelo empleado, es importante evaluar el cumplimiento de las hipótesis detalladas en la tabla 1. En relación a la magnetización remanente del patrón, podemos decir que las fuerzas medidas arrojan un valor de  $M_{rz}$  por debajo de  $\pm 0.02 \text{ A/m}$ .

Además, se repitieron las mediciones girando el patrón e invirtiéndolo, sin encontrar diferencias apreciables entre lecturas. Este estudio permite considerar despreciable a  $M_{rz}$ , y por lo tanto verificar la hipótesis supuesta en el modelo.

La suposición de que el imán genera un campo dipolar perfecto sobre el volumen del patrón puede no ser válida para valores pequeños de  $z_0$ . Sin embargo, dado que la menor altura  $z_0$  es aproximadamente 19 mm, y pertenece al rango de alturas utilizadas en [1], se estimaron despreciables las contribuciones no-dipolares del campo magnético del imán.

Con el fin de evaluar el efecto de la hipótesis de co-linealidad entre el imán y el patrón, se realizó una simulación por Monte Carlo ajustando los datos suponiendo apartamientos del patrón respecto del eje vertical del imán, generados a partir de una distribución normal con amplitud de 3 mm y 5 mm, para el rango de  $z_b$  entre 10 y 30 mm, encontrando que reflejan una disminución aproximada de  $2.4 \times 10^{-5}$  y  $6.9 \times 10^{-5}$  en el valor de  $\chi$ , respectivamente. Estos valores se ajustaron con una función cuadrática,  $y = \alpha x^2 + \beta x$ , obteniendo los siguientes valores para  $\alpha$  y  $\beta$ .

$$\alpha = 3 \times 10^{-6}$$

$$\beta = -8 \times 10^{-7}$$

Este estudio preliminar, permite dar una idea del posible error que se genera por falta co-linealidad entre el imán y el patrón.

Como se describió previamente en 2.2., se incorporó una etapa de alineamiento patrón-imán, a fin de asegurar la co-linealidad entre éstos. Se estimó que los apartamientos son inferiores a 1.5 mm. Dicho valor máximo de apartamiento genera una disminución en  $\chi$  de  $5.5 \times 10^{-6}$ , que debe ser contemplada como un componente adicional de incertidumbre.

La regresión empleada parte como base de tres puntos:  $z_{bi} = 10, 15, 20$  mm. Durante la implementación del método, se discutió sobre la conveniencia de incorporar los puntos más alejados,  $z_{bi} = 25$  y  $30$  mm. Por un lado se consideró que la incertidumbre del ajuste disminuye al aumentar el número N, pero por otra parte, la balanza pierde sensibilidad al detectar estos puntos, y por lo tanto, los efectos aleatorios son mayores. Por este motivo, se efectuaron regresiones para N=3, 4 y 5 comparando los resultados, mostrados en las tablas 4, 5 y 6.

De la comparación entre las tablas 4 y 6, se destaca que los tres valores informados de  $\chi$  en la tabla 6, asociados a la regresión ponderada, se aproximan al valor correspondiente a tomar los puntos  $z_{bi} = 10, 15$  y  $25$  mm, asociados a la regresión ordinaria, de la tabla 4. Es decir, éste último valor junto a su incertidumbre define un rango que contiene los tres valores expuestos en la tabla 6.

## 5. CONCLUSIONES

Mediante este trabajo pudieron definirse algunos elementos de la implementación del método primario, sobre todo en relación a los detalles de la regresión. Si bien los resultados de las tablas 4, 5, y 6 resultan equivalentes, por lo expuesto en 4., se recomienda, para estimar la susceptibilidad magnética del patrón de Alacrite y su incertidumbre, considerar los tres primeros puntos, sin ponderar. Esta opción arrojó como resultados  $\chi = 0.00122$ , y  $u(\chi) = 2.4 \times 10^{-5}$ . La incertidumbre anterior debiera ser combinada con un componente asociado a la reproducibilidad del método relacionado con las condiciones de aplicabilidad del mismo y con la pericia de los operadores. En INTI, este componente se estimó en  $7.6 \times 10^{-5}$  que, combinada con la incertidumbre estadística resulta finalmente  $u(\chi) = 8 \times 10^{-5}$ .

Como se puede observar en la figura 2, el valor medido para la susceptibilidad magnética del patrón de Alacrite en INTI es comparable al del certificado emitido por el BIPM, validando el método utilizado.

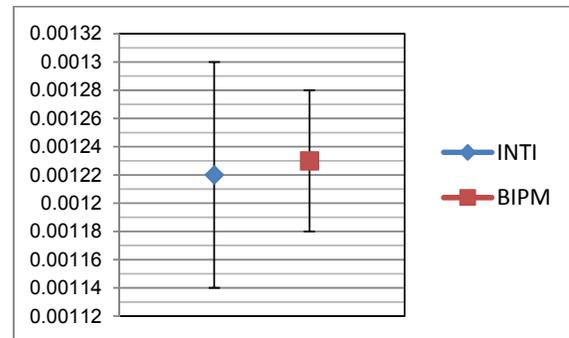


Fig. 2. Comparación del valor de  $\chi$  entre el INTI y el BIPM.

El INTI participó en la comparación "Determination of the magnetic susceptibility and magnetic polarization of weights by means of the susceptometer method" (SIM.M.M-S9) [5] del SIM. Si bien el informe final no se ha publicado hasta la fecha, sí se ha expuesto el borrador ante los participantes, obteniendo resultados comparables con el resto de los NMI que integraron la comparación. En dicha ocasión, se realizaron los cálculos de la susceptibilidad de las pesas de la intercomparación suponiendo que la susceptibilidad del patrón de Alacrite era  $\chi_{AL} = 0.00120$  y  $u(\chi_{AL}) = 0.00008$ . Si se rehacen los cálculos considerando  $\chi_{AL} = 0.00122$  y  $u(\chi_{AL}) = 0.00008$ , las diferencias se encuentran dentro de la incertidumbre informada correspondiente a cada pesa, en todos los casos. Luego, el desempeño del INTI en la intercomparación permite validar el método empleado tanto en la calibración de la susceptibilidad de pesas, como así también en la calibración primaria de patrones de susceptibilidad.

Por último, comparando las tablas 4 y 5, se observa que existe concordancia entre las incertidumbres calculadas mediante la simulación de Monte Carlo y la correspondiente a aplicar la ley de Propagación de Incertidumbre, según las ecuaciones (10).

En relación a la medición del momento magnético de los imanes, al igual que para la susceptibilidad magnética del patrón, ambas magnitudes quedan trazables únicamente a las realizaciones nacionales del metro y el kilogramo. A diferencia de la susceptibilidad magnética, el momento magnético de los imanes varía en el tiempo, y es por ello que deben calibrarse periódicamente. Por último, cabe resaltar que es necesario contemplar como fuente de incertidumbre del momento magnético el sesgo proveniente de comparar los resultados obtenidos entre el susceptómetro y VSM [6].

## 6. REFERENCIAS

- [1] R.S. Davis, "Determining the magnetic properties of 1 kg mass standards", J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol., vol. 100, pág. 209-225, 1995. Erratum, 2004.
- [2] Recomendación Internacional de la OIML R 111-1 "Weights of classes E1, E2, F1, F2, M1-2, M2, M2-3 and M3", Edition 2004 (E).
- [3] JGCM, Evaluation of measurement data – Guide to the expression of uncertainty in measurement, 2008.
- [4] JGCM, Evaluation of measurement data – Supplement 1 to the "Guide to the expression of uncertainty in measurement" – Propagation of distributions using a Monte Carlo method, 2008.
- [5] Draft A "Determination of the magnetic susceptibility and magnetic polarization of weights by means of the susceptometer method" (SIM.M.M-S9), 2014.
- [6] J.W. Chung, K.S. Ryu, R.S. Davis, "Uncertainty analysis of the BIPM susceptometer", Metrologia, vol. 38, pág. 535, 2001.

# DISEÑO Y ANÁLISIS DEL FULCRO DE UNA BALANZA DE BRAZOS DESIGUALES APLICANDO UN PIVOTE FLEXIBLE

<sup>1</sup>Araceli Zapatero, <sup>1</sup>Horacio Orozco, <sup>1</sup>Karla A. Camarillo, <sup>2</sup>Luis O. Becerra, e <sup>2</sup>Ignacio Hernández.

<sup>1</sup>Instituto Tecnológico de Celaya,  
Av. Tecnológico y A. García Cubas s/n. Celaya, Guanajuato. México.

<sup>2</sup>Centro Nacional de Metrología.  
km 4.5 Carretera a Los Cues, El Marqués, Querétaro, México  
(442) 211 0500, araceli\_zapatero@hotmail.com

**Resumen:** El presente trabajo describe el diseño y análisis de un pivote flexible para ser utilizado como fulcro en una balanza de brazos desiguales, la cual se usará como comparadora de masa. El pivote flexible debe ser capaz de soportar el peso de los brazos de la balanza, receptores de carga, aditamentos de la balanza y las masas a comparar. El diseño de este elemento es de suma importancia ya que influye directamente en la sensibilidad de la comparadora. Para el análisis del pivote flexible se utilizó el método de elemento finito por computadora para evaluar si este es capaz de soportar la carga que se desea aplicar.

## 1. INTRODUCCIÓN

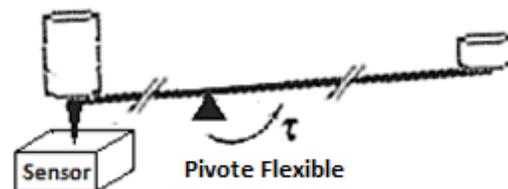
Las balanzas son instrumentos de medición utilizados para determinar la masa de un objeto, o comparar una masa conocida contra otra que se quiera determinar. La estructura de las balanzas comenzó a cambiar radicalmente a partir de los años 70's, hoy en día las balanzas electrónicas con celdas de carga se utilizan con mayor frecuencia en lugar de las vigas de equilibrio o sistemas de palanca. Sin embargo, estos se siguen utilizando para las máximas exigencias de exactitud [1].

En las vigas de equilibrio tradicionales los cojinetes de cuchilla (del inglés *knife edges bearings*) y los bloques de rodamiento (del inglés *bearing blocks*) forman los pivotes, y en modelos más recientes, los pivotes son formados por tiras flexibles (del inglés *flexure strips*) [2].

El desarrollo del pivote aquí documentado, forma parte fundamental del diseño de una balanza de brazos desiguales, esquematizada en la Figura 1, y que se utilizará como comparadora de masa para la calibración de pesas de hasta 50 kg. El principio de funcionamiento de dicha balanza se basa en el equilibrio de fuerzas para igualar los momentos generados por las masas en sus brazos, la característica principal de esta balanza es la utilización de una tira flexible como pivote, que en conjunto con un sensor de fuerza podría mejorar la sensibilidad del instrumento.

El prototipo completo de la balanza de brazos desiguales pretende obtener una mejor resolución

que la balanza que posee actualmente el Centro Nacional de Metrología (CENAM) para realizar calibraciones de pesas de hasta 64 kg, dicha balanza cuenta con una resolución de 100  $\mu\text{g}$ . El CENAM está interesado en equipar sus laboratorios con mejores instrumentos que permitan mejorar sus procesos de calibración, además de incursionar en el campo de la innovación y el desarrollo tecnológico.



**Figura 1.** Esquema de balanza de brazos desiguales utilizando un pivote flexible como fulcro.

La idea de soportar partes de instrumentos sensibles con delgadas tiras de metal u otros materiales elásticos en vez de cojinetes de cuchilla, no es nueva [2]. El reemplazo de los clásicos cojinetes de cuchilla hechos de zafiro por tiras flexibles ofrece muchas ventajas, tales como estabilidad mecánica, buena conductividad eléctrica, facilidad de maquinado y la posibilidad de alterar la rigidez del pivote [3]. Es un hecho significativo que este dispositivo se encuentra libre del efecto de histéresis causado por la fricción y pérdida de movimiento, la cual ocurre en otros tipos de pivote y cojinete [2].

El tipo más simple y común de los pivotes flexibles consiste en una delgada tira de metal que es libre

de flexionarse, ver Figura 2. Cuando el pivote flexible rota, el esfuerzo de flexión en el material produce un momento de recuperación proporcional al ángulo de rotación. Excepto en casos en el que este ángulo es extremadamente pequeño, el momento de recuperación ofrece una oposición más grande a la rotación que la fricción en su equivalente de cojinetes de cuchilla [2].

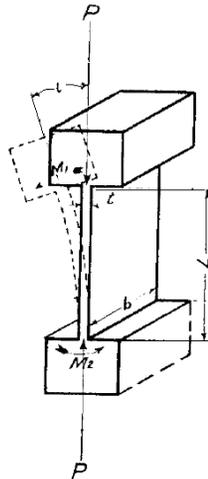


Figura 2. Pivote o fulcro flexible.

El máximo ángulo de rotación depende de la carga aplicada. El ángulo permisible puede ser calculado a partir del esfuerzo que ocurre en el punto del máximo momento flector. En pivotes simples esto ocurre en un extremo, si la carga está a tensión, y en el otro extremo si la carga está a compresión [2].

La mayoría de los pivotes están hechos con secciones transversales rectangulares, así que la distancia del eje neutro hacia el extremo de la fibra, se expresa en términos de su espesor [2].

Los pivotes pueden ser diseñados para satisfacer una amplia variedad de requerimientos, tal que un solo procedimiento no sería adecuado para cada caso. Existe una ligera pérdida de histéresis en todos los materiales cuando estos son sujetos a cargas variables. Esta pérdida se incrementa rápidamente conforme el esfuerzo aumenta, cuando se requiere una alta sensibilidad, se debe utilizar un esfuerzo relativamente bajo. La aleación de cobre berilio presenta una muy baja histéresis a comparación de otros materiales, esto aunado a su alta dureza, lo hace un material apropiado para el propósito [2].

En los siguientes apartados se desarrollará brevemente la teoría de flexión de una tira sometida

a tensión, después se describirá el diseño y análisis del pivote flexible que será utilizado como fulcro para una balanza de brazos desiguales. Finalmente se reportan los resultados obtenidos.

## 2. DESARROLLO

### 2.1. TEORÍA DEL PIVOTE FLEXIBLE

El elemento flexible más simple es una tira (*strip* en inglés), en adelante pivote flexible, tal como se muestra en la Figura 3 [4].



Figura 3. Esquema de un pivote flexible ubicado al centro de una viga, se muestra la deformación del elemento dada por un torque  $\tau$  cuando se encuentra bajo una carga  $W$ .

En la Figura 3 el pivote flexible actúa como el pivote central de una balanza de brazos iguales, y debe ser capaz de soportar el peso  $W$  que, para el caso de la figura mencionada, es igual a la suma de los pesos de la viga de la balanza, pivotes finales, suspensiones de los platos, los platos donde se colocan las masas, y las masas que serán comparadas. El peso  $W$  ejerce un esfuerzo de tensión en el pivote flexible. Cualquier desequilibrio en el torque alrededor del pivote central provoca un momento flector  $\Gamma$  sobre el pivote flexible [4].

La respuesta del pivote flexible al momento flector determina la máxima sensibilidad de la balanza. El esfuerzo en este viene dado por [4]:

$$S = \frac{W}{b t} \tag{1}$$

Donde  $b$  es el ancho y  $t$  el espesor del pivote flexible. Se hace evidente que  $S$  debe ser mucho menor al esfuerzo de fluencia del material. La teoría para el análisis básico de un pivote flexible ideal se puede encontrar en textos de resistencia de materiales. Cuando un pivote flexible se flexiona bajo la influencia de un momento flector externo, las fibras del lado cóncavo se comprimen mientras que

las del lado convexo se estiran de tal manera que la sección transversal permanece en el plano. Esto asumiendo que el pivote flexible es homogéneo y que existe un plano central perpendicular a la sección transversal del mismo en donde las tensiones no se ven afectadas por la flexión [4].

Asumiendo también que el radio de curvatura  $R$  del pivote flexible es grande comparado con  $t$ , se deduce entonces que el plano central divide al pivote flexible en la dirección vertical  $y$ , asumiendo la ley de Hooke [4]:

$$\Gamma(x) = \frac{EI}{R(x)} \quad (2)$$

Donde  $\Gamma(x)$  es el momento flector total en la posición  $x$  a lo largo de la tira,  $R(x)$  es el radio de curvatura en  $x$  producido por  $\Gamma(x)$ ,  $E$  es el módulo de Young del material e  $I$  es el segundo momento de área de la tira flexible dado por [4]:

$$I = \frac{bt^3}{12} \quad (3)$$

Quinn, Speake y Davis mencionan que, la suposición de que se aplica la ley de Hooke limita el radio de curvatura a tener un valor mínimo, y bajo la condición de que el pivote flexible se debe flexionar solo a través de ángulos pequeños, es decir,  $(dy/dx)^2 \ll 1$ , se obtiene una ecuación diferencial lineal [4]:

$$\tau - W(\bar{y} - y) = EI \left( \frac{d^2y}{dx^2} \right) \quad (4)$$

Donde  $\tau$  es el torque externo aplicado debido al balance de las masas sobre la viga y  $\bar{y}$  es como se muestra en la Figura 4. Timoshenko ha demostrado que para que se mantenga la linealidad existe una restricción adicional, la cual requiere que la magnitud de  $[b/(Rl)^{1/2}]$  sea mínima (donde  $l$  es la longitud del pivote flexible). Conforme esta magnitud se incrementa,  $\Gamma(x)$  tiende hacia un valor límite que involucra el radio de Poisson del material del pivote flexible. Esta segunda restricción es consecuencia de la tendencia de cualquier tira que se dobla en un plano a flexionarse ligeramente en un plano ortogonal. Resulta ser que esta última restricción es 20 veces más limitante que la primera [4].

Quinn, Speake y Davis mencionan que existe una relación para el ángulo  $\theta$  a través del cual el extremo libre del pivote flexible (y por lo tanto la viga de la balanza) gira en respuesta a un par de torsión

$\tau$ , y lo asocian con la rigidez del pivote flexible tal que si fuera un resorte lineal [4]:

$$\tau = K_C \theta \quad (5)$$

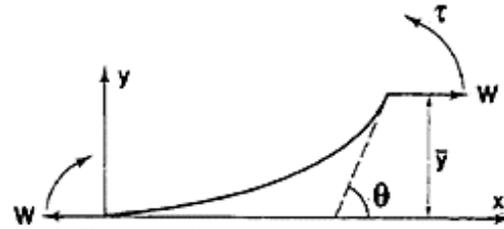


Figura 4. Ejes coordenados y parámetros del pivote flexible central.

$K_C$  es la rigidez del pivote flexible, que, en términos de las dimensiones y módulo elástico del pivote flexible se tiene que [4]:

$$K_C = \left( \frac{WEbt^3}{12} \right)^{\frac{1}{2}} \coth \left[ \left( \frac{12W}{Ebt^3} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot l \right] \quad (6)$$

Para que la sensibilidad del pivote flexible sea mayor, se necesita que  $K_C$  sea lo más pequeña posible. Así se desea hacer a  $t$  lo más delgado posible y el radio  $l/t$  suficientemente largo para que la cotangente hiperbólica se acerque a su valor mínimo de la unidad. El aumento de  $l$  tiene poco efecto en la disminución del valor de  $K_C$ , pero tiene el efecto no deseado de reducir la frecuencia natural del pivote flexible y hace que sea más fácil de excitar. La sensibilidad de la balanza depende en su mayoría de la rigidez del pivote flexible, y su estabilidad dependerá entonces de la estabilidad de la rigidez del mismo [4].

### 3. RESULTADOS

#### 3.1. CONSIDERACIONES DE DISEÑO DEL PIVOTE FLEXIBLE PARA BALANZA DE BRAZOS DESIGUALES.

Siguiendo las expresiones utilizadas por Quinn, Speake y Davis [4], se diseñó un pivote flexible para ser utilizado como fulcro en una balanza de brazos desiguales.

El pivote flexible se desarrolló básicamente partiendo de las ecuaciones (1), (3), (5) y (6). La viga de la balanza tiene una relación de 1 a 3 para los brazos, y el pivote flexible debe ser capaz de soportar hasta un peso  $W$  de 2943 N, el cual ejerce un esfuerzo de tensión sobre el mismo.

El material seleccionado para la fabricación del pivote flexible, es una aleación de Cobre Berilio, aleación que posee un bajo módulo de elasticidad  $E$  de 131 GPa, un elevado esfuerzo de cedencia  $S_y$  de 1.25 GPa, y un valor de resiliencia  $r$  de 6 MPa, características que permiten obtener un elemento flexible y resistente a la vez, capaz de soportar la carga total  $W$ .

El diseño del pivote flexible involucra tres parámetros principales: el espesor  $t$ , el ancho  $b$ , y la longitud  $l$ . Para optimizar en función de  $t$ , esta se debe dejar como variable libre, mientras que  $b$  y  $l$  se comportan como variables restringidas. Por criterio de diseño, en base al esfuerzo de cedencia del material, se maneja un factor de seguridad de 3 para el pivote flexible; esto para contrarrestar la pérdida de histéresis en el material y disminuir los esfuerzos en el pivote, ya que Eastman [2] aborda que se obtiene una alta sensibilidad con esfuerzos relativamente bajos.

Así entonces, la función objetivo para el pivote flexible consiste en:

$$\begin{aligned} \text{Minimizar:} & \quad t \\ \text{Sujeto a:} & \quad S \leq \frac{1}{3} S_y \\ & \quad b \leq 154 \text{ mm} \\ & \quad l \geq 10 \text{ mm} \\ & \quad W \leq 2943 \text{ N} \\ & \quad E = 131 \text{ GPa} \\ & \quad S_y = 1.25 \text{ GPa} \end{aligned}$$

La variable  $t$  está relacionada directamente con el área  $A$  del pivote flexible, que según la revisión del estado del arte cumple con:

$$A = b \cdot t \tag{7}$$

Esto indica que para tener un valor mínimo de  $t$ , se debe tener un valor máximo de  $b$ , y  $A$  es directamente proporcional a  $t$ , por lo que,  $A$  debe ser mínima. Debido a que el área se relaciona con el esfuerzo y la fuerza del peso  $W$  por medio de (1), se entiende que para un área mínima, el esfuerzo normal es mayor.

Para una alta sensibilidad en el instrumento, la rigidez del pivote  $K_c$  debe ser mínima, lo que implica que el momento de inercia del pivote flexible también debe ser mínimo; el momento de inercia se relaciona directamente con las dimensiones del pivote flexible tal como se indica en (3).

### 3.2. PROPUESTAS DE DISEÑO DEL PIVOTE FLEXIBLE PARA BALANZA DE BRAZOS DESIGUALES.

Como punto de partida, en base a lo que establecen Quinn, Speake y Davis, y las consideraciones de diseño arriba mencionadas, se pudo obtener el área mínima requerida y el valor del espesor  $t$  necesario para el pivote flexible, el cual tiene un valor de 90  $\mu\text{m}$ , con  $b$  de 70 mm y  $l$  de 10 mm.

El diseño del pivote flexible para la balanza de brazos desiguales se muestra en la Figura 5. La forma geométrica del pivote flexible se determinó en base a la facilidad de maquinado, en parte también porque entre más sencilla sea esta operación menos factores de cambio se adicionan a la pieza y se garantiza una mejor estabilidad de la misma, además de que responde con mayor apego a la teoría de rigidez para pivotes flexibles dada en la sección 2.

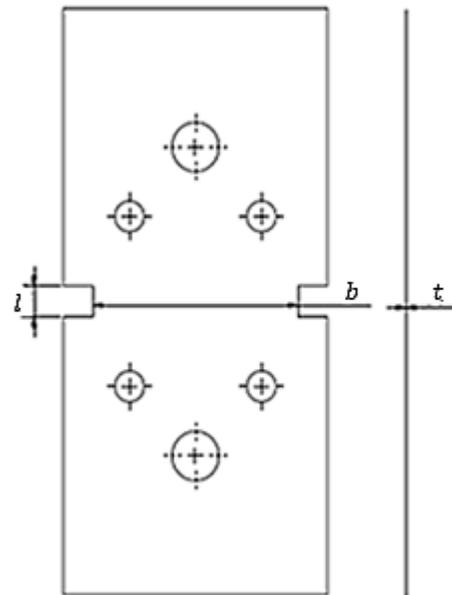
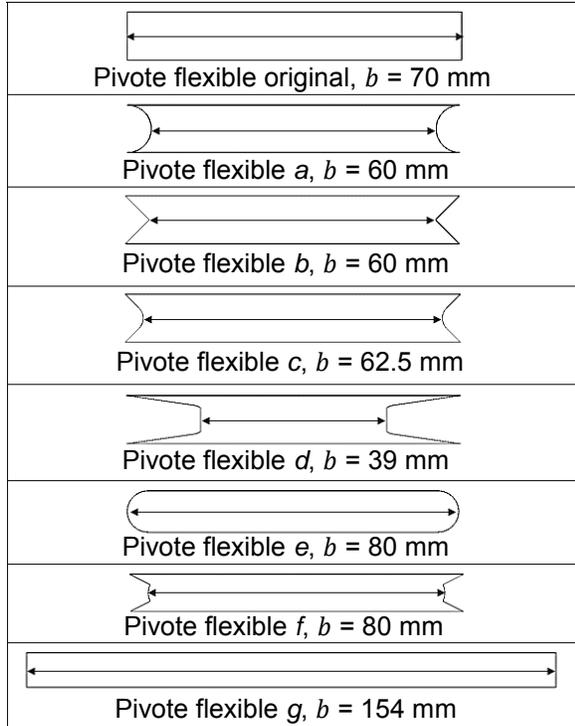


Figura 5. Pivote flexible para balanza de brazos desiguales con factor de seguridad de 3.

Como se puede apreciar en la Figura 5, al pivote flexible se le añadieron dos extremos más anchos, del mismo material y para formar una sola pieza, estos extremos tienen la finalidad de sujetar al pivote entre dos piezas de acero, lo cuál va a permitir ensamblarlo tanto a la viga de la balanza de brazos desiguales como al marco que la sostendrá. La parte más angosta del diseño representa el pivote flexible, y sus dimensiones fueron mencionadas con anterioridad.

Posterior a este análisis se procedió a modificar el ancho  $b$  del pivote flexible, permaneciendo intacto el valor del espesor  $t$ , tal como se muestra en la Figura 6.



**Figura 6.** Modificaciones de forma al pivote flexible.

Para cada modificación se analizó el valor y concentración de esfuerzo máximo así como el módulo de inercia según su sección.

**3.3. ANÁLISIS DE LAS PROPUESTAS DEL PIVOTE FLEXIBLE PARA BALANZA DE BRAZOS DESIGUALES.**

En base a las propuestas de la sección anterior, se evaluó la forma de las mismas por medio de software ingenieril de elemento finito.

La etapa del análisis se divide en dos secciones principales para el pivote flexible de la Figura 5, la primera fue comprobar los cálculos para el esfuerzo del pivote obtenidos analíticamente (ver Figura 7, nótese que el valor obtenido analíticamente, más adelante citado, y el obtenido por computadora son prácticamente iguales) y la segunda fue obtener la respuesta de la pieza en conjunto con el ensamble de la balanza de brazos desiguales.

De los resultados obtenidos se obtiene un factor de seguridad de 3.1 para la balanza de brazos desiguales y un esfuerzo de Von Mises de 402.54 MPa, ver Figura 8, para la pieza del pivote flexible, este resultado podría confundirse con el esfuerzo calculado analíticamente, el cuál es de 467.14 MPa, sin embargo ese resultado solo consideraba estrictamente el pivote flexible, y el resultado que se obtuvo por computadora toma en cuenta la geometría completa que se muestra en la Figura 5. Por lo que se concluye que el diseño es factible de soportar la carga  $W$  equivalente a 2943 N, con una rigidez  $K_C$  de 1.28 N\*m/rad, y un par de torsión  $\tau$  de 0.022 N\*m.

El análisis de las modificaciones al pivote flexible ilustradas en la Figura 6, se resumen en las gráficas de las Figuras 9 y 10, donde se muestra el comportamiento del esfuerzo según al área del pivote y la rigidez del pivote  $K_C$  según el momento de inercia  $I$ , respectivamente. Tanto el área como el momento de inercia involucran las dimensiones para el pivote flexible.

Los resultados de la Figura 9 arrojan que generalmente entre menor sea el área, mayor será el esfuerzo que se genere en el pivote, reduciéndose así el factor de seguridad del mismo, sin embargo se puede apreciar que existen ciertas excepciones, pero esto es debido a la forma geométrica que presentan algunas modificaciones del pivote flexible, ya que conforme más brusco sea el cambio de sección en la forma, se producen mayores concentradores de esfuerzo, lo que explicaría por qué se elevan los esfuerzos aún y cuando el área sea menor con respecto a otra. En cambio, conforme menor sea el momento de inercia debido al área, menor será la rigidez del pivote (Figura 10). Por lo que es necesario encontrar un equilibrio entre el esfuerzo que se genera en el pivote y el momento de inercia del mismo. Esto para obtener un pivote resistente y flexible a la vez.

Una consecuencia que se espera de utilizar un pivote flexible como fulcro en una balanza, es un aumento significativo en la resolución del instrumento, lo que permitiría obtener ciertas ventajas como una mejor exactitud en las mediciones. Una desventaja que presenta el diseño de este pivote flexible, es que es el prototipo inicial, por lo que, independiente de los resultados de la simulación, en la práctica real pudieran estar involucrados otros factores que idealmente no se consideraron, y que pudieran ser consecuencia del ambiente donde se involucre la balanza.

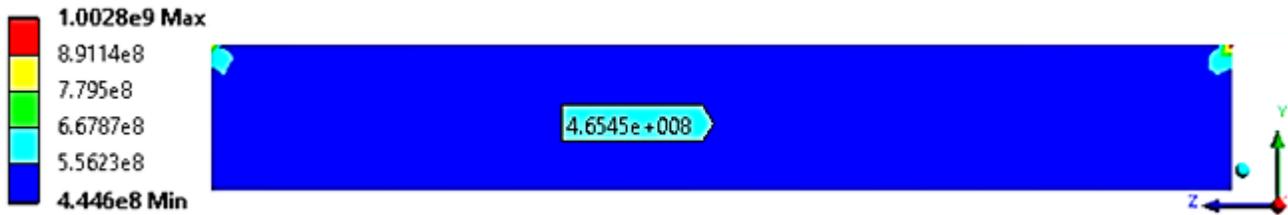


Figura 7. Resultados del valor de esfuerzos en Pascales (Pa) para el pivote flexible.

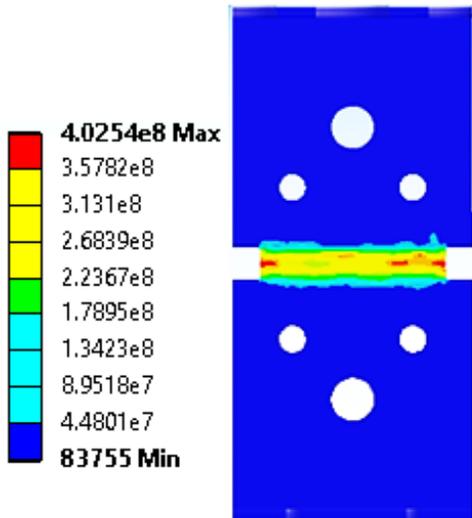


Figura 8. Esfuerzo de Von Mises para el pivote en Pascales (Pa) flexible.

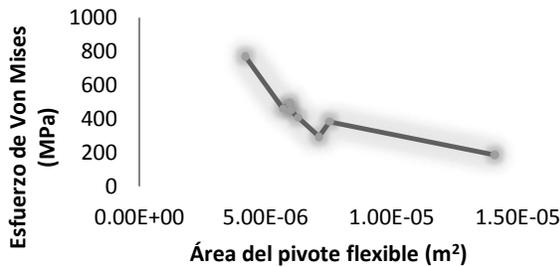


Figura 9. Comportamiento del esfuerzo según al área del pivote.

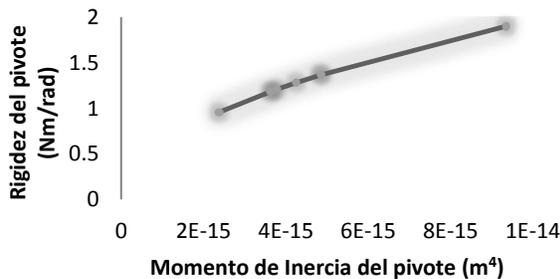


Figura 10. Comportamiento de la rigidez del pivote respecto al momento de inercia del mismo.

#### 4. DISCUSIÓN

En base a diversos estudios se ha podido concluir que los pivotes flexibles presentan diversas ventajas sobre los fulcros tradicionales de cojinetes de cuchilla, entre las cuales la más destacada hace referencia a términos de sensibilidad. Los resultados obtenidos del diseño descrito en este documento permiten asegurar un buen desempeño del pivote flexible cuando se encuentre en operación.

El espesor que se obtuvo, y que viene derivado de la teoría para pivotes flexibles, puede considerarse como un espesor óptimo según las restricciones propias del sistema; por lo que es necesario verificar las medidas comerciales para el tipo de aleación seleccionada, y comprobar que existe alguna que cumpla con el valor obtenido del diseño. En caso de no encontrar un espesor comercial que se ajuste a nuestra magnitud, entonces será necesario elegir un espesor que se encuentre lo más cercano posible a nuestro espesor óptimo y realizar los análisis correspondientes.

#### 5. CONCLUSIONES

El propósito del presente desarrollo es investigar el comportamiento de un pivote flexible que actuará como fulcro en una balanza de brazos desiguales, y con el que se espera obtener mejores resultados en términos de sensibilidad.

En base a los resultados obtenidos se concluye que el diseño del pivote flexible aquí presentado es capaz de soportar un peso  $W$  de 2943 N, equivalente a la suma de los pesos de la viga de la balanza, receptores de carga, aditamentos especiales de la misma y las masas a comparar.

Del análisis se obtienen también deformaciones relativamente pequeñas, por lo que se espera una respuesta satisfactoria cuando se fabrique la propuesta de diseño.

Con el diseño propuesto de la balanza de brazos desiguales, se esperan resultados que permitan mediciones con mejor repetibilidad, además de un considerable aumento en la sensibilidad dado por el conjunto de pivote-sensor, ya que ambas partes se relacionan directamente con este factor, y que se esperaba obtener en el orden de 0.1  $\mu\text{g}$ .

Sin embargo, cabe resaltar que el pivote flexible, así como la misma balanza, son elementos sujetos a experimentación, y los resultados del proyecto serán observables hasta la construcción y puesta a prueba del mismo.

### **AGRADECIMIENTOS**

Se extiende un sincero agradecimiento al Centro Nacional de Metrología y Sistema de Desarrollo Profesional, SIDEPRO por el apoyo brindado para el desarrollo de esta investigación.

### **REFERENCIAS**

- [1] Kochsiek, M., & Gläser, M. Comprehensive mass metrology, WILEY-VCH, Cap. 4, pag. 11-12, 451, 2000.
- [2] Fred S. Eastman. "The Design of Flexure Pivots", Journal of the Aeronautical Sciences (Institute of the Aeronautical Sciences), vol. 4, pag. 16-21, 1937.
- [3] A Picard. "The BIPM flexure-strip balance FB-2", Metrologia, vol. 41, pag. 319-329, 2004.
- [4] Quinn, T. J., Speake, C. C., Davis, R. S. "A 1 kg Mass Comparator Using Flexure-Strip Suspensions: Preliminary Results". Metrología, vol. 23. pag. 87-100, 1986.

# GWP<sup>®</sup>, COMO OPTIMIZAR LA ADMINISTRACION DE LA CALIDAD DE SUS IPFNA Y AHORRAR EN COSTOS DE PRUEBA

Jesús Vázquez Monroy  
Mettler Toledo, S. A. De C. V.  
Ejército Nacional # 350, Col. Polanco V Sección C.P. 11560, México, D. F.  
+5 (55) 19-46-09-00, [jesus.vazquez@mt.com](mailto:jesus.vazquez@mt.com)

**Resumen:** GWP<sup>®</sup>: Proporciona, seguridad en los procesos, reducción de gastos y documentación a prueba de auditorías, es un producto de servicio, de asesoría, donde se analizan y evalúan Instrumentos para Pesar de Funcionamiento No Automático (IPFNA) instalados, se prueba el nivel de exactitud in situ y se proporcionan esquemas de calibración y realización de pruebas, optimizado a las necesidades del usuario. Aplica a todos los modelos y marcas, es una directriz basada en riesgos que da respuesta a las necesidades de todos los sistemas de gestión de la calidad actuales y lo pone en práctica en el ámbito del pesaje.

## 1. INTRODUCCIÓN

Las directrices por sus siglas en inglés como: (GLP) Buenas prácticas de laboratorio y (GMP) Buenas prácticas de fabricación, las normas como (ISO) Organización internacional de estandarización, (IFS) Fundación internacional para la ciencia y (BRC) Estandarización mundial para seguridad en alimentos, o los sistemas de gestión del riesgo según (HACCP) Análisis de riesgos y puntos de control críticos, estipulan la realización de actividades de comprobación del rendimiento para los IPFNA a intervalos regulares. Sin embargo, ninguna de estas directrices proporciona indicaciones claras para una implantación práctica. ¿Qué se necesita realmente para cumplir las regulaciones actuales? ¿De qué forma se comprueba el rendimiento de un IPFNA y cuáles son las frecuencias y pesas de prueba más adecuados?

GWP<sup>®</sup> es un estándar global basado en datos científicos para la administración del ciclo de vida, es una metodología basada en riesgos, proporciona una guía clara para especificar y calibrar, aplica a todos los tipos de IPFNA, Asegura la calidad y cumplimiento de sus procesos



## 2. REQUISITOS NORMATIVOS

Normativas relativas a IPFNA

[1] IPFNA, mecánicos o electrónicos deben calibrarse rutinariamente, inspeccionarse o checarsse de acuerdo a un programa escrito para asegurar las características propias del instrumento.

[2] 4.2. Aparatos usados en un estudio deben periódicamente inspeccionarse, mantenerse y calibrarse de acuerdo a procedimientos.

[3] Equipos de medición deben ser calibrados o verificados, o ambas cosas a intervalos especificados contra patrones trazables a patrones nacionales o internacionales.”

[4] La medición de la incertidumbre es satisfactoria si tres veces la desviación estándar de no menos que diez pesadas dividida por la cantidad pesada no excede de 0.001.

[5] Se deberán documentar e implementar los métodos y competencia para la calibración y recalibración de los IPFNA que se emplean para la supervisión de actividades, que se incluyen en el programa de requisitos, en los planes de seguridad alimentaria y de calidad alimentaria así como en otros controles de proceso industrial.

GWP<sup>®</sup>, proporciona exactitud en los procesos, reducción de gastos y documentación a prueba de auditoría al alcance de la mano. Para los IPFNA.

Muchas empresas no saben si sus IPFNA, cumplen realmente el nivel de exactitud exigido para sus

procesos, la mayoría de empresas prueban sus IPFNA con demasiada o escasa frecuencia, el usuario lo que desea es despreocuparse de sus IPFNA, eliminar los gastos innecesarios asociados a la realización de pruebas y reducir el riesgo de resultados de pesaje inexactos.

### 3. ESTANDAR DE PESAJE UNIVERSAL BASADO EN RIESGO

Una **gestión de IPFNA basada en el riesgo** permite un mejor control sobre el proceso de medición completo, lo que garantiza la calidad de la producción y reduce costos de proceso.

GWP® reúne todos los requisitos actuales de los sistemas de gestión de calidad y los lleva de forma sencilla a la práctica de pesaje.



GWP® - El estándar de pesaje global



#### Evaluación



Los requisitos para un IPFNA son documentados de forma científica y transparente.

Son de especial relevancia:

**Los pesos iniciales menor y mayor.**

**Los requisitos** de exactitud

Los estándares de calidad que se deben cumplir

#### Selección



¿Qué balanzas pueden pesar 200 g con una exactitud de mínimo 1 %?



200 g / 0,01 mg

4 000 g / 0,01 g

60 kg / 1 g

Conocer la incertidumbre de medida y el peso inicial mínimo es la condición previa para la selección de un instrumento de medición adecuado y exacto.

#### Instalación



La **calificación** y una **instalación** profesional garantizan buenos resultados desde el principio.

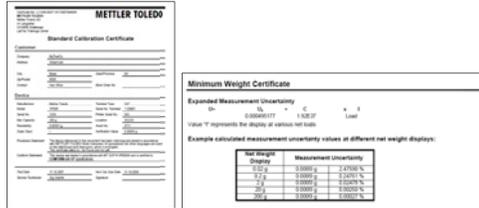
La **formación** ayuda al usuario en cuanto al manejo correcto de sus instrumentos de medición.



#### Calibración



A través de la determinación de la incertidumbre de medida y del peso inicial mínimo se garantiza que el instrumento proporcione medidas con la exactitud exigida



**Operación de rutina**



GWP® garantiza buenos resultados durante la duración de vida total del sistema de pesaje, da recomendaciones claras para los controles rutinarios con respecto a los riesgos del usuario:

- ¿Cómo revisar el IPFNA?
- ¿Con qué frecuencia?
- ¿Hasta qué punto pueden reducirse los costos de las pruebas?

La minimización de riesgos y la reducción de costos se logran en tanto en cuanto se controla lo que es realmente necesario. De este modo se logran siempre buenos resultados de pesaje



**4. LAS MEDIDAS CORRECTAS PARA UN BUEN PESAJE**



**4.1 El pesaje significativamente su calidad de producción**

¿Cómo garantizar un pesaje correcto?

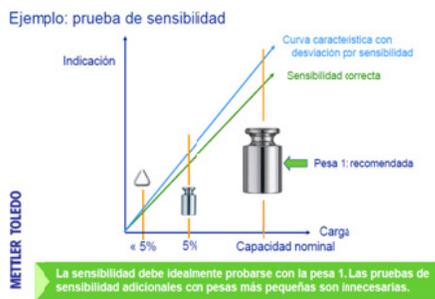


El pesaje de muestras de masa pequeña es crítico



Lo que se lee no es lo que se obtiene

Cada medición viene con incertidumbre de medida. Para poder pesar con reproducibilidad, hay que tener en cuenta lo siguiente. A menudo se llevan a cabo pruebas innecesarias



Debido a que la repetibilidad es independiente de la masa de la muestra de la capacidad del IPFNA, no se requiere el uso de una pesa pequeña que puede ser difícil de manejar."

¿Cómo asegurar las buenas mediciones?

Use el IPFNA correcto y conozca su límite de exactitud = pesada mínima  
La comprobación de desempeño basada en riesgo solo con las pruebas necesarias

**Nuevos Capítulos Generales 41 y 1251 de la (USP) Pharmacopea de Estados Unidos**

GC <41> "Balanzas"

**Alcance**

Indica los requisitos para las balanzas que se usan para materiales que deben pesarse con **exactitud**.

**Exactitud**

Proximidad entre un valor medido y un valor verdadero de un mesurando

**Requisitos**

"El pesaje debe realizarse usando una balanza que esté **calibrada** y cubriendo los requisitos definidos para **repetibilidad** y **exactitud**."

**En pocas palabras: durante la calibración, se determina la incertidumbre de medición del instrumento.**

"Para las balanzas usadas para otras aplicaciones, la repetibilidad y exactitud de la balanza deberán estar acordes con los requisitos de su uso."

**Incetidumbre de medición**

Parámetro asociado con el resultado de una medición, que caracteriza la dispersión de valores que podrían razonablemente atribuirse al mesurando.

La incertidumbre de la medición reconoce que ninguna medición es perfecta, indica, cuán exacto es el valor medido: cuán cerca está del valor esperado

Enunciar la incertidumbre de medición forma parte de los sistemas de calidad, tales como: ISO, GLP/GMP, o farmaceutas, tales como: la USP

La exactitud de las mediciones puede ponerse en tela de juicio durante una inspección y debe estar documentada

**USP <41> Requisitos para Repetibilidad**

Se evalúa la repetibilidad pesando una pesa patrón no menos de 10 veces, es satisfactoria si dos veces la desviación estándar (*s*) del valor pesado, dividido entre el valor nominal de la pesa (*m*) usada, no excede 0.10%.

Anterior <41>

Nuevo <41>

$$\frac{3 * s}{m} \leq 0.1\%$$

$$\frac{2 * s}{m} \leq 0.10\%$$

"Si la repetibilidad obtenida es menor a 0.41\*d, donde (d) es la división de la escala, reemplace esta desviación estándar usando 0.41 d."

Los dos cambios virtualmente se compensan uno al otro, por tanto en la mayoría de los casos la pesada mínima determinada permanecerá sin cambios

Ejemplo: La prueba de repetibilidad con una semi-micro balanza usando una pesa de 20 mg

Desviación estándar s	Criterio USP anterior $3*s/m \leq 0.1\%$	Pasa / No pasa	Nuevo criterio de USP $2*s/m \leq 0.10\%$	Pasa / No pasa
0.005 mg	0.08% (0.1%)	Si	0.05%	Si
0.007 mg	0.11% (0.1%)	Si	0.07%	Si
0.009 mg	0.14% (0.1%)	Si	0.09%	Si
0.010 mg	0.15% (0.2%)	No	0.10%	Si
0.011 mg	0.17% (0.2%)	No	0.11%	No

El requisito para repetibilidad permanece sin cambios desde una perspectiva práctica (el factor de cobertura cambiado y el redondeo diferente esencialmente se compensan entre sí).

**USP <41> Requisitos de Exactitud [2], [3], [4], [6]**

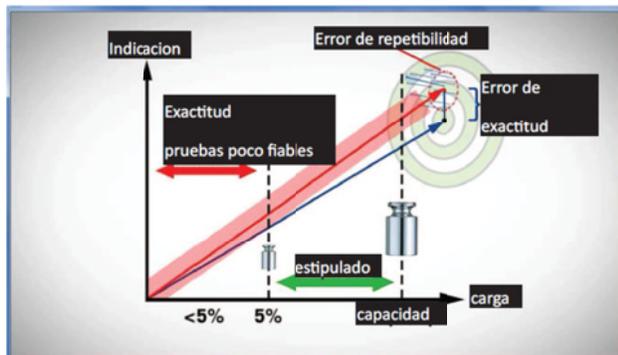
“La exactitud de una balanza es satisfactoria si su valor de pesaje, cuando se somete a prueba con una pesa apropiada, se encuentra dentro del 0.10% del valor de la pesa patrón.”

**USP <41> Pesas Patrón para Exactitud**

“Una pesa patrón es apropiada si tiene una masa nominal entre el 5% y 100% de la capacidad de la balanza”.

Las pesas no deben tener un error mayor a 1/3 del error máximo permitido del instrumento para la carga aplicada en la prueba de exactitud.

La práctica actual diseminada de pruebas de exactitud con una pesa pequeña en el “punto de trabajo” no ya no se permite. Se seleccionan las pesas patrón, suficientemente grandes para detectar eficientemente las desviaciones sistemáticas.



**USP <1251>: Pesaje en una balanza analítica El Concepto de Pesada Mínima**

“El peso neto mínimo de la muestra,  $m_{min}$ , de una balanza, puede expresarse por medio de la siguiente ecuación:

$$m_{min} = \frac{k * s}{tolerancia}$$

- $m_{min}$       Peso mínimo
- $k$             Nivel de confianza
- $s$             Desviación estándar de repetibilidad
- tolerancia*    Tolerancia de pesaje requerida

Para muestras que deben pesarse con exactitud de acuerdo con USP <41>, la ecuación se simplifica, considerando  $k = 2$  y *tolerancia* = 0.001:

$$m_{min} = 2000 * s$$

Si no está sujeto a los requisitos de las **Balanzas USP <41>**, el valor mínimo de pesaje puede variar dependiendo de la **tolerancia de pesaje requerida** y del **uso específico de la balanza**"

Esta es la primera introducción oficial de una pesada mínima dentro de un compendio de la industria farmacéutica y **no** restringido a las aplicaciones de **USP <41>**.

Para satisfacer la tolerancia de pesaje requerida, cuando se pesan las muestras, la cantidad de masa de la muestra (es decir, el peso neto) debe ser igual o mayor que la pesada mínima.

La pesada mínima se aplica a la pesa muestra, no a la tara o al peso bruto.

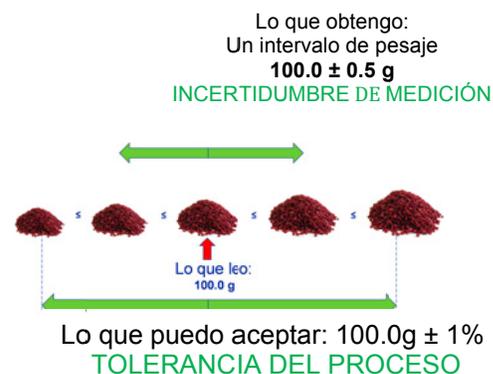
Peso mínimo = “Límite de exactitud”



Exactitud de pesaje ⇔ Tolerancia del proceso

Se define por el sistema de calidad o la reglamentación

¿Qué significa la exactitud para su proceso?



Un IPFNA es EXACTO, cuando cumple con el proceso del cliente y los requisitos de calidad  
Es decir cuando

$$\text{INCERTIDUMBRE DE MEDICIÓN} < \text{TOLERANCIA DEL PROCESO}$$

Elementos que contribuyen con la incertidumbre de medición

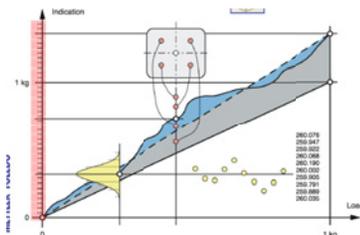


Un IPFNA tiene cuatro importantes propiedades de medición que contribuyen con la incertidumbre:

- Sensibilidad;
- No linealidad;
- Excentricidad, o carga de la esquina; y
- Repetibilidad.

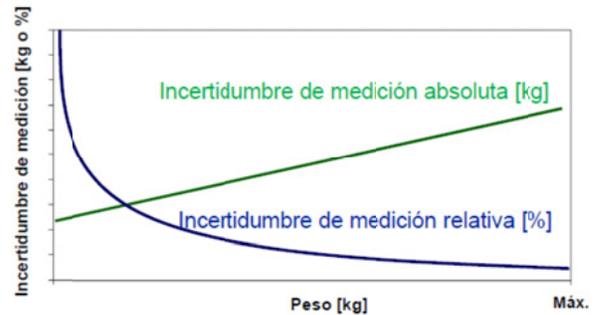
Los IPFNA tiene una resolución, esta propiedad de la balanza no se mide, pero su contribución a la incertidumbre de medición es considerable siendo un valor fijo.

Existen **otras** propiedades además de las indicadas, pero solo éstas contribuyen significativamente con la incertidumbre de medición.

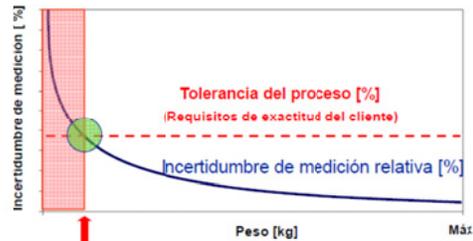


El resultado de la medición está influido por la repetibilidad, la cual no es una desviación sistemática, sino que **es** la fuente más importante de error aleatorio que afecta un resultado de medición.

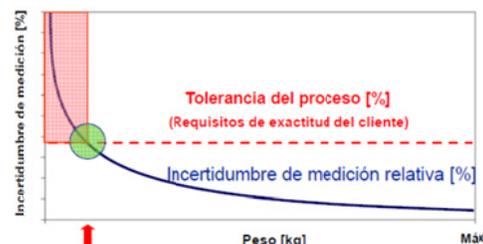
### Comportamiento de la incertidumbre de medición



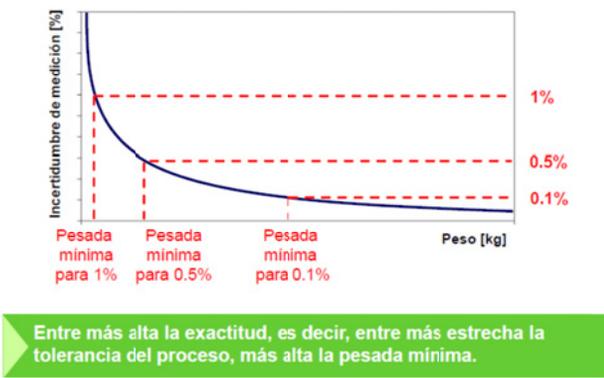
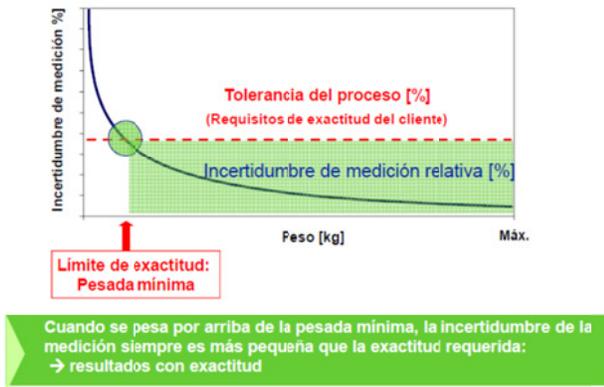
Este grafica ilustra la incertidumbre de medición de un IPFNA. La línea recta es la incertidumbre de medición absoluta en [kg] y la curva hiperbólica representa la incertidumbre de medición relativa [%]. La hipérbola ilustra que en el intervalo de medición más bajo de la escala, la incertidumbre de medición relativa aumenta radicalmente. Significa que habrá un intervalo donde el IPFNA entregará medición con una incertidumbre relativa muy por arriba de lo que el usuario puede aceptar. Delimitar este intervalo es importante. Esto lleva a la definición de pesada mínima.



¡Para pesas patrón más pequeñas, la incertidumbre de medición relativa puede ser tan alta que ya no se puede confiar en la medición!



Cuando se pesa por debajo de la pesada mínima, la incertidumbre de medición es más grande que la exactitud requerida: → resultados inexactos



-El contenedor de tara también puede influir en la pesada mínima

Por lo anterior, cuando sea posible, los pesajes deberán hacerse en valores más grandes que la pesada mínima estos influyen en la incertidumbre de medición y la pesada mínima: y pueden cambiar con el tiempo.

La USP recientemente estipula la aplicación de un "factor de seguridad".

**Variabilidad de la pesada mínima: Factor de seguridad**



Ejemplo a partir de este factor de seguridad

Se tiene un IPFNA calibrado la pesada mínima determinada fue 16 mg.

En la siguiente calibración, 6 o 12 meses después, se encontró una pesada mínima de 24 mg, debido a la presencia de factores ambientales diferentes.

En caso de que se haya establecido el peso neto permisible más bajo en 16 mg (eso significa que hay problemas) porque no se puede documentar la integridad de los resultados de medición durante los últimos 6 o 12 meses.

Para evitar ese problema se recomienda pesar por arriba de la pesada mínima determinada.

El peso neto más pequeño que se podría establecer a 30 mg en lugar de a 16 mg, permitiéndole compensar por las condiciones ambientales cambiantes con el paso del tiempo.

Siempre y cuando la pesada mínima determinada esté por debajo del umbral del peso neto más pequeño, la balanza es continuamente exacta y dentro de cumplimiento.

**Selección del equipo con base en la pesada mínima y especificaciones típicas**

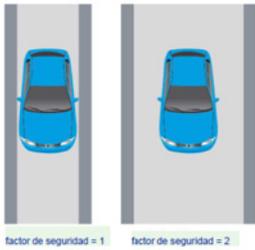
- Ubicación, condiciones ambientales, ajustes del instrumento, propósito de uso
- Certificación de la pesada mínima real bajo condiciones de operación
- Factor de seguridad: asegura la exactitud en el tiempo

**USP <1251>: Factores Ambientales**

Los factores que pueden influir en la repetibilidad mientras el IPFNA está en uso, son los siguientes:

- El desempeño de la balanza y por tanto la pesada mínima pueden variar con el tiempo, a causa de las condiciones ambientales cambiantes
- Diferentes operadores pueden pesar de manera diferente, o sea que puede ser diferente la pesada mínima determinada en cada uno de ellos
- La desviación estándar de un número finito de pesajes replicados solo es una estimación de la verdadera desviación estándar, que es desconocida
- La determinación de la pesada mínima con una pesa patrón puede no ser completamente representativa para la aplicación de pesaje

### Factor de seguridad



- El factor de seguridad determina el margen entre los resultados con exactitud y aquellos que están fuera de la tolerancia.
- Con un factor de seguridad de 1, el chofer del auto no puede tolerar ninguna desviación en lo absoluto para evitar chocar con la pared.
- Con un factor de seguridad de 2, el conductor puede reaccionar ante las desviaciones que se presenten, tales como: viento, pavimento irregular o tomar café mientras usa el volante, y él continúa manejando con seguridad en la carretera.

#### Factor de seguridad < 1

Los resultados de pesaje son inexactos y el proceso fallará.

#### Factor de seguridad = 1

El proceso de pesaje está OK por ahora, pero puede fallar la reproducibilidad con el tiempo.

#### Factor de seguridad ≥ 2

(dependiendo del riesgo)

Exactitud asegurada con el paso del tiempo

La elección de un factor de seguridad debe hacerse en el contexto de la evaluación del riesgo

### 4.2 ESTRATEGIA DE PRUEBA PARA LA COMPROBACION DE DESEMPEÑO



**Calibración:** Operación que, bajo condiciones específicas, en un primer paso, establece una relación entre los valores de cantidad con *incertidumbres de medición* proporcionadas por los estándares de medición y las correspondientes indicaciones con incertidumbres de medición asociadas; y en un segundo paso, usa esta información para establecer una relación para obtener un resultado de medición a partir de una indicación. **Impulsado por instrumentos**

**Pruebas de rutina:** Evaluación de los requisitos de exactitud en el pesaje **Impulsado por el proceso**

**FACT:** Compensación de influencias externas (temperatura) **Impulsado por el medio ambiente**

La combinación de los 3 métodos de prueba permite minimizar los riesgos del pesaje y aseguramiento de la exactitud a los costos más bajos.

### USP <1251> Frecuencia de las Comprobaciones de la Balanza

#### Calificación de desempeño

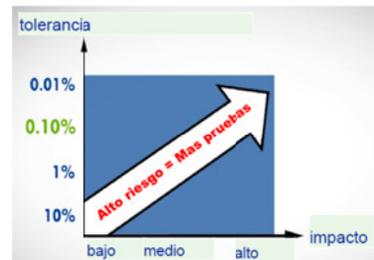
La calificación del desempeño debe realizarse periódicamente como se describe en los procedimientos operativos estándar y la frecuencia de cada una de las pruebas individuales puede variar dependiendo de cuán crítica sea la propiedad.

#### Comprobación de la balanza

Se realiza la comprobación de la balanza en intervalos apropiados con base en los procedimientos operativos estándar. La frecuencia depende del **riesgo de la aplicación** y de la **tolerancia requerida de pesaje**.

USP <1251>: Frecuencias de prueba con base en el riesgo, ya no describe una comprobación o evaluación de balanza diaria.

El análisis de riesgos determina la frecuencia de cualquier prueba.

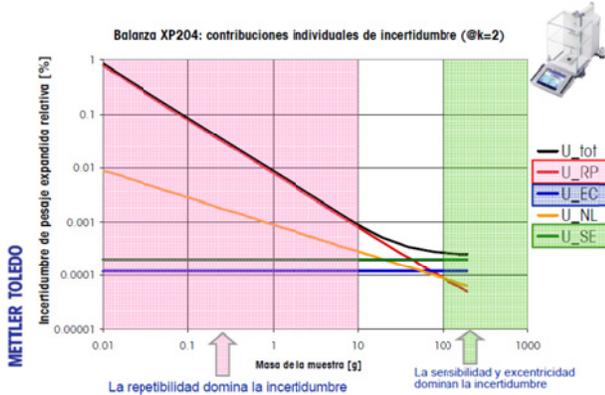


### USP <1251> Calificación del Desempeño

- "La Tabla 1 muestra una lista de las propiedades más importantes de la balanza que deben evaluarse durante la calificación de desempeño. **Dependiendo del riesgo de la aplicación y de la tolerancia del proceso de pesaje, pueden omitirse algunas de estas pruebas.**
- También pueden omitirse pruebas si existe evidencia de que la propiedad en cuestión solo tiene un efecto mínimo en el desempeño del pesaje."

Propiedad	Ejemplos
Sensibilidad	La carga de prueba en, o suficientemente cerca de, la capacidad nominal de la balanza.
Linealidad	Sobre 3 a 6 puntos sobre el intervalo de la balanza.
Excentricidad	Realizada en el centro de gravedad y los cuatro cuadrantes [...]. La carga de prueba por lo general está entre el 50% y 100% de la capacidad nominal de la balanza.
Repetibilidad	10 pesajes repetidos (usando una pesa patrón que represente algún porcentaje de la capacidad nominal de la balanza).

**Importancia de los factores que contribuyen con la incertidumbre**



- El pesaje debe realizarse usando IPFNA **calibrado**
- Repetibilidad y exactitud: con criterios de 0.10%
- Repetibilidad mínima de **0.41d**
- La pesada mínima puede calcularse a partir de **s** usando una pesa patrón > pesada mínima
- Prueba de exactitud con una pesa ≥ 5% de la capacidad

El análisis de riesgo determina la frecuencia de cualquier prueba  
 Las pruebas con pesas incorporadas pueden reemplazar parcialmente las comprobaciones externas  
 La pesada mínima se aplica al peso neto de la muestra  
 Peso neto más pequeño > pesada mínima (factor de seguridad)  
 El concepto de la pesada mínima aplicable más allá del USP <41>

**5. BENEFICIOS DE LA DOCUMENTACION DE GWP®**

- Pruebas de por vida esbeltas y a prueba de auditorías
- Servicios de calibración y mantenimientos recomendados
- Pruebas rutinarias óptimas, incluyendo frecuencias de prueba y SOP's
- Pesas patrón y clases de pesas apropiadas
- Tolerancias de prueba y criterios de aceptación (advertencia y límites de control)
- Solo se recomiendan las pruebas significativas y necesarias. En muchos casos, se puede reducir el esfuerzo

Implementación de la nueva Reglamentación de la USP



**Tolerancias para pruebas rutinarias**

**Límite de control**

Es igual a la mitad de la exactitud de pesaje requerida

Si se excede el límite de control: El IPFNA se caracteriza como fuera de tolerancia y no debe usarse.

**Límite de advertencia**

Es igual al límite de control dividido entre el factor de seguridad

Si se excede: no se requiere ninguna acción directa. Sin embargo, la báscula debe entonces monitorearse más frecuentemente

**Resumen de los GC 41 y 1251 revisados**

GWP®: (Buenas Practicas de Pesado)



## AGRADECIMIENTOS

- In memoriam Arthur (Thuri) Reichmuth MTSW
- Dr. Klaus Fritsch, Manager Compliance Global Business Area LabTec MTSW
- Dr. Martin Huber, Jefe del Centro de Competencia GWP MTSW
- Nick Barrett, Asesor GWP MTSW

## REFERENCIAS

- [1] 21 CFR parte 211.68 (a), GMP EE.UU. para sustancias farmacéuticas
- [2] Principios de GLP de la OCDE Guía Naranja, Guía EC para Buena Práctica de Manufactura, Capítulo 3.40/3.41
- [3] ISO 9001:2008 7.6 Control de los equipos de seguimiento y medición
- [4] US PHARMACOPEA FEU 34–FN 29 Capítulos general <41> “Pesos y balanzas y <1251> ” Pesaje en una balanzas analíticas
- [5] Guía SQF 2000 (código de seguridad en la calidad de alimentos) – Capítulo 6.4.1.1 “Métodos y responsabilidades de calibración del equipo clave” (Métodos y competencias para la calibración del equipamiento central)
- [6] Vocabulario internacional de términos fundamentales y generales de metrología (VIM) JCGM 200:2012, notas. 2.26, 2.39
- [7] Guía para la Expresión de Incertidumbre en la medición (GUM), JCGM 100:2008, ítem 2.2.3
- [8] Kevin C. Martin y Arthur Pérez: GAMP 5 Gestión del riesgo de la calidad. Ingeniería farmacéutica, mayo/junio 2008.
- [9] FDA (administración de medicamentos y alimentos)
- [10] Guidelines on the Calibration of Non-automatic Weighing instruments, EURAMET cg-18 v 3.0 2011
- [11] Pharmaceutical Engineering Noviembre / Diciembre 2009  
Pharmaceutical Engineering, Enero/Febrero 2012  
Pharmaceutical Formulation & Quality, Febrero/Marzo 2012
- [12] [www.mt.com/lab-usp-tutor](http://www.mt.com/lab-usp-tutor)

## MEJORA DE LA INCERTIDUMBRE EN LA CALIBRACIÓN DE DENSÍMETROS DE INMERSIÓN

Soriano Cardona Juan Benjamín, Segura Galindo Juan Manuel y Bonilla Mendoza Elizabeth  
MetAs & Metrólogos Asociados  
Antonio Caso # 246, Colonia Centro, Ciudad Guzmán, Jalisco, México.  
(341) 413 6123, benjamín.soriano@metas.com.mx

**Resumen:** Desde octubre de 2007, el laboratorio de calibración de densidad de MetAs, ha ofrecido servicios acreditados para la calibración de densímetros de inmersión, al mismo tiempo que un plan de trabajo de mejoras para asegurar sus mediciones. En 2013, se completó un ciclo de mejoras de seis años y los resultados en la incertidumbre reflejan los cambios realizados. Este trabajo resume las mejoras realizadas y el beneficio de una incertidumbre menor en la calibración de densímetros de inmersión por el método de Cuckow.

### 1. INTRODUCCIÓN

Cuando se estableció el laboratorio de calibración de densidad para la calibración de densímetros de inmersión en el año 2007, existían diferencias muy amplias de incertidumbres declaradas entre los laboratorios acreditados que estaban siendo autorizados. Estos laboratorios contaban con los mismos equipos o similares y el método de Cuckow. Tampoco se conocían resultados de comparaciones entre los laboratorios, para demostrar la aptitud de determinar el valor de corrección de densidad, además de evaluar las contribuciones a la incertidumbre de medida de los densímetros de inmersión.

Por lo tanto, durante la evaluación de la incertidumbre a ser declarada, existía duda de las contribuciones de incertidumbres para cada una de las magnitudes de entrada del método de Cuckow. Por lo que, se decidió elegir, en base al uso previsto, una incertidumbre expandida de  $0,17 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ .

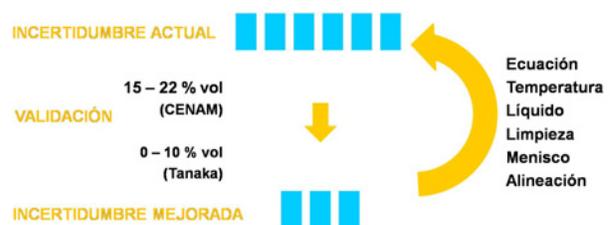
No obstante, la incertidumbre que podíamos alcanzar siguió siendo un cuestionamiento a resolver en los años siguientes.

### 2. PLAN DE MEJORA DE LA INCERTIDUMBRE

A partir de la incertidumbre actual, se estableció un plan de mejora de ésta, como se muestra en la figura 1.

El plan toma en cuenta la ecuación, la temperatura del líquido, la densidad y la tensión superficial del líquido, la limpieza de la espiga del densímetro de

inmersión, la formación del menisco y la alineación de la posición vertical de la escala.



**Fig. 1.** Plan de mejora de la incertidumbre.

La evaluación de los cambios fueron validados con las acciones siguientes:

1) Calibración de un densímetro de inmersión previamente calibrado en CENAM con una escala de 15 a 22 % vol.

2) Calibración de un densímetro de inmersión, en la marca de la escala de la espiga de 0,0 % vol, con una escala de 0 a 10 % vol.

El densímetro de inmersión de 15 a 22 % vol fue elegido, puesto que en este intervalo se tiene la mejor división mínima en unidades de  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ , con un valor de  $0,107 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  en la marca de 16,0 % vol.

Para el densímetro de inmersión de 0 a 10 % vol, se verificó que la marca de 0,0 % vol, intersectara la superficie cuando se dejó flotar libremente en el agua, con una densidad conocida por la ecuación de referencia de M. Tanaka et al <sup>[1]</sup>.

## 2.1. ECUACIÓN

La ecuación fue actualizada de acuerdo a los modelos matemáticos presentados en [2] y [3], en donde se indica, que la densidad del líquido a la cual flotará libremente el densímetro de inmersión es calculada por la ecuación (1):

$$\rho_x = (\rho_L [1 + \alpha(t_L - t_0)] - \rho_{a1} [1 + \alpha(t_a - t_0)]) \cdot \left[ \frac{m_a + \frac{\pi D \gamma_x}{g}}{m_a - m_L + \frac{\pi D \gamma_L}{g}} \right] + \rho_{a1} [1 + \alpha(t_a - t_0)] - \varepsilon_d \quad (1)$$

Es importante, no omitir que los valores de  $m_a$  y  $m_L$ , son el resultado de la masa convencional del densímetro de inmersión en el aire y el agua, corregida por la fuerza debida al empuje del aire. Esta fuerza está en función de la densidad de las pesas patrón usadas durante la determinación de la masa convencional del densímetro de inmersión en el aire y el agua.

## 2.2. TEMPERATURA DEL LÍQUIDO

Para mejorar la temperatura del líquido, fue necesario hacer los cambios siguientes:

- 1) Un control de temperatura que circula el agua alrededor del tubo de medición a la temperatura de referencia, por medio de un baño termostático de marca TAMSON, con una estabilidad de 0,05 °C.
- 2) Un tanque termostático nuevo con capacidad de 6,8 L alrededor del tubo de medición de vidrio con capacidad de 3,3 L y con un diámetro de 10 cm para el líquido de referencia.
- 3) La resolución del sistema de medida de temperatura del líquido de referencia es de 0,01 °C. Este sistema se compone de un RTD Pt-100  $\Omega$  de 4 hilos con un indicador HP 34401A caracterizados por el método de Callendar-Van Dusen.

Además, fue necesario identificar el gradiente de 0,1 °C, debido a la no uniformidad de la temperatura, que podría tener entre la distancia del termómetro, colocado en la pared del tubo de medición, y el espacio donde se coloca el cuerpo del densímetro de inmersión.

## 2.3. DENSIDAD Y TENSIÓN SUPERFICIAL DEL LÍQUIDO

La densidad del agua fue mejorada, por realizar lo anteriormente descrito, de manera que, se consigue una mejor exactitud de la determinación de la densidad del agua alrededor del cuerpo del densímetro de inmersión.

Por otra parte, la tensión superficial del líquido de referencia está en función de su temperatura. En la referencia [4], están las tablas internacionales de la International Association for the Properties of Steam (IAPS), en donde podemos encontrar los valores de tensión superficial del agua desde 0,01 °C hasta 374 °C y una ecuación de interpolación, la cual representa los valores en las tablas.

## 2.4. LIMPIEZA DE LA ESPIGA DEL DENSÍMETRO Y FORMACIÓN DEL MENISCO

La forma y tamaño del menisco depende en gran parte de la limpieza de la superficie de la espiga del densímetro de inmersión. La formación adecuada del menisco es asegurada como buena práctica del laboratorio, al utilizar en la limpieza jabón líquido alcalino, como el recomendado para instrumentos de vidrio para laboratorio. Por último, se hace correr agua bidestilada por la espiga, a fin de revisar que el agua se desplaza uniformemente a lo largo de la escala de ésta.

## 2.5. ALINEACIÓN

Para intersectar correctamente la superficie del agua con la marca de la escala, es necesario alinear la posición vertical de la escala. Esto es, al empezar, se observa ligeramente por debajo del plano de la superficie del líquido, a fin de que identifiquemos la formación de una elipse, y luego se eleva la visión hasta que esta se convierta en una recta, de modo que la marca de la escala sea parte de esta línea. Además, se utilizó un fondo oscuro por detrás del tubo de medición, el cual está posicionado aproximadamente una división abajo de la marca. Una vez que se alinea el densímetro de inmersión, se eleva el nivel del agua (líquido utilizado para la calibración), con el fin de que se revise que el menisco no se deforme, esto es, no cambie su forma y tamaño.

Finalmente, con un entrenamiento constante en la alineación de la posición vertical de la escala con la superficie del líquido, se mejoró la desviación estándar de las indicaciones de la masa del densímetro de inmersión cuando es inmerso en el agua desde 3,6 mg hasta 1,6 mg.

### 3. INCERTIDUMBRE EN EL LABORATORIO

La masa del densímetro de inmersión, la densidad del agua, la tensión superficial del agua y la división mínima de la escala del densímetro de inmersión son las contribuciones principales a la incertidumbre en el laboratorio, como se muestran en la figura 2.

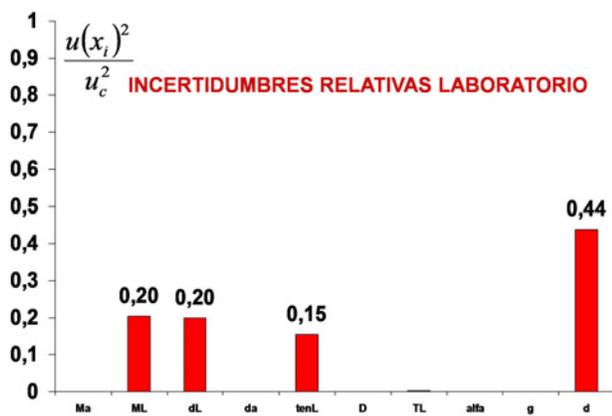


Fig. 2. Incertidumbres relativas laboratorio.

En el análisis de las contribuciones a la incertidumbre fue importante revisar tal como se evalúa en los institutos nacionales de metrología. Este análisis está presentado en la referencia [5].

#### 3.1. INCERTIDUMBRE EN LOS INSTITUTOS NACIONALES DE METROLOGÍA (INM)

En los reportes finales de los ensayos de aptitud de EUROMET.M.D-K4 [6] y SIM.M.D-K4 [7] están los resultados de estos ensayos, en donde se puede analizar la incertidumbre estándar, tal como se evalúa en los institutos nacionales de metrología, como se muestran en la figuras 3 y 4.

Las mejores incertidumbres estándares, pertenecen a los institutos nacionales de metrología que cuentan con una cámara CCD, para la alineación de

la superficie del líquido con la marca de la escala. Sin embargo, algunos institutos nacionales de metrología que usaron una lupa manual, obtuvieron resultados satisfactorios tal como los otros.

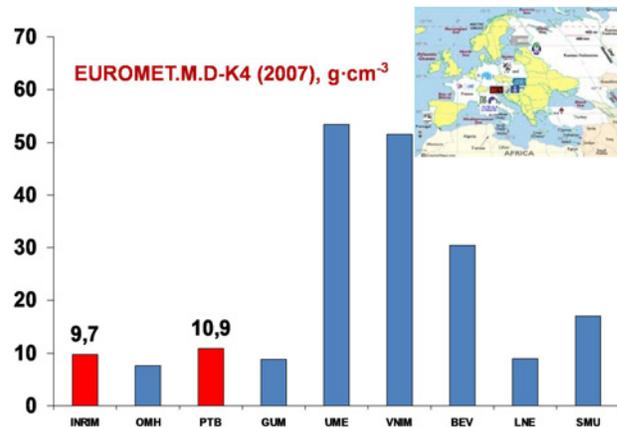


Fig. 3. Incertidumbres en EUROMET.M.D-K4.

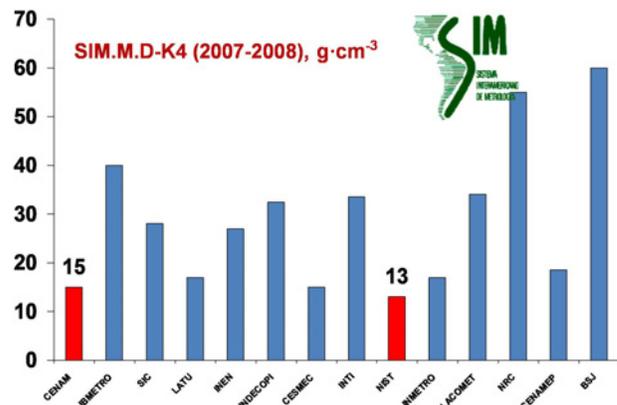


Fig. 4. Incertidumbres en SIM.M.D-K4.

La densidad del líquido es la contribución principal a la incertidumbre en los institutos nacionales de metrología, que cuenta con una cámara CCD, de acuerdo a la referencia [3]. Esta contribución a la incertidumbre es mostrada en la figura 5. Y en el caso de que, no se mida la de tensión superficial con un tensiómetro, ésta se convierte en otra contribución principal a la incertidumbre.

En resumen, de los resultados de estos ensayos de aptitud entre los institutos nacionales de metrología (INM) del INRIM, PTB, NIST y CENAM, observamos una incertidumbre estándar promedio de 0,012 kg·m<sup>-3</sup>, como se muestra en la figura 6.

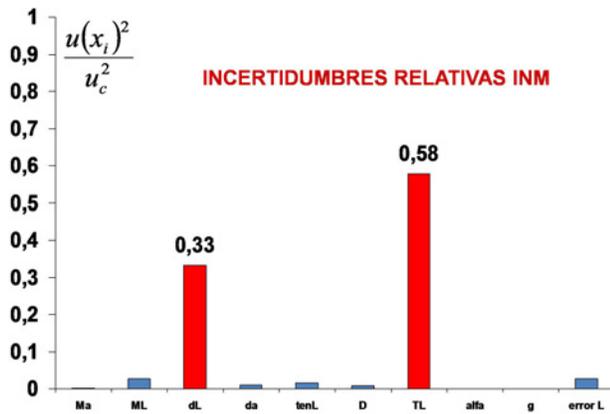


Fig. 5. Incertidumbres relativas INM.

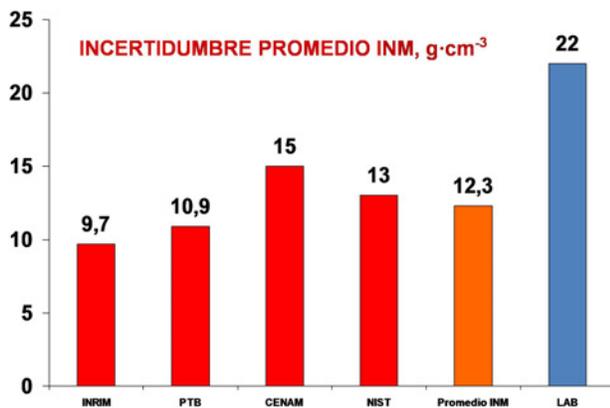


Fig. 6. Incertidumbre promedio INM.

Finalmente, consideramos una incertidumbre estándar de 0,022 kg·m<sup>-3</sup> en el laboratorio para la calibración de densímetros de inmersión con las validaciones realizadas en el plan de mejora. El presupuesto de esta incertidumbre estándar está presentado en la referencia [5].

#### 4. INCERTIDUMBRE MEJORADA

En 2011, con la participación en el ensayo de aptitud CENAM-EMA-DEN-01-2011, como se muestra en la figura 7, se comprobó que las mejoras habían logrado disminuir la incertidumbre del laboratorio, la cual fue al menos dos veces mayor que en los institutos nacionales de metrología, como se muestra en la figura 6.

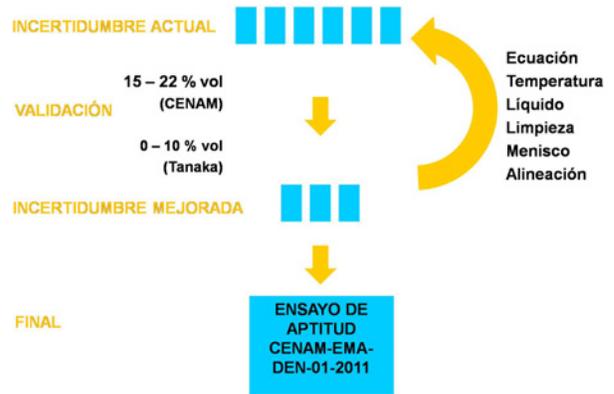


Fig. 7. Final del plan de mejora de la incertidumbre.

En los resultados del ensayo de aptitud, observamos un error normalizado máximo de 0,38, para la marca de la escala calibrada de 801 kg·m<sup>-3</sup> con una incertidumbre estándar de 0,022 kg·m<sup>-3</sup>, como se muestra en la figura 8.

El proceso de la limpieza de la espiga del densímetro de inmersión, y la formación del menisco deben estar bajo una supervisión constante, de manera que pueda asegurarse la incertidumbre deseada.

Todas las mejoras tomaron un papel importante, para obtener una incertidumbre menor.

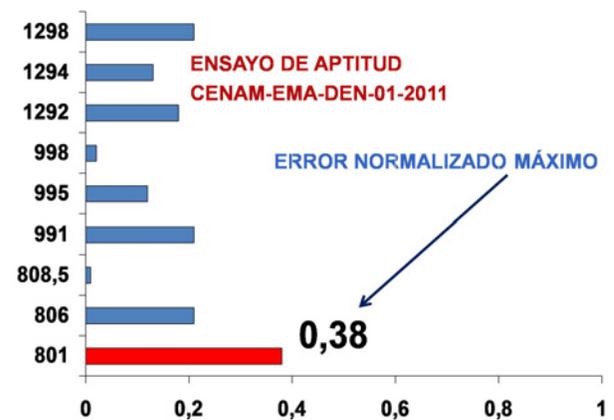


Fig. 8. Error normalizado de ensayo.

## 5. CONCLUSIONES

Las incertidumbres declaradas entre los laboratorios acreditados deben converger a una incertidumbre menor, puesto que todos cuentan con los mismos equipos o similares y el método de Cuckow.

Por otra parte, se logró un entrenamiento del personal, que se refleja en la desviación estándar de la alineación de la posición vertical de la escala con la superficie del líquido.

## REFERENCIAS

- [1] M. Tanaka, G. Girard, R. S. Davis, A. Peuto, N. Bignell, [NMIJ, BIPM, IMGIC, NML], "Recommended table for the density of water between 0 °C and 40 °C based on recent experimental reports", *Metrologia*, vol. 38, no. 4, pag. 301–309, 2001.
- [2] L. M. Peña, J. C. Pedraza, L. O. Becerra, C. A. Galván, "An new image processing system for hydrometers calibration developed at CENAM", *IMEKO 20th TC3, 3rd TC16 and 1st TC22 International Conference*, 2007.
- [3] S. Lorefice, A. Malengo, "Calibration of hydrometers", *Meas. Sci. Technol*, vol. 17, pag. 2560-2566, 2006.
- [4] N. B. Vargaftik, B.N. Volkov, and L. D. Voljak "International Tables of the Surface Tension of Water", *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 12, No. 3, 1983.
- [5] J. B. Soriano, J. M. Segura "Evaluación de contribuciones de incertidumbres en la calibración de densímetros de inmersión", *XXIV Congreso Nacional de Metrología*, Mérida, Yucatán, México, 2013.
- [6] S. Lorefice, A. Malengo, et al., "Comparison of the calibrations of high-resolution hydrometers for liquid density determinations", *EUROMET Project 702 - EUROMET.M.D-K4*, 2007.
- [7] L. O. Becerra, "Final report of comparison of the calibrations of hydrometers for liquid density determination between SIM laboratories", *SIM.M.D-K4*, 2009.

# IMPORTANCIA DE LAS PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE LAS PESAS EN SU CALIBRACIÓN: CASO PRÁCTICO

Gregorio Alvarez Clara, Luis Omar Becerra Santiago, Luis Manuel Peña Pérez  
Centro Nacional de Metrología  
Carretera a Los Cués km 4.5, El Marqués, Querétaro, México, C.P. 76246  
+52 01 (442) 211 05 00 ext. 3524 galvarez@cenam.mx

**Resumen:** Una pesa de 200 g clase  $E_1$ , de acuerdo a su historial de calibración presentaba variaciones en la corrección de masa, al determinar sus propiedades magnéticas de acuerdo con la OIML R-111 [1] sus valores se encontraron fuera de los valores máximos permitidos. Se realizó una nueva calibración para observar los efectos de las propiedades magnéticas de la pesa de 200 g, así mismo se realizaron las pruebas estadísticas para el aseguramiento de la calidad de las mediciones.

## 1. INTRODUCCIÓN

El objeto del presente estudio es resaltar la importancia que tienen las propiedades magnéticas de las pesas de alta exactitud  $E_1$  de acuerdo con la OIML R-111. Esta recomendación internacional de igual forma incluye los límites de susceptibilidad magnética y magnetismo en términos de la polarización magnética.

Una vez determinadas las propiedades magnéticas de un juego de pesas clase  $E_1$ . Se observaron los efectos que estas propiedades magnéticas tienen durante el proceso de medición (pesadas), en la etapa del cálculo de masa y en la etapa del aseguramiento de la calidad (control estadístico) de las mediciones.

Los efectos de las pesas que no cumplen con los límites permitidos de las propiedades magnéticas son diversos. Generalmente se observa que las indicaciones del instrumento para pesar son inestables y varían respecto al tiempo, en el que la pesa se coloca sobre el receptor de carga del instrumento para pesar, de forma que se apreciaría una deriva a corto plazo de la indicación. Sin embargo es posible que el instrumento para pesar se comporte estable. Una forma práctica de comprobar que las propiedades magnéticas afectan esta situación, es colocar un separador (de material no magnético) entre el receptor de carga del instrumento para pesar y la pesa y realizar la medición de masa de ambos objetos. Posteriormente invertirlas de posición (pesa abajo y separador arriba) y de igual forma realizar la medición de masa de ambos objetos. Si el valor de masa de estas dos mediciones son estadísticamente diferentes, se puede afirmar que el

efecto de las propiedades magnéticas esta presente.

Lo anterior lleva a preguntarse ¿qué ocurre cuando una pesa no cumple los límites permitidos y la estabilidad de las mediciones (repetibilidad) no se ve afectada? La respuesta a esta pregunta es el motivo para realizar el presente estudio.

La presente investigación muestra la importancia de la determinación de la susceptibilidad magnética y el magnetismo en la determinación de la masa de pesas clase  $E_1$  de acuerdo con la OIML R-111 [1].

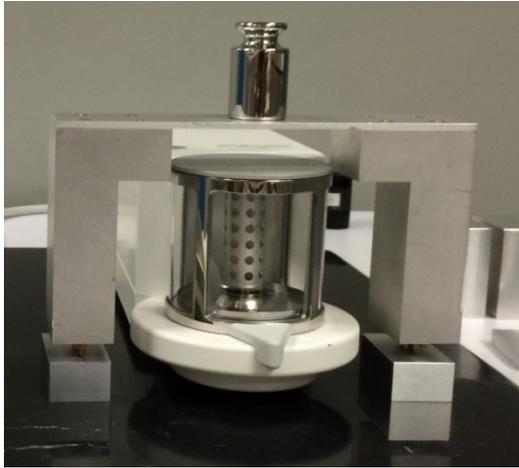
## 2. DISEÑO EXPERIMENTAL Y METODOLOGÍA

Se empleó una pesa de 200 g para observar el impacto de la susceptibilidad y el magnetismo, durante el proceso de calibración de una década de pesas de 1 kg a 100 g clase  $E_1$ .

### 2.1. Diseño experimental de la determinación de las propiedades magnéticas

De acuerdo con la OIML R-111 [1], es posible determinar las propiedades magnéticas de las pesas, mediante los métodos del Gaussómetro para la magnetización, el método de atracción (martillo) para la susceptibilidad magnética y el método del susceptómetro, que permite determinar la susceptibilidad magnética y el magnetismo de forma simultánea. Sin embargo con los métodos del Gaussómetro y de atracción solo se obtienen resultados cualitativos de las propiedades magnéticas, con el método del susceptómetro se obtiene resultados cuantitativos. Por lo tanto para el presente estudio, para estas pesas y por única ocasión solo se implementó el método del susceptómetro.

El cálculo de las propiedades magnéticas de las pesas se realizó de acuerdo con Chung [2] y Davis [3], el esquema se muestra en la figura 1.



**Fig. 1.** Susceptómetro utilizado para la determinación de las propiedades magnéticas de las pesas.

En el presente estudio, se empleó un patrón de susceptibilidad de titanio y un patrón de verificación de susceptibilidad de Alacrita, con las propiedades metrológicas descritas en la tabla 1.

Patrón	$\chi$	$u(\chi) k=1$
Titanio	0.000 189	0.000 009
Alacrita	0.001 28	0.000 06

**Tabla 1.** Propiedades de los patrones de susceptibilidad.

Adicionalmente, se utilizó un imán con momento dipolar magnético de  $0.118 \text{ 0 A m}^2$ , y una incertidumbre igual a  $0.002 \text{ 4 A m}^2$  con  $k = 1$ . Los valores de susceptibilidad y magnetismo tienen trazabilidad al Oficina Internacional de Pesas y Medidas (BIPM).

**2.2. Diseño experimental de la determinación del valor de masa**

Para la calibración de la masa se empleó el método de subdivisión descrito por Roman [4], donde la pesa de 200 g se calibra en conjunto con otras pesas.

El esquema de comparación empleado para el método de subdivisión se muestra en la tabla 2. Se realizaron 3 ciclos consecutivos de pesada ABBA para cada diferencia, de acuerdo con la OIML R-111 [1].

El patrón de masa empleado es el kilogramo del propio juego, calibrado previamente por un kilogramo patrón con trazabilidad al Patrón Nacional de Masa No. 21.

Valores nominales						Diferencias
1 kg	500 g	200 g	200 g*	100 g	100 g (P.V.)	
-	+	+	+	+		= Dif 1
-	+	+	+		+	= Dif 2
	-	+	+	+		= Dif 3
	-	+	+		+	= Dif 4
		-	+	-	+	= Dif 5
		-	+	+	-	= Dif 6
			+			= Dif 7
		-		+	+	= Dif 8
			-	+	+	= Dif 9
				-	+	= Dif 10

**Tabla 2.** Esquema de comparación del método de subdivisión.

En la tabla 2 las pesas marcadas con el signo “-”, son pesas que se asumen como pesas patrón de acuerdo al método de subdivisión para la correspondiente diferencia, mientras que las marcadas con el signo “+” se consideran las pesas muestra.

Para el aseguramiento de la calidad de las mediciones, se empleó un patrón de verificación (P. V.) que tiene volumen y masa conocidos a partir del historial de mediciones previas. Con lo que es posible realizar el control estadístico mediante una prueba  $t$ , de acuerdo con Becerra [6] y como lo marca la OIML R-111 en el anexo D [1]. De forma similar, se utilizó una balanza comparadora de masa con resolución igual a 0.01 mg, tipo I de acuerdo con la OIML R 76-1 [6], de la que se conoce sus desviaciones estándar históricas. Por lo que es posible evaluar la repetibilidad de la balanza mediante una prueba estadística  $F$ .

**2.3. Condiciones ambientales**

Las condiciones ambientales (temperatura ( $t$ ), humedad relativa ( $h. r.$ ) y presión ( $p$ )) durante el proceso de calibración y sus respectivas variaciones se muestran en la siguiente tabla:

	$t$ (°C)	$h.r.$ (%)	$p$ (Pa)
<b>Valor Medio</b>	20.36	49.49	80 986
<b>Variación</b>	$\pm 0.27$	$\pm 4.52$	$\pm 347$

**Tabla 3.** Condiciones ambientales de medición.

**2.4. Metodología**

La metodología empleada en la presente investigación, es descrita a continuación:

- 1.- Seleccionar una pesa de 200 g que se encuentren fuera del valor de susceptibilidad y magnetismo respectivamente recomendado por la OIML R-111[1].
- 2.- Determinar los valores de susceptibilidad y magnetismo del juego de pesas, mediante el método del susceptómetro [3].
- 3.- Observar la repetibilidad de las pesadas, cuando la pesa de 200 g es utilizada según el esquema de comparación de la tabla 2.
- 4.- Determinar el valor de masa de las pesas mediante el método de subdivisión.
- 5.- Comparar el resultado con el historial de calibración.
- 6.- Realizar las pruebas estadísticas  $F$  y  $t$ .

**3. RESULTADOS**

A continuación se muestran los resultados de la determinación de las propiedades magnéticas de las pesas, la variabilidad de los ciclos ABBA de las diferencias del esquema de la tabla 2, los valores de masa obtenidos en la calibración, la comparación del historial de calibración de la pesa de 200 g y los resultados de las pruebas estadísticas.

**3.1. Resultados de las propiedades magnéticas de las pesas**

En la tabla 4 se muestran los resultados de susceptibilidad y magnetismo en términos de la polarización ( $\mu_0 M$ ), de las pesas bajo estudio. Así mismo se muestra la susceptibilidad máxima permitida ( $\chi_{max}$ ) y la polarización máxima permitida ( $\mu_0 M_{max}$ ) de acuerdo con la OIML R-111 [1].

De la tabla 4 se observa que la pesa de 200 g no cumple ninguno de los límites máximos permitidos de susceptibilidad y polarización magnética.

Valor nominal	$\chi$	$\chi_{max}$	$\mu_0 M$ $\mu T$	$\mu_0 M_{max}$ $\mu T$
100 g	0.003 11	0.02	0.198	2.5
200 g *	0.003 00	0.02	0.058	2.5
<b>200 g</b>	<b>0.820 92</b>	<b>0.02</b>	<b>-793.841</b>	<b>2.5</b>
500 g	0.004 20	0.02	0.001	2.5
1 kg	0.003 08	0.02	0.271	2.5

**Tabla 4.** Resultados de susceptibilidad y magnetismo del juego de pesas.

El error normalizado ( $En$ ) del patrón de verificación de susceptibilidad (Alacrita) se muestra a continuación:

$\chi_{MED}$	$U[\chi_{MED}]$	$\chi_{CERT}$	$U[\chi_{CERT}]$	$En$
0.00123	0.00013	0.00128	0.00012	<b>0.28</b>

**Tabla 5.** Error normalizado del patrón de Alacrita.

Debido a que el valor del error normalizado del patrón de verificación es menor a 1 se considera que los valores de las mediciones de las propiedades magnéticas de la pesa de 200 g son válidos.

**3.2. Repetibilidad de las mediciones**

En la tabla 6 se marcan de color naranja las mediciones donde la pesas de 200 g está incluida en las pesadas, de acuerdo con el esquema de comparación de la tabla 2. Para la pesa de 200 g, se empleó un instrumento para pesar de resolución igual a 0.01 mg.

Se observa que las mediciones de la tabla 6, repiten con una desviación estándar menor o igual a aproximadamente igual a cero y hasta aproximadamente máximo dos veces la resolución del instrumento para pesar.

**3.3. Resultados de los valores en masa**

En la tabla 7, se presentan las correcciones en masa y su incertidumbre de la década de pesas, obtenidas por el método de subdivisión.

En la tabla 7 se observa que la pesa de 100 g, no cumple con la incertidumbre de 1/3 del error máximo permisible que marca la OIML R-111 [1].

	A	B	B	A			A	B	B	A			
	0.00	-0.54	-0.51	0.00	-0.525	<b>Desv.</b>	0.36	-1.17	-1.15	0.37	-1.525	<b>Desv.</b>	
<b>Dif.</b>	0.03	-0.50	-0.48	0.02	-0.515	<b>Std.</b>	<b>Dif.</b>	0.39	-1.14	-1.14	0.39	-1.530	<b>Std.</b>
<b>1</b>	0.04	-0.53	-0.46	0.05	-0.540	<b>0.013</b>	<b>6</b>	0.40	-1.14	-1.12	0.40	-1.530	<b>0.003</b>
	<b>Promedio</b>				<b>-0.52667</b>		<b>Promedio</b>				<b>-1.5283</b>		
	0.06	-0.15	-0.16	0.05	-0.210	<b>Desv.</b>	0.03	-1.07	-1.05	0.05	-1.100	<b>Desv.</b>	
<b>Dif.</b>	0.06	-0.14	-0.10	0.08	-0.190	<b>Std.</b>	<b>Dif.</b>	0.05	-1.05	-1.05	0.06	-1.105	<b>Std.</b>
<b>2</b>	0.10	-0.10	-0.07	0.10	-0.185	<b>0.013</b>	<b>7</b>	0.07	-1.04	-1.05	0.05	-1.105	<b>0.003</b>
	<b>Promedio</b>				<b>-0.19500</b>		<b>Promedio</b>				<b>-1.10333</b>		
	0.03	-0.04	-0.03	0.00	-0.050	<b>Desv.</b>	0.07	-0.75	-0.75	0.07	-0.818	<b>Desv.</b>	
<b>Dif.</b>	0.01	-0.06	-0.03	0.00	-0.050	<b>Std.</b>	<b>Dif.</b>	0.08	-0.75	-0.72	0.09	-0.820	<b>Std.</b>
<b>3</b>	0.02	-0.06	-0.08	-0.02	-0.070	<b>0.012</b>	<b>8</b>	0.09	-0.74	-0.72	0.07	-0.810	<b>0.005</b>
	<b>Promedio</b>				<b>-0.05667</b>		<b>Promedio</b>				<b>-0.81600</b>		
	0.00	0.24	0.26	0.01	0.245	<b>Desv.</b>	-0.02	0.30	0.31	0.01	0.310	<b>Desv.</b>	
<b>Dif.</b>	0.01	0.24	0.27	0.02	0.240	<b>Std.</b>	<b>Dif.</b>	0.03	0.32	0.36	0.06	0.295	<b>Std.</b>
<b>4</b>	0.03	0.29	0.32	0.02	0.280	<b>0.022</b>	<b>9</b>	0.06	0.33	0.35	0.05	0.285	<b>0.013</b>
	<b>Promedio</b>				<b>0.25500</b>		<b>Promedio</b>				<b>0.29667</b>		
	0.00	-0.92	-0.91	0.02	-0.925	<b>Desv.</b>	0.00	0.30	0.32	0.00	0.310	<b>Desv.</b>	
<b>Dif.</b>	0.01	-0.92	-0.89	0.03	-0.925	<b>Std.</b>	<b>Dif.</b>	0.02	0.33	0.33	0.04	0.300	<b>Std.</b>
<b>5</b>	0.05	-0.88	-0.88	0.05	-0.930	<b>0.003</b>	<b>10</b>	0.04	0.32	0.31	0.04	0.277	<b>0.017</b>
	<b>Promedio</b>				<b>-0.92667</b>		<b>Promedio</b>				<b>0.29550</b>		

Tabla 6. Variabilidad de la pesa de 200 g durante el proceso de calibración en mg.

Valor nominal (g)	Corrección en masa (mg)	Incertidumbre en masa ( $k=2$ ) (mg)	1/3 EMP (mg)
500	-0.401	0.049	0.083
200	0.624	0.026	0.033
200 *	-0.308	0.025	0.033
<b>100</b>	<b>-0.105</b>	<b>0.020</b>	<b>0.017</b>
<b>100 P. V.</b>	<b>0.044 4</b>	<b>0.020</b>	<b>0.017</b>

Tabla 7. Resultados de la calibración en masa del juego de pesas.

Dado que el patrón de verificación tiene un historial de calibraciones con incertidumbre dentro del 1/3 del error máximo, y como lo muestra la tabla 7 en estas mediciones no cumple con este criterio de la OIML R-111, entonces es posible afirmar que hay un factor que está influyendo en los resultados de medición.

### 3.3.1. Análisis del historial de medición de la pesa bajo estudio

En la tabla 8 se muestran todos los errores normalizados ( $En$ ) de todas las mediciones.

$En$	2009	2011	2013	2014
<b>2009</b>	0.00	1.53	0.28	6.38
<b>2011</b>	1.53	0.00	2.34	9.26
<b>2013</b>	0.28	2.34	0.00	7.06
<b>2014</b>	6.38	9.26	7.06	0.00

Tabla 8. Errores normalizados del historial de calibración.

Las mediciones del 2009 al 2013 se realizaron con el mismo instrumento para pesar y la del 2014 con el nuevo instrumento, ambos con resolución igual a 0.01 mg. De la tabla 8 se observa que las únicas correcciones consistentes entre sí (con  $En \leq 1$ ), son las mediciones de masa de los años 2009 y 2013. Posiblemente en estos años, el efecto de las propiedades magnéticas es parecido por lo cual las correcciones en masa son consistentes.

Cabe aclarar que esta pesa no es empleada en algún proceso de calibración, su finalidad es realizar investigación, por lo que se descarta algún efecto debido a su manipulación. Por lo tanto, la consistencia de las correcciones en masa, puede deberse a que la pesa durante el proceso de

calibración pudo ser colocada en el mismo lugar del receptor de carga del instrumento para pesar. En la figura 2 se muestra el historial de las correcciones y su incertidumbre ( $k = 2$ ) contra el tiempo.

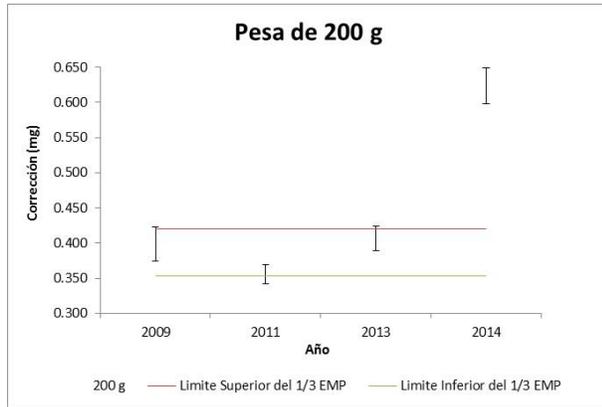


Fig. 2. Historial de calibración.

Como se observa en la figura 2 el resultado de la calibración 2014 está fuera del valor de incertidumbre 1/3 del Error Máximo Permitido (EMP) de acuerdo con la OIML R-111 [1].

Cabe señalar que para la última medición se utilizó un instrumento distinto, pero de características metrológicas similares al utilizado en las calibraciones de los años anteriores.

Para este caso, se considera que las propiedades magnéticas de la pesa tuvieron un efecto diferente en el instrumento para pesar utilizado en el presente estudio, comparado con el efecto en el instrumento utilizado en las calibraciones anteriores. Esto se puede atribuir a que los campos magnéticos de los instrumentos para pesar son distintos, por lo tanto la respuesta en ambos instrumentos será distinta a pesar de tener características metrológicas similares.

Por lo tanto, quien realice una medición de masa, bajo condiciones similares a este estudio, puede no apreciar los efectos magnéticos de las pesas fuera de los valores permitidos.

**3.4. Resultados de las pruebas estadísticas**

**3.4.1. Prueba estadística t**

Los resultados de la prueba estadística  $t$ , del patrón de verificación se muestra en la tabla 9, el valor del patrón de verificación es rechazado, ya que el valor del estadístico  $t$  para el patrón de verificación, es mayor al valor crítico de la distribución  $t$ , para los parámetros mostrados en la tabla.

Con base en los datos de la tabla 9, la prueba estadística  $t$ , refleja el efecto de las propiedades magnéticas de las pesas en el proceso de medición.

Valor nominal	Corrección de medición	Promedio de la corrección histórica	Desviación estándar para la prueba $t$ de 15 mediciones previas	Estadístico $t$ : (De acuerdo con OIML R-111)	Valor Crítico de la Distribución $t$ ( $\alpha = 0.05$ )
100 g	0.044 4 mg	0.029 9 mg	0.006 7 mg	2.178	2.145

Tabla 9. Resultados de las pruebas estadísticas  $t$ .

**3.4.2. Prueba estadística F**

En la tabla 10, se muestran los resultados de la prueba estadística  $F$ .

Desviación estándar para la prueba $F$	Estadístico $F$ (de acuerdo con OIML R-111 y G. L. = 25)	Valor Crítico de la distribución $F$ histórica ( $\alpha = 0.05$ , G. L. históricos = 375)
0.022 8 mg	11.945	1.536

Tabla 10. Resultados de las pruebas estadísticas  $F$ .

deben a que se realizan 10 diferencias con 3 ciclos ABBA y se emplean 5 pesas de valor de masa desconocida y un patrón de masa conocida. Los grados de libertad históricos provienen de 15 mediciones previas, con un esquema de medición igual a la nueva comparación.

El valor estadístico  $F$ , es mayor al valor crítico de la distribución  $F$  histórica, para los parámetros mostrados en la tabla 10. Por lo que los valores de medición se consideran rechazados.

En base al esquema del método de subdivisión, los grados de libertad (G. L) de la nueva medición se

Con esta prueba estadística es posible observar el efecto de las propiedades magnéticas en el proceso

de medición. Esto se debe a que esta prueba está directamente relacionada con las desviaciones estándar históricas del instrumento para pesar, de forma que si se coloca la pesa en una posición distinta en el receptor de carga del instrumento, esta tendrá un efecto magnético distinto cada vez sobre las indicaciones del instrumento en consecuencia pueden resultar desviaciones estándar atípicas.

#### 4. DISCUSIÓN

Los efectos de las propiedades magnéticas no necesariamente se pueden observar en la repetibilidad de las mediciones, de acuerdo con las tablas 6 y 7.

Como se sabe, la pesa de 200 g esta fuera de los valores permitidos de susceptibilidad y magnetismo, y con base en los resultados de la tabla 8, es posible deducir que los efectos de las propiedades magnéticas no siempre se ven reflejados en la medición de la masa de la propia pesa, si no que el efecto se puede observar en la medición de masas de otras pesas involucradas en el mismo proceso de calibración (método de subdivisión).

En la figura 2, se observa el historial de medición de la pesa de 200 g, pero se desconoce cuál es el valor verdadero de la corrección en masa. El valor verdadero de la corrección en masa puede o no estar incluido en cualquiera de las mediciones de masa. Adicionalmente los efectos de las propiedades magnéticas pueden ser distintos entre un instrumento para pesar y otro aunque tengan características metrológicas similares.

La prueba estadística  $t$ , es sensible a los efectos de las propiedades magnéticas de las pesas en el proceso de medición, ya que las diferencias en masa obtenidas durante el proceso de calibración, afectan directamente el valor de masa del Patrón de Verificación. Esta prueba no necesariamente indica la causa que afecta al proceso de medición (propiedades magnéticas, contaminación de la pesas, fallas mecánicas, entre otras).

La prueba estadística  $F$ , para este estudio refleja los efectos de las propiedades magnéticas de las pesas. De forma precisa, esta prueba estadística es una herramienta para determinar si el instrumento para pesar tiene una desviación estándar acorde a su historial. En el caso de tener una desviación atípica, la prueba estadística  $F$ , no necesariamente indica directamente la situación que afecta al

instrumento (propiedades magnéticas, fallas mecánicas, electrónicas, entre otras).

Estas herramientas estadísticas solo indicarán que el proceso está siendo afectado, por lo que se tendría que realizar el análisis de causas de esta situación.

#### 5. CONCLUSIONES

Si las propiedades magnéticas de las pesas están fuera de los valores máximos permitidos y la repetibilidad de las mediciones en masa es aceptable, no es fácil observar que las propiedades magnéticas afectan el proceso de medición de masa. En consecuencia pueden llevar a resultados dudosos en las calibraciones.

Para este estudio, en el proceso de calibración no hay una prueba concreta que describa el efecto de las propiedades magnéticas. La única forma de conocer si puede existir un efecto de las propiedades magnéticas en las pesas es midiendo, estos parámetros.

Por lo observado en el presente estudio, es importante determinar los parámetros de susceptibilidad magnética y magnetismo de acuerdo a lo indicado en la OIML R-111 [1], con la finalidad de obtener resultados en masa confiables o comprobar que se mantienen bajo los límites máximos permitidos, empleando por ejemplo los métodos del Gaussómetro y el método de atracción.

#### REFERENCIAS

- [1] International Recommendation R 111-1 OIML Weights of classes E<sub>1</sub>, E<sub>2</sub>, F<sub>1</sub>, F<sub>2</sub>, M<sub>1-2</sub>, M<sub>2</sub> M<sub>2-3</sub> y M<sub>3</sub>. Part 1: Metrological and technical requirements. Edición 2004 [E].
- [2] Chung, JW, Ryu K S and Davis R S "Uncertainty analysis of the BIPM susceptometer" *Metrologia*, 2001, 38, 535-541.
- [3] Davis, R S "Determining the Magnetic Properties of 1 kg Mass Standards", *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, Volume 100-3 May 1995.
- [4] Roman Schwartz, et al, Guide to mass determination with high accuracy, PTB-MA80e.
- [5] Becerra Luis O. Control Estadístico de las Mediciones (Aplicación a la calibración de pesas). Diplomado de Estadística, Módulo 2, 2003.

- [6] International Recommendation R 76-1 OIML  
Non-automatic weighing instruments. Part 1:  
Metrological and technical requirements -  
Tests. Edition 2006 [E].

## MEDICIÓN DE VOLUMEN DE PESAS: ANÁLISIS DEL IMPACTO EN LA INCERTIDUMBRE DE LAS VARIABLES MÁS REPRESENTATIVAS

Julio C. Díaz, Luis O. Becerra.  
 Centro Nacional de Metrología  
 k.m. 4.5 carretera a los Cués, mpio., El Marqués, Qro.  
 + 52 (442) 2-11-05-00. Ext. 3538. jdiaz@cenam.mx

**Resumen:** Se presenta el análisis de las variables más representativas en la medición de volumen de sólidos mediante pesada hidrostática para que se pueda tomar como referencia y observar el impacto que puede generar con su variación en el valor del volumen así como en su incertidumbre. Se analizaron diferentes escenarios cambiando las variables de forma individual y en grupo evaluando donde presentan un impacto considerable en la medición con los equipos de medida. Se obtienen las conclusiones para establecer criterios de análisis, para que, los laboratorios se sensibilicen y con ello reconozcan los límites en los cuales una variación de alguna fuente puede impactar en el resultado de medida.

### 1. INTRODUCCIÓN

Los criterios de medición establecidos en los procedimientos de cualquier magnitud, deben involucrar todos los aspectos necesarios para llevar a cabo una medición con resultados aceptables respecto a la incertidumbre declarada en las mejores capacidades de los laboratorios o los requerimientos establecidos en el sistema de calidad del usuario. Los criterios establecidos son (entre otros): Descripción detallada paso a paso de la metodología a desarrollar incluyendo, limpieza, ambientación, estabilización de los instrumentos y patrones de medida, así como el equipo, material y accesorios a utilizar.

En el caso de los equipos a utilizar generalmente se dedica especial atención a características de los mismos instrumentos, como: clase de exactitud (para el caso de pesas), alcance, resolución, condiciones de repetibilidad, entre otras.

Al final de la medición, el resultado y su incertidumbre serán dependientes que se haya seguido al pie de la letra el procedimiento establecido y haber cuidado todas las posibles fuentes de variación (buenas prácticas de laboratorio), sin olvidar que la componente por el error de tipo aleatorio no puede evitarse.

El análisis mencionado puede aplicar a cualquier magnitud, sin embargo, en el presente se realiza considerando la medición de volumen de pesas debido a la importancia que tiene dicha medición como se demostró en [1].

La ecuación para determinar la masa convencional y la masa respectivamente en términos del volumen de las pesas son:

$$m_{ct} = m_{cr} - (\rho_a - 1.2)(V_r - V_t) + \Delta m \quad (1)$$

$$m_t = m_r - (\rho_a)(V_r - V_t) + \Delta m \quad (2)$$

Donde,

$V_r$  Volumen de la pesa de referencia; y

$V_t$  Volumen de la pesa bajo calibración.

Para ambas ecuaciones (ec. 1 y 2) se tienen tres términos principales para la estimación de la incertidumbre: el primer término  $m_{ct}$  y  $m_r$  respectivamente, relacionado a la masa de referencia usada, la cual está en función de la clase de exactitud, el tercer término  $\Delta m$ , debido al proceso de pesada utilizado, y finalmente el segundo término,  $(\rho_a - 1.2)(V_r - V_t)$  y  $(\rho_a)(V_r - V_t)$  respectivamente, correspondiente al empuje del aire. Es en este término debido al empuje del aire en donde interviene la incertidumbre que se obtiene en la determinación de volumen de las pesas, tanto la de la pesa de referencia como la de la pesa bajo calibración, por lo que la incertidumbre del empuje del aire debe tener un valor similar al de las componentes provenientes de los otros dos términos para que la incertidumbre de la masa de la pesa en calibración se mantenga bajo control.

De lo anterior, y como se puede observar en los casos planteados, si la incertidumbre debida a la densidad de las pesas es asignada en función a los límites permitidos acorde a la clase de exactitud, la incertidumbre de calibración de la masa excederá la incertidumbre máxima requerida si el laboratorio se encuentra ubicado en un lugar cuya densidad del aire corresponde a una diferencia mayor del 10 % con relación a la densidad del aire convencional ( $1.2 \text{ kg m}^{-3}$ ). Por otro lado, si el laboratorio que realiza la calibración de las pesas se encuentra ubicado a una altura sobre el nivel del mar (snm) cuya densidad del aire no tenga una diferencia de más del 10% con relación a la densidad del aire convencional no será necesaria dicha medición (únicamente la verificación de la conformidad) hecho que también se puede observar en los casos presentados.

Por otra parte cuando exista una diferencia entre la densidad del aire en el laboratorio y la densidad del aire convencional mayor al 10%, el laboratorio deberá realizar las acciones pertinentes para obtener el valor del volumen de las pesas con la incertidumbre requerida.

En el presente proyecto se realiza un análisis particularizando a mediciones en determinación de volumen de sólidos mediante el método de pesada hidrostática (con agua como líquido de medición) [2] con una pesa de 200 g E<sub>2</sub>, usando y diferentes equipos de medición para observar el resultado de las mediciones y el aporte que tiene cada una de las fuentes en el presupuesto de incertidumbre y con ello analizar su impacto en la medida. Lo anterior con la intención que se pueda evaluar la incertidumbre que puede aportar cada instrumento y el valor en el que nos encontraríamos con el límite para seguir usando ese instrumento o seleccionar uno de mejores características metrologías (o si sobrepasa dichos requerimientos).

## 2. DESARROLLO

La Guía para la Estimación de la Incertidumbre de Medida (GUM) [3] establece los criterios para la estimación de la incertidumbre de medición a mencionar:

*“La incertidumbre en el resultado de una medición consiste generalmente de varias componentes que pueden ser agrupadas en dos categorías de acuerdo a la forma en la que se estima su valor numérico:*

*A, aquellas que se evalúan por métodos estadísticos.*

*B, aquellas que se evalúan por otros medios”*

Para la incertidumbre de tipo A, la cual se va a estimar durante el proceso de medición, desarrollando una serie de mediciones repetidas, y de las que, se podrá evaluar repetibilidad, reproducibilidad, alguna regresión lineal, entre otras.

Para la incertidumbre de tipo B, la cual se puede obtener mediante otra fuente de información como pueden ser:

- Certificados de calibración;
- Manuales de instrumentos;
- Histórico de mediciones.

De la combinación de las incertidumbres de tipo A y B de un proceso de medición se obtiene la incertidumbre combinada, la cual será del orden de la incertidumbre individual predominante en el proceso.

Determinando la incertidumbre que predomina del proceso se puede obtener información sobre el mismo, si se requiere disminuir la incertidumbre de medición, entonces se tendrá que analizar la incertidumbre predominante y dependiendo de la fuente que genera dicha incertidumbre entonces trabajar sobre esa fuente. Lo anterior se realiza ya sea mejorando alguna actividad de la medición o cambiando algún equipo de medición y/o control.

### 2.1 Caso de evaluación

El modelo que se usó para el presente análisis es el de pesada hidrostática con base en el principio de Arquímedes, para la determinación de volumen de sólidos con el siguiente modelo matemático [2]:

$$V_x = \frac{m_{p1} - m_{p2} + \Delta m_1 - \Delta m_2 - (\rho_{a1} V_{p1}) + (\rho_{a2} V_{p2})}{(\rho_l) - (\rho_{a1})} \quad (3)$$

Dónde:

- $m_{p1}$  Valor de la masa del patrón o patrones utilizados en la medición en el aire;
- $m_{p2}$  Valor de la masa del patrón o patrones utilizados en la medición en el líquido;
- $\Delta m_1$  Promedio de la diferencias de masa entre el sólido y el patrón en la medición en el aire;
- $\Delta m_2$  Promedio de la diferencias de masa entre el sólido y el patrón en la medición en el líquido;
- $\rho_{a1}$  Densidad del aire en las condiciones de medición en el aire;

- $\rho_{a2}$  Densidad del aire en las condiciones de medición en el líquido;
- $\rho_l$  Densidad del líquido;
- $V_{p1}$  Volumen del patrón o patrones utilizado (s) en la medición en el aire;
- $V_{p2}$  Volumen del patrón o patrones utilizado (s) en el líquido.

Para una pesa de 200 g se puede estimar la incertidumbre máxima para su calibración en masa de la expresión [1]:

$$u(\rho)_{Rel,Max} = 872.971 \times \frac{\delta m}{m} \quad (4)$$

Con su error máximo permitido ( $\delta m$ ) para una pesa de 200 g clase  $E_2$  establecida en la OIML R-111 [4] se obtiene:  $u(\rho)_{Rel,Max} = 0.00131$ .

En los casos analizados se evalúan los equipos más representativos para el modelo utilizado que son:

- La balanza;
- Barómetro;
- Termómetro ambiental; y
- Termómetro para líquido.

Con los equipos mencionados y una pesa de valor nominal 200 g con mediciones previas se genera una variación simulada extrema (VSE) y se evalúa el impacto que esta variación ocasiona en el resultado de medida y en su incertidumbre asociada.

### 3. EJEMPLOS APLICADOS

Las condiciones iniciales de medición para los equipos usados y para cada sólido son:

- Balanza: 500 g, resolución 0.0001 g.
- Barómetro: resolución 1 Pa.
- Termómetro ambiental: resolución 0.01 °C.
- Humedad relativa: resolución 0.1 %.
- Termómetro para líquido: resolución 0.001 °C.

Los equipos mencionados son los que se usan para realizar la medición de volumen de sólidos, se tomaron los resultados de una medición realizada anteriormente y de la que se conocen los resultados.

RESULTADOS		$U (k=2)$
Masa g	200.0001	0.000 10
Volumen (20°C) cm <sup>3</sup>	24.9708	0.000 65
Densidad g/cm <sup>3</sup>	8.009 35	0.000 21

Fig. 1. Resultados de mediciones 200 g sin VSE.

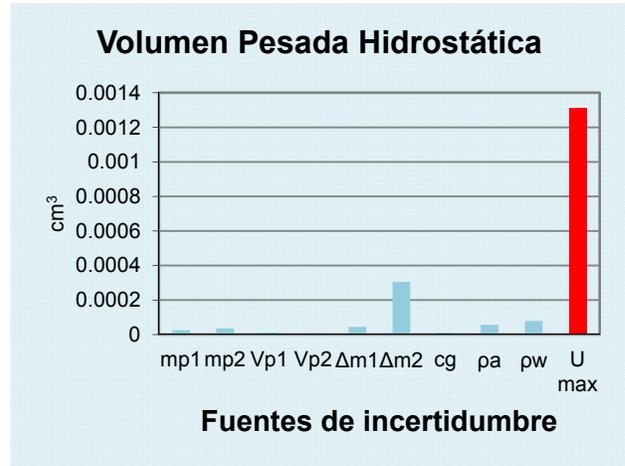


Fig. 2. Presupuesto de incertidumbre 200 g sin VSE.

Se realizaron diferentes VSE a dos sólidos, una pesa de 200 g  $E_2$  y una pesa de 1 g  $E_1$ , se presenta a continuación los diferentes casos.

#### 3.1. Caso 1

##### 3.1.1 Balanza

Si se usa una balanza con una resolución de 0.001 g se tienen los siguientes resultados.

RESULTADOS		$U (k=2)$
Masa g	200.0001	0.000 10
Volumen (20°C) cm <sup>3</sup>	24.9707	0.001 32
Densidad g/cm <sup>3</sup>	8.009 39	0.000 42

Fig. 3. Resultados de mediciones 200 g con VSE.

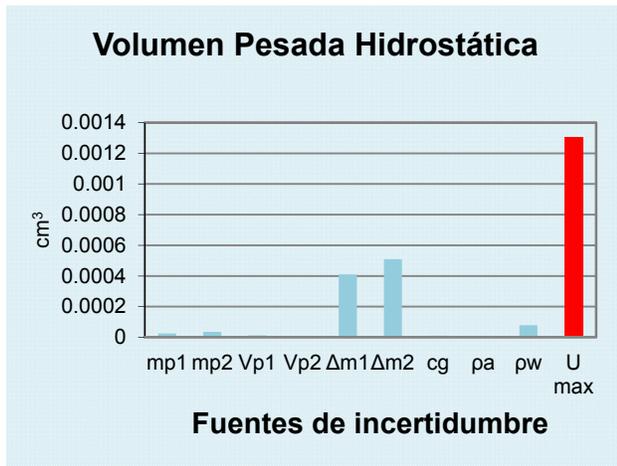


Figura 4. Presupuesto de incertidumbre 200 g con VSE.

3.1.2 Balanza

Si se usa una balanza una resolución de 0.01 g se tienen los siguientes resultados.

RESULTADOS	U (k=2)	
Masa g	200.0001	0.000 10
Volumen (20°C) cm <sup>3</sup>	24.9708	0.011 60
Densidad g/cm <sup>3</sup>	8.009 35	0.003 72

Fig. 5. Resultados de mediciones 200 g con VSE.

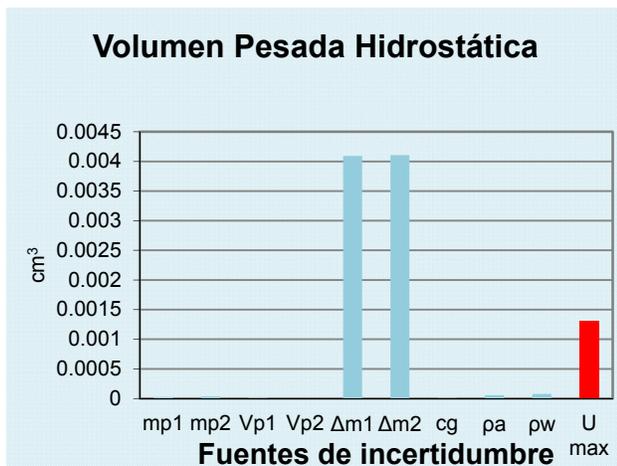


Fig. 6. Presupuesto de incertidumbre 200 g con VSE.

3.2.1 Barómetro

Si se usa un barómetro con una resolución de 100 Pa se tienen los siguientes resultados.

RESULTADOS	U (k=2)	
Masa g	200.0001	0.000 10
Volumen (20°C) cm <sup>3</sup>	24.9708	0.000 65
Densidad g/cm <sup>3</sup>	8.009 35	0.000 21

Fig. 7. Resultados de mediciones 200 g con VSE.

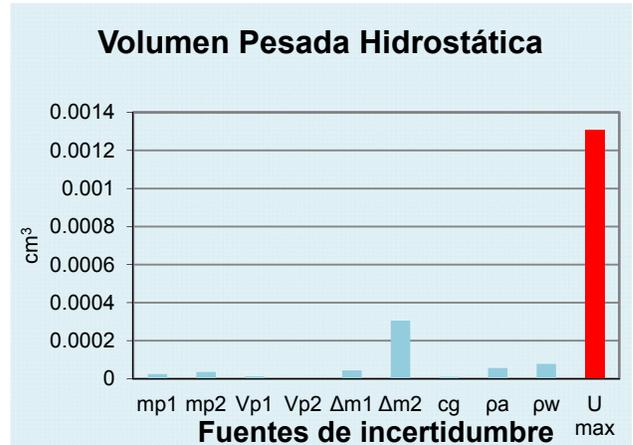


Fig. 8. Presupuesto de incertidumbre 200 g con VSE.

3.3.1 Termómetro ambiental

Si se usa un termómetro para la temperatura ambiental con una resolución de 1 °C se tienen los siguientes resultados.

RESULTADOS	U (k=2)	
Masa g	200.0001	0.000 10
Volumen (20°C) cm <sup>3</sup>	24.9709	0.000 65
Densidad g/cm <sup>3</sup>	8.009 35	0.000 21

Fig. 8. Resultados de mediciones 200 g con VSE.

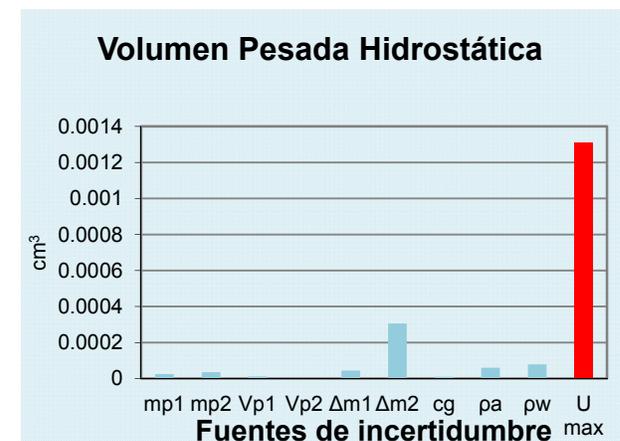


Fig. 9. Presupuesto de incertidumbre 200 g con VSE.

**3.4.1 Termómetro del líquido**

Si se usa un termómetro para la temperatura líquido con una resolución de 0.1 °C se tienen los siguientes resultados.

RESULTADOS		<i>U (k=2)</i>
Masa g	200.0001	0.000 10
Volumen (20°C) cm <sup>3</sup>	24.9708	0.000 72
Densidad g/cm <sup>3</sup>	8.009 35	0.000 23

Fig. 10. Resultados de mediciones 200 g con VSE.

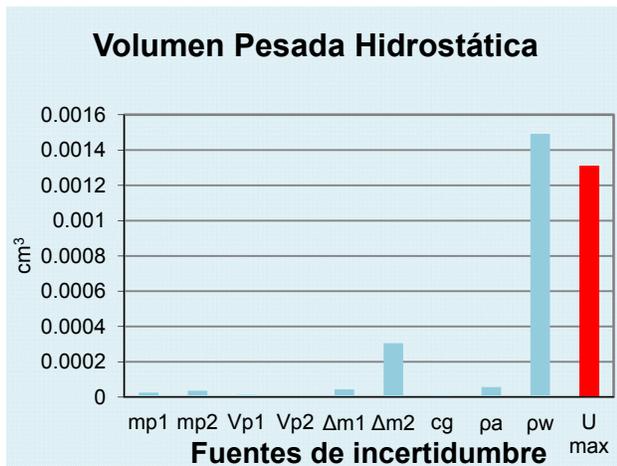


Fig. 11. Presupuesto de incertidumbre 200 g con VSE.

**3.4.2 Termómetro del líquido**

Si se usa un termómetro para la temperatura líquido con una resolución de 1 °C se tienen los siguientes resultados.

RESULTADOS		<i>U (k=2)</i>
Masa g	200.0001	0.000 10
Volumen (20°C) cm <sup>3</sup>	24.9708	0.003 05
Densidad g/cm <sup>3</sup>	8.009 35	0.000 98

Fig. 12. Resultados de mediciones 200 g con VSE.

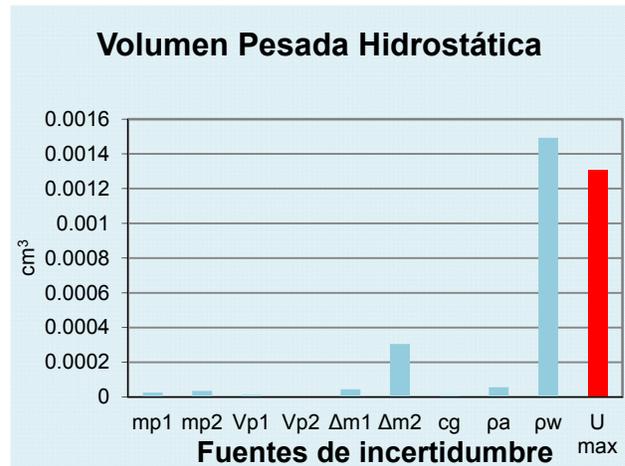


Fig. 13. Presupuesto de incertidumbre 200 g con VSE.

**3.4.3 Termómetro del líquido (Sin control de temperatura del baño termostático)**

Si no se cuenta con control de temperatura del líquido (baño termostático) con un termómetro con una resolución de 1 °C y una se tiene una variación en la temperatura de 0.5 °C en el líquido se tienen los siguientes resultados.

RESULTADOS		<i>U (k=2)</i>
Masa g	200.0001	0.000 10
Volumen (20°C) cm <sup>3</sup>	24.9659	0.003 52
Densidad g/cm <sup>3</sup>	8.010 53	0.000 39

Fig. 14. Resultados de mediciones 200 g con VSE.

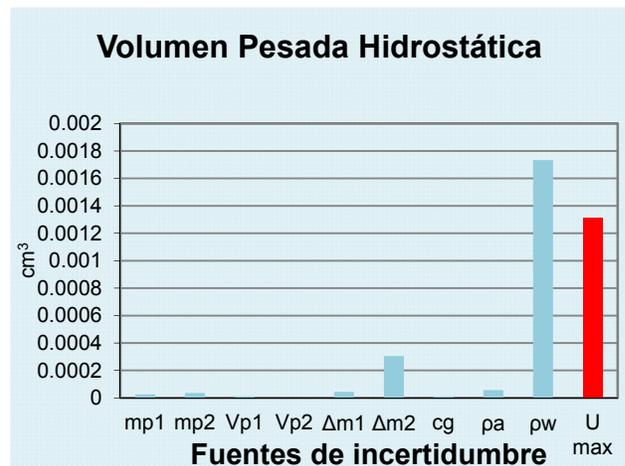


Fig. 15. Presupuesto de incertidumbre 200 g con VSE.

**3.4.4 Termómetro del líquido (Sin control de temperatura del baño termostático)**

Si no se cuenta con control de temperatura del líquido (baño termostático) con la resolución inicial y se tiene una variación en la temperatura de 1 °C en el líquido.

RESULTADOS		$U (k=2)$
Masa g	200.0001	0.000 10
Volumen (20°C) cm <sup>3</sup>	24.9647	0.004 12
Densidad g/cm <sup>3</sup>	8.010 93	0.000 68

Fig. 16. Resultados de mediciones 200 g con VSE.

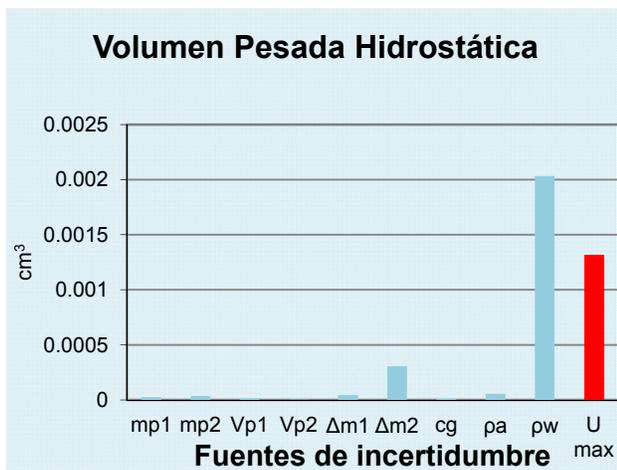


Fig. 17. Presupuesto de incertidumbre 200 g con VSE.

**3.4.4 Caso extremo**

Si no se cuenta con control de temperatura del líquido (baño termostático) la resolución de la balanza es 0.01 g, la del barómetro es 100 Pa, la del termómetro ambiental es 1 y la resolución del termómetro del líquido es de 1 °C y se tiene una variación en la temperatura de 1 °C en el líquido.

RESULTADOS		$U (k=2)$
Masa g	200.0001	0.000 10
Volumen (20°C) cm <sup>3</sup>	24.9659	0.012 10
Densidad g/cm <sup>3</sup>	8.010 93	0.003 88

Fig. 18. Resultados de mediciones 200 g con VSE.

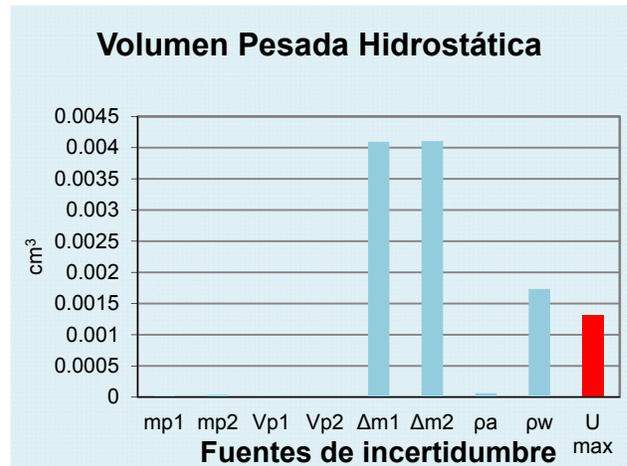


Fig. 19. Presupuesto de incertidumbre 200 g con VSE.

**4. DISCUSIÓN**

Se puede observar en el caso inicial, que es donde no hay VSE, la componente que mayor aporte tiene en la incertidumbre es la diferencia de las mediciones en la pesada en el líquido y existen varias posibilidades para disminuirla. La variación puede ser debido a la inestabilidad de las lecturas en el líquido, se propondría cambio del líquido. Puede ser debido a la diferencia del acercamiento de los patrones de masa hacia la indicación del sólido sumergido en el agua, se recomienda acercar lo más posible. Puede ser debido a perturbaciones por flujos de aire, campos magnéticos, estática, etc., se recomienda evaluar posibles causas.

Para los casos en donde se comienzan los ejercicios de VSE se puede observar las variables de mayor influencia que son la resolución de la balanza y la resolución del termómetro para la temperatura del líquido y se puede observar que la elección de la resolución de dichos equipos influencia directamente en la incertidumbre de medida.

En el método utilizado particularmente existe otra variable de influencia que se simula en el punto 3.4.4 y es el caso en el que no se cuenta con control de temperatura en el baño termostático para el líquido donde se va a sumergir el líquido para su medida, y, se tiene dos variaciones, la primera de 0.5 °C y la segunda de 1 °C (19.25 °C y 19 °C). En ambas se observa el gran impacto que tiene en la incertidumbre ya que pasa a ser la fuente

predominante además de la diferencia del valor centrado de medida del volumen.

Se hace la conveniente aclaración sobre el desarrollo del presente en el que se hizo la evaluación de las fuentes de incertidumbre a la medición de volumen de una pesa de 200 g de clase  $E_2$  con los instrumentos asociados a dicha medición y no debe generalizarse, dicho análisis debe realizarse de forma individual para (en el caso de volumen de sólidos) cada pesa de diferente valor nominal y clase de exactitud con base en sus requerimientos, de igual forma, para otra magnitud con sus individualidades.

De igual forma una componente en el presupuesto de incertidumbre puede ser el líquido utilizado, la diferencia que los autores han experimentado (en su experiencia) es debido a la estabilidad de las mediciones y por lo tanto la desviación estándar, sin embargo, ese puede ser un estudio diferente, en el presente como se mencionó anteriormente se usó agua como líquido de medición.

En los casos presentados se consideró el cambio en la resolución de los instrumentos indicados, al considerar este cambio y aplicar la VSE, el presupuesto de incertidumbre considera todas las fuentes de variación a mencionar: calibración, deriva, repetibilidad y reproducibilidad. Dicha incertidumbre se considera en los respectivos cálculos de la densidad del aire y del agua.

## 5. CONCLUSIONES

Generalmente cuando se realiza el análisis para la adquisición de nuevo equipo de medida o de sistemas de medida los criterios que se consideran son entre otros: la marca, la resolución, clase de exactitud. Con el desarrollo del presente se puede observar el impacto que puede tener el uso de un equipo con características metrológicas menores o mayores a las requeridas.

La selección de un equipo o sistema de medida debe basarse en la incertidumbre requerida para la medida y con ello seleccionar el más apropiado para dicho propósito.

Por un lado la selección de un equipo de menores características metrológicas implicará un incremento en la incertidumbre de medida, en algunas ocasiones la incertidumbre predominante del presupuesto de incertidumbre será la aportada por el instrumento seleccionado como se observó en los

casos de VSE 3.1 y 3.4 y esto implicará un gasto extra para adquirir uno de mejores características.

Por otro lado la selección de un equipo de mejores características, en donde, no se vea afectada la sensibilidad del instrumento con las variaciones en el proceso casos de VSE 3.2 y 3.3 se tendrá una fuente de incertidumbre inferior a las demás fuentes, reflejándose su aporte de incertidumbre hasta que se disminuyan las otras fuentes predominantes.

De igual forma existen otras variables que no van relacionadas con la selección de equipo de medida, sino, con tener cuidado con las buenas prácticas de laboratorio, como se observó en el caso 3.4.4, el control de la temperatura es importante y si no se lleva a cabo se tendrán gradientes de temperatura que estarán condicionados a las variaciones ambientales.

## REFERENCIAS

- [1] Julio C. Díaz, Luis O. Becerra, Luis M. Peña. Análisis sobre la incertidumbre requerida en la medición de densidad para la calibración de pesas  $E_1$  y  $E_2$ . CENAM. Simposio de Metrología 2012. Octubre 2012.
- [2] Becerra S. Luis O., Pezet S. Felix, Determinación de la densidad en sólidos y Líquidos, Centro Nacional de Metrología, Publicación Técnica CNM-MMM-PT-002, 120. (2002).
- [3] GUM Evaluation of measurement data — Guide to the expression of uncertainty in measurement. JCGM 100:2008.
- [4] International Recommendation OIML R 111-1 Edition 2004 (E). Weights of classes  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $F_1$ ,  $F_2$ ,  $M_1$ ,  $M_2$ ,  $M_{1-2}$ ,  $M_{2-3}$  and  $M_3$ . Part 1: Metrological and technical requirements.

# RESEÑA DEL DESARROLLO DE LA METROLOGÍA DE DENSIDAD EN CENAM

Luz María Centeno, Luis Omar Becerra  
Centro Nacional de Metrología, Dirección de Masa y Densidad  
Carretera a los Cués km 4.5, Mpio. El Marqués, Querétaro  
(442) 211 05 00, [lcenteno@cenam.mx](mailto:lcenteno@cenam.mx), [lbecerra@cenam.mx](mailto:lbecerra@cenam.mx)

**Resumen:** La definición de las unidades del Sistema Internacional han ido cambiando conforme avanza la tecnología, a excepto del kilogramo, esto ha permitido hacer mediciones cada vez con más alta exactitud, esto impacta también a las magnitudes derivadas como la densidad, donde su unidad es el  $\text{kg m}^{-3}$ . La densidad es ampliamente utilizada en el sector industrial de producción de: refresco, vino, tequila, jugos así como de alto impacto en la parte petroquímica. Para ello se utilizan medidores de densidad bajo diferentes métodos o bases de medición y con diferente exactitud, pero ¿cómo comienza la trazabilidad en estas mediciones? En este trabajo se presenta una breve reseña histórica de las mediciones de densidad así como el establecimiento de la trazabilidad en México de esta magnitud.

## 1. INTRODUCCIÓN

Las mediciones han tomado un papel determinante en la industria, una mala medición puede representar desde un alto costo de producción hasta la mala calidad del producto. Así, la medición de densidad ha tomado un rol importante dentro de la industria refresquera, vitivinícola, química, petroquímica, tequilera, etc., donde cada vez es necesario una alta exactitud en ellas. Los instrumentos para determinar la densidad han ido evolucionando, buscando ofrecer una buena resolución, estabilidad y exactitud, pero para caracterizarlos es necesario un material de referencia en densidad.

El agua ha sido utilizada como patrón natural de densidad y, ha sido objeto de muchos estudios científicos, desde la época antigua con el descubrimiento del Principio de Arquímedes, pasando por la 1ª definición del kilogramo referida a la máxima densidad del agua a 4 °C y los realizados por varios científicos entre los que destacan Thiesen y Chappuis [1] a principios del siglo XIX, la fórmula propuesta por Wagenbreth y Blanke [2], la fórmula de Kell [3] en 1977 y más recientemente los estudios realizados por Patterson y Morris [4] quienes propusieron una fórmula para la densidad del agua sin gases en el intervalo de temperatura de 1 °C a 40 °C en base a la escala internacional de temperatura de la ITS-90. Otro trabajo importante es el realizado por Watanabe [5] relacionado con la dilatación térmica del agua pura, y el de Takenaka y Masui [6] por mencionar algunos, hasta nuevas fechas con la fórmula de Tanaka et al [7] para la

determinación de densidad del agua, la cual es ampliamente utilizada en metrología de densidad.

Sin embargo el principal inconveniente del agua como patrón de referencia, para niveles de metrología primaria, es su reproducibilidad y su fácil contaminación.

Cuando es necesario conocer el valor de la densidad del agua en valores de temperatura o presión fuera del alcance de la fórmula de Tanaka, se utiliza la ecuación conocida como IAPWS-95 [21].

Hasta el momento la densidad del agua pura es referencia para muchas de las calibraciones de volumen y densidad, y la incertidumbre estándar relativa que se utiliza para la fórmula es del orden de  $1 \times 10^{-6}$ , debido a que la densidad del agua se contamina muy fácilmente, este valor resulta conservador, pero apropiado para muchas aplicaciones.

Sin embargo el uso de patrones sólidos de densidad permite resolver el problema de la reproducibilidad del agua, así como obtener menor valor de incertidumbre [8].

Uno de los métodos de alta exactitud y mayormente utilizados para las mediciones de densidad de sólidos y líquidos es, por medio de la medición del empuje un fluido sobre un objeto, método conocido como pesada hidrostática, el cual está basado en el principio de Arquímedes. En un sistema de medición de pesada hidrostática existen muchas fuentes que

contribuyen a la incertidumbre final, además de la densidad del líquido de referencia.

## 2. PATRONES PRIMARIOS DE DENSIDAD

La unidad de densidad ( $\text{kg m}^{-3}$ ) es derivada de dos unidades de base: del kilogramo para la magnitud de masa y el metro, para la magnitud de longitud.

Para que un patrón de densidad sea considerado como patrón primario, debe cumplir con dos características: no tener trazabilidad hacia otro patrón de la misma magnitud (densidad), y ser considerado de la más alta calidad metrológica de la magnitud, incertidumbre estándar relativa del orden de  $8.3 \times 10^{-8}$ , además de contar con las siguientes características:

- Figura geométrica simple
- Bajo coeficiente de expansión volumétrico
- Trazabilidad directa al SI
- Baja Incertidumbre en masa y volumen, su incertidumbre relativa en densidad debe ser menor a la de la densidad del agua.
- Estabilidad de la densidad en el tiempo
- Baja densidad del material

Una de las primeras figuras geométricas propuestas como patrón sólido fue el cubo [9], ya que esta figura podría ser medida interferométricamente con muy baja incertidumbre. Sin embargo presentó el problema, (además de la dificultad de fabricación para tener un paralelismo entre caras opuestas y perpendicularidad entre caras adyacentes casi perfecta), de que en el manejo de éstos sólidos, sus aristas resultaban muy frágiles, y por tanto poco estable su valor de volumen y masa.

De los primeros trabajos para establecer un patrón sólido de densidad están los del NBS – EUA (ahora NIST) en 1965 [8], pero no fue hasta 1972 que pudieron contar con uno y realizar la primer medición de densidad utilizando una esfera de 200 g fabricada en silicio. A la par le siguieron en obtener sus propios patrones sólidos de densidad el IMGC – Italia (ahora INRIM), el NPL – Inglaterra y el PTB – Alemania. Algunos de estos patrones fueron fabricados en silicio, zerodur y acero inoxidable. [10].

Al tener definida la densidad del patrón en función de patrones de masa y longitud, este patrón se le considera un patrón primario en densidad. En la Fig. 1 se muestra un patrón primario de densidad

fabricado en silicio. Estos patrones pueden alcanzar una incertidumbre en redondez de 12 nm y una incertidumbre relativa en densidad de  $8.3 \times 10^{-8}$ .



**Fig. 1** Patrón primario de densidad<sup>1</sup>

Este tipo de patrones se utilizan para calibrar la densidad de otros sólidos o de líquidos, utilizando comúnmente sistemas de pesada hidrostática, aunque existen otros métodos también de alta exactitud p.ej. el método de flotación [11].

En la fig. 2 se muestra un esquema de trazabilidad para las mediciones de densidad, en ella se muestra como la trazabilidad del valor de densidad desde el valor de los patrones primarios de densidad hacia las mediciones que se realizan con los instrumentos más comúnmente utilizados por la industria como lo son los hidrómetros, los picnómetros y los densímetros de tipo oscilatorio.

El valor de densidad de los patrones primarios tiene trazabilidad hacia las unidades de base del SI, al ser calibrados en masa y volumen.

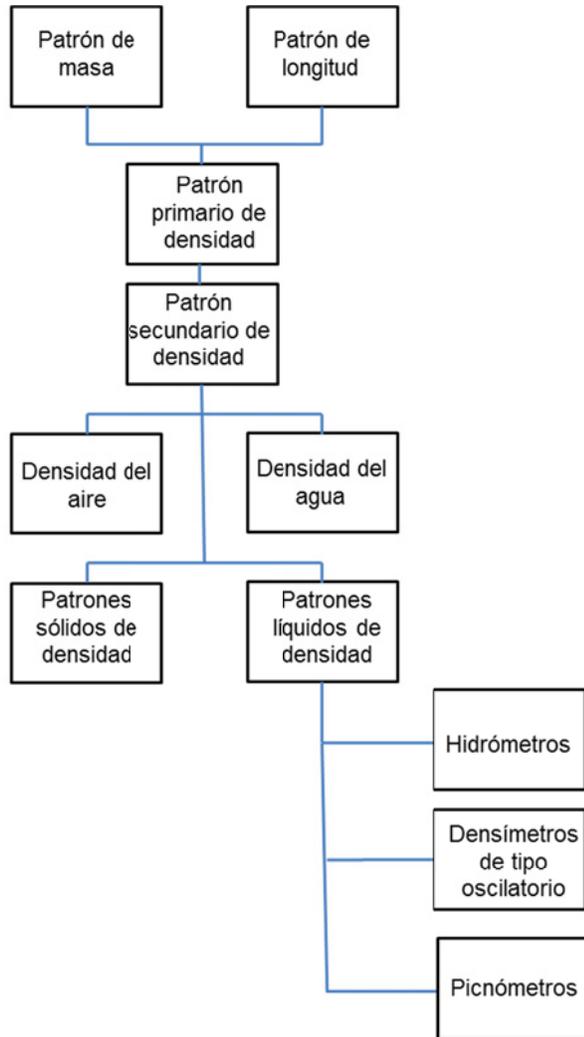
### 2.1 Establecimiento del patrón nacional de densidad en México

En 1996 se fabricó de manera artesanal para el CENAM una esfera de obsidiana de masa aproximada a un kilogramo; ese mismo año, bajo un convenio de colaboración con el CIO (Centro de Investigaciones en Óptica, ubicado en León Gto. México) se fabricaron también para el CENAM, dos esferas de Zerodur<sup>12</sup>.

<sup>1</sup> Copyright © 2004 Theodore W. Gray

<sup>2</sup> Cristal cerámico diseñado por SCHOTT

Estas esferas fueron identificadas como Z01 y Z02.  
Fig. 4.



**Fig. 2** Esquema de trazabilidad de las mediciones en densidad

Con la intención de caracterizar su densidad y utilizarlas como referencia, se enviaron a calibrar al PTB – Alemania en 1998. Como primer intento por establecer un patrón sólido de densidad se utilizó la esfera de Obsidiana Fig. 3, sin embargo este material resultó muy poco estable, razón por la que ya no fue utilizada.



**Fig. 3** Esfera de Obsidiana

Las esferas de Zerodur se fabricaron con una incertidumbre en el radio de aproximadamente 120 nm, lo cual no es suficiente para obtener una incertidumbre en la densidad del orden de un patrón primario, pero su esfericidad es suficiente para esperar un comportamiento estable debido a su acabado superficial.

Las esferas Z01 y Z02 se declararon como patrones nacionales de densidad en el Diario Oficial de la Federación el 10 de diciembre de 2001.



**Fig. 4** Patrones sólidos de densidad Z01 y Z02

Después de la calibración de 1998, las esferas han sido calibradas regularmente de acuerdo a un programa establecido. La incertidumbre relativa del patrón nacional de densidad es de  $1.2 \times 10^{-6}$  ( $k = 1$ ), lo que representa una mejor incertidumbre que la que se obtiene con la ecuación de la densidad del agua, lo cual representa la posibilidad de obtener líquidos de referencia con densidad certificada con incertidumbres estándar relativas de hasta  $2 \times 10^{-6}$ .

Los materiales de referencia que se caracterizan con estos patrones permiten dar trazabilidad a todas las mediciones en densidad en el país.

### 3. SISTEMA DE MEDICIÓN

El establecimiento del laboratorio del patrón nacional de densidad de CENAM inició en 1998; cabe señalar que se contó con convenios de colaboración con importantes institutos nacionales de metrología como el PTB – Alemania, el IMGC – Italia, el BIPM - Internacional, el CEM – España, y el NRC – Canadá entre otros, para la capacitación del personal de la Dirección de Masa y Densidad.

Como se mencionó anteriormente, el método de medición de la más alta exactitud, es el de pesada hidrostática. Un sistema de pesada hidrostática consta básicamente de: una balanza, una suspensión que conecta a la balanza con el sólido inmerso, un vaso contenedor del líquido, un sistema para mantener la temperatura del líquido con una variabilidad de  $\pm 1$  mK, un sólido caracterizado en masa y volumen, y pesas patrón, el sistema de medición diseñado especialmente para el manejo de los patrones sólidos, se muestra en la figura 5.



**Fig. 5 1er.** Sistema de medición de pesada hidrostática para patrones sólidos de densidad CENAM

De manera general el método de pesada hidrostática consiste en pesar la masa aparente del sólido inmerso en el líquido de densidad desconocida y compararlo con pesas patrón, se toma en cuenta la temperatura del líquido y la densidad del aire, de tal forma que la ecuación de equilibrio de la comparación entre la pesada en el aire y en el líquido queda [12]:

$$m_s - \rho_{liq} V_s = m_p - \rho_a V_p + \Delta m$$

Donde:

- $m_s$  Masa del sólido patrón
- $\rho_{liq}$  Densidad del líquido
- $V_s$  Volumen del sólido patrón
- $m_p$  Masa del patrón de acero inoxidable
- $\rho_a$  Densidad del aire
- $V_p$  Volumen del patrón
- $\Delta m$  Diferencia de lecturas entre mediciones en el líquido y en el aire

El modelo completo para obtener la densidad de un líquido es:

$$\rho_{liq} = \frac{m_s - m_p + \rho_a V_p [1 + \alpha_p (t - t_0)] [1 - \beta_p (p - p_0)] - \Delta m - C_g}{V_s [1 + \alpha_s (t - t_0)] [1 - \beta_s (p - p_0)]}$$

Donde, además de las variables anteriores tenemos:

- $\alpha_{p,S}$  Coeficiente de expansión térmico volumétrico de los patrones de masa ( $p$ ) y del patrón sólido de densidad ( $S$ )
- $t$  Temperatura de medición
- $t_0$  Temperatura de referencia, típica de  $20^\circ\text{C}$
- $\beta_{p,S}$  Coeficiente de compresibilidad de los patrones de masa ( $p$ ) y del patrón sólido de densidad ( $S$ )
- $p$  Presión de medición
- $p_0$  Presión de referencia, típica de 101 325 Pa
- $C_g$  Corrección por gravedad debido a una diferencia de altura

#### 3.1. Capacidad de Medición

Actualmente las capacidades de medición y calibración (CMCs) en densidad del CENAM incluyen la medición de la densidad de líquidos, densidad de sólidos, calibración de hidrómetros y densímetros de tipo oscilatorio, así como la venta de materiales de referencia certificados en densidad.

El CENAM cuenta con CMCs en densidad publicados en la base de datos del BIPM (Apéndice C del Arreglo de Reconocimiento Mutuo del Comité Internacional de Pesas y Medidas).

#### 4. COMPARACIONES

Como requisito para mantener las CMCs en la base de datos del BIPM (Apéndice C del CIPM MRA), se ha participado en varias comparaciones clave organizadas por el Comité Consultivo de Masa del CIPM, además de las comparaciones clave y suplementarias del Sistema Interamericano de Metrología (SIM).

Dentro de las comparaciones del CCM se encuentran:

**CCM.D-K1** Mediciones de densidad de una esfera de silicio, 2001-2003. En esta comparación se determinó el volumen a 20 °C de una esfera de silicio con valor nominal de 1 kg y, utilizando como líquido de transferencia el Pentadecano. Cabe mencionar que para esta comparación se utilizaron los patrones Z01 y Z02 y el sistema de pesada hidrostática de manera semi-automática. Algunos de los resultados relevantes se muestran en la figura 6 [13].

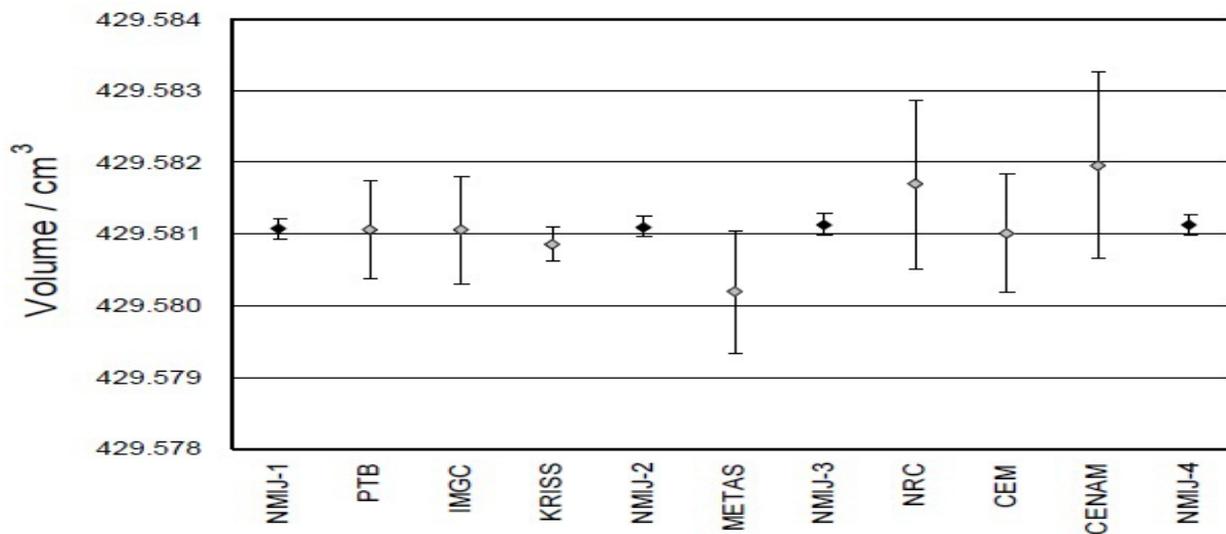
**CCM.D-K2** Densidad de líquidos, Temperatura 5 °C a 60 °C, 2004. La comparación consistió en medir distintos líquidos desde una densidad de 760 kg/m<sup>3</sup>

hasta 1648 kg/m<sup>3</sup> en un intervalo de temperatura de 5°C a 60°C. Algunos de los resultados representativos de este ejercicio se muestran en la fig. 7, [14]

El grupo de trabajo de densidad del CCM está trabajando en la propuesta para la comparación **CCM.D-K3** Patrones sólidos de densidad, referida a la medición del volumen un grupo de pesas de acero inoxidable, y la comparación **CCM.D-K4**, referente a la calibración de un grupo de hidrómetros de alta exactitud, la cual está en proceso de revisión del reporte final.

El estatus de las comparaciones, así como los reportes finales pueden ser consultados en la base de datos del BIPM, (apéndice B del MRA del CIPM).

En el grupo de trabajo de densidad del CCM, se encuentran en proceso de planeación las comparación **CCM-D-K6** Comparación de mediciones de densidad por densímetros de tubo vibrante, y la **CCM-D.K7** Comparación de mediciones de densidad a alta presión y alta temperatura [15]



**Fig. 6** Resultados relevantes de la comparación clave CCM. D-K1

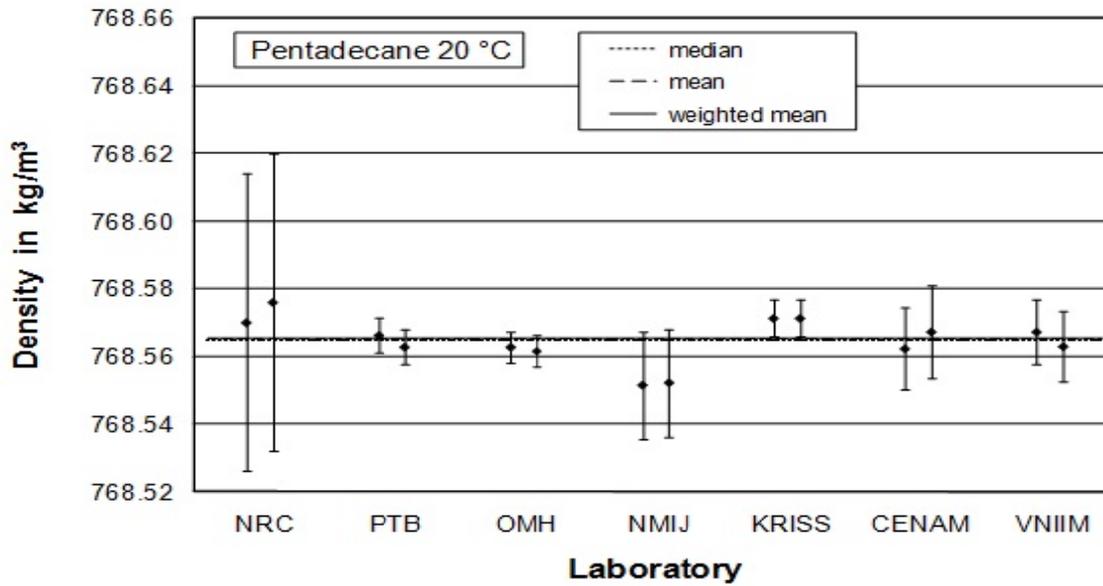


Fig. 7 Resultados relevantes de la comparación clave CCM. D-K2

**5. TRABAJOS ACTUALES**

Además del mantenimiento metrológico de los patrones y sistemas de medición del CENAM, es necesario incursionar en la mejora de los dichos sistemas buscando alternativas tanto metrológica como tecnológicamente.

Actualmente el sistema de pesada hidrostática del Patrón Nacional de Densidad [16] se encuentra ubicado en el Edificio de Laboratorios Especiales del CENAM donde las condiciones ambientales son estrictamente controladas ( $t = 20\text{ °C} \pm 0.1\text{ °C}$  y  $H.R. = 50\% \pm 2\%$ ). El sistema de medición actual es el que se presenta en la fig. 8, el cual fue diseñado y construido en el CENAM.

Dentro de las principales actividades de este laboratorio esta la Certificación de Materiales de Referencia en densidad, los cuales pueden ser certificados con una incertidumbre estándar relativa de hasta  $5 \times 10^{-6}$ . Actualmente se tienen caracterizados dos MRC, el agua con una densidad nominal de  $998\text{ kg m}^{-3}$  a  $20\text{ °C}$  y la Polialfaolefina de  $798\text{ kg m}^{-3}$  a  $20\text{ °C}$ , se tiene programado para febrero del 2015 contar con otros dos MRC, uno con un valor nominal en densidad de  $1600\text{ kg m}^{-3}$  con una incertidumbre estándar de  $2 \times 10^{-5}\text{ kg m}^{-3}$  y otro de  $1\text{ 100 kg m}^{-3}$  con una incertidumbre estándar de  $2 \times 10^{-4}$ , todos ellos cuyo uso principal es la calibración de densímetros de tipo oscilatorio.



Fig. 8 Sistema de Pesada hidrostática para la determinación de densidad de líquidos

Algunos trabajos importantes que se han desarrollado en la dirección de Masa y Densidad del CENAM para dar trazabilidad a las mediciones en Densidad, entre otros, son:

- Alineación de la marca de la escala de medición en la calibración de un densímetro inmersión utilizando procesamiento de imágenes [17]
- Desarrollo de un sistema para medir la compresibilidad de fluidos [18]
- Medición de Tensión superficial [19]
- Investigación y desarrollo en sistemas de medición de densidad por suspensión magnética [20]

## 6. CONCLUSIONES

Como parte de la misión del CENAM, es importante mantener una excelencia en el desarrollo tecnológico y metrológico a nivel nacional e internacional y, dentro de la dirección de Masa y Densidad se ha trabajado de manera constante para consolidar la trazabilidad de las mediciones de la magnitud de densidad, participando de manera activa en comparaciones internacionales, evaluaciones por pares, realizando desarrollo tecnológico, publicando artículos tanto en congresos como en revistas técnicas además de apoyar periódicamente a las actividades propias del Sistema Nacional de Calibración.

## REFERENCIAS

- [1] Chappuis, P., Dilation de l'eau, Trav. Mem. Bur. Int. Poids Mes., 13, D3-D40, 1907.
- [2] Wagenbreth, H. and Blanke, W., der Dichte des Wassers im Internationalen Einheitensystem und im der Internationalen Praktischen Temperaturkala von 1968, PTB Mitt., 81, 412, 1971.
- [3] Kell, G.S., Effects of isotopic composition, temperature, pressure and dissolved gases on the density of liquid water, J. Phys. Chem, Ref. Data, 6, 1109, 1977.
- [4] Patterson, J.B. and Morris, E.C., Measurement of absolute Water Density, 1 °C to 40 °C, Metrologia, 28, 33, 1991.
- [5] Watanabe, H., Thermal dilation of Water between 0 °C and 44 °C, Metrologia, 28, 33, 1991.
- [6] Takenaka, M. and Masui, R., Measurement of the thermal expansion of pure water in the temperature range 0 °C to 85 °C, Metrologia, 27, 165, 1990.
- [7] M. Tanaka, G. Girard, R. Davis, A. Peuto and N. Bignell, Recommended table for the density of water between 0 °C and 40 °C based on recent experimental reports, Metrologia, Vol. 38, 2001, 301-309.
- [8] Peuto Anna, Davis S. Richard, Comparison of Solid Density Standards Between IMGIC and NBS, Journal of Research of the National Bureau of Standards, Vol 90, Number 3, May-June 1985, 217-227
- [9] Fujii Kenichi, Present state of the solid and liquid density standards, Metrologia, 41, 2004. S1-S15
- [10] Davis R.S., Report of Density Intercomparisons undertaken by the working group on density of the CCM, Metrologia 27, 1990, 139-144
- [11] Kozdon' Andrzej F, Differential temperature-of-flotation method (DTFM) for ultra-precise water density comparisons, Metrologia 42, 2005, 308-322
- [12] Becerra L, Pezet S. Félix, Publicación técnica: Determinación de la Densidad de Sólidos y Líquidos, Publicación CNM-MMM-PT-002, Centro Nacional de Metrología, 1998
- [13] Kenichi Fujii, Horst Bettin, Anna Peuto, Kyung-Ho Chang, Philippe Richard, Claude Jacques, Carmen Matilla Vicente, and Luis Omar Becerra, CCM.D-K1: Final Report 2006 Comparison of density measurements of silicon sphere.
- [14] Horst Bettin, Claude Jacques, Zoltán Zelenka, Ken-ichi Fujii, Naoki Kuramoto, Kyung-Ho Chang, Luis Omar Becerra, Natalia Domostroeveva, CCM.D-K2: Final Report 2008 Comparison of liquid density standards.
- [15] Fujii Kenichi, WGM Report for CCM Meeting 2013, February 2013
- [16] Tovar Luis, Ramos Daniel, Becerra Luis, Díaz Julio, Automatización del Sistema de Pesada Hidrostática para la medición de densidad de líquidos, Simposio Metrología 2010, México
- [17] Peña Luis M et al, Alignment of the Measurement Scale Mark during Immersion Hydrometer Calibration Using an Image Processing System, Sensors 2013, num 13, 14367-14397
- [18] Medina Ricardo et al, Desarrollo de un Sistema para medir el coeficiente de compresibilidad de líquidos, Simposio de Metrología 2012, México
- [19] Díaz Julio, Becerra Luis, Centeno Luz, Comparison of two different methods to measure the surface tension of a sample of

pentadecane, NCLSi Workshop and Simposio, 2009, Texas, EE UU.

- [20] Centeno Luz, Castillo Eduardo, Becerra Luis, Rochin Alberto, Desarrollo de un sistema de suspensión magnética para la determinación de densidad de líquidos, Ingeniería e Investigación vol. 33, 2013, 46-51
- [21] The International Association for the Properties of Water and Steam Release on the IAPWS Formulation 1995 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific Use, Fredericia, Denmark, September 1996.

## RESEÑA DEL DESARROLLO DE LA METROLOGÍA DE MASA EN CENAM

Luz María Centeno, Luis Omar Becerra, Luis Manuel Peña  
 Centro Nacional de Metrología, Dirección de Masa y Densidad  
 Carretera a los Cués km 4.5, Mpio. El Marqués, Querétaro  
 (442) 211 05 00, [lceneno@cenam.mx](mailto:lceneno@cenam.mx), [lbecerra@cenam.mx](mailto:lbecerra@cenam.mx)

### Resumen:

Desde su establecimiento en 1994, el Centro Nacional de Metrología (CENAM), a través de la Dirección de Masa y Densidad, conserva y mantiene el patrón nacional de masa, prototipo N° 21, con el cual se ha podido establecer la escala nacional en esta magnitud con trazabilidad hacia la todavía actual definición de la unidad de masa. En este artículo se hace una breve reseña histórica del patrón nacional de masa continuando con el trabajo desarrollado por el CENAM desde sus inicios hasta el día de hoy para brindar el soporte metroológico necesario para que en el país se realicen mediciones confiables y trazables en masa, magnitud fundamental involucrada en numerosos sectores de nuestra sociedad, concluyendo con los avances tecnológicos y de investigación realizadas a nivel mundial para la futura definición de la unidad de masa.

### 1. INTRODUCCIÓN

La definición actual de la unidad de masa, el kilogramo, proviene de la propuesta de la Academia de Ciencias de Francia aprobada por la Asamblea Nacional y a encargo del rey Luis XVI a un grupo de miembros de la misma Academia de Ciencias (entre otros Legendré, Lavoisier, Coulomb, Borda, Berthollet, Lagrange, Delambre, Lefèvre-Gineau, Mechain), la formación de un “sistema métrico decimal” que posteriormente se convertiría en el Sistema Internacional de Unidades SI. La idea original de los comisionados del rey fue crear una unidad de masa que pudiera ser conocida como la “grave”. Por definición ésta sería la masa de un litro de agua en su punto de congelación (esencialmente lo que ahora es un kilogramo). La definición fue materializada en un artefacto como patrón de masa.[1]

Después de la Revolución Francesa, el entonces nuevo gobierno Republicano retomó la idea del sistema métrico pero realizó cambios significativos, por ejemplo, como muchas mediciones de aquella época involucraban mediciones de masa mucho más pequeñas que el actual kilogramo, ellos decidieron que la unidad de masa debía ser la “gramme” (gramo) una milésima parte de la “grave”.

De cualquier manera, como el patrón de un gramo fue difícil de utilizar así como de establecer, decidieron que la nueva definición debía materializarse como un artefacto de un kilogramo que fue depositado en los archivos de Francia.

Este artefacto se convirtió en el “kilogramo de los archivos”. En 1875 la unidad de masa fue redefinida

como el “kilogramo”, materializado como un nuevo artefacto cuya masa fuese esencialmente igual a la masa del “kilogramo de los archivos”, este kilogramo estaba identificado como *KIII* [6], y fue fabricado por Johnson-Matthey con una primer aleación de platino-iridio [6].



**Fig. 1.** Medallón del estuche que contiene el kilogramo original del sistema métrico francés, el “kilogramo de los archivos”.

La definición actual de la unidad de masa fue establecida en la 3ª Conferencia General de Pesas y Medidas (CGPM) en 1901: “El kilogramo es la unidad de masa; es igual a la masa del prototipo internacional del kilogramo” [1].

La unidad de masa, el kilogramo prototipo internacional  $\mathcal{K}$  está conservado en la Oficina Internacional de Pesas y Medidas (BIPM), es un cilindro de aprox. 39 mm de diámetro por aproximadamente 39 mm de altura fabricado de una

aleación para la cual la fracción de masa de platino es 90% y la fracción de masa de iridio es 10%, ver Fig. 2. De un segundo lote de platino iridio se fabricaron y midieron cuarenta copias entre 1878 y 1889. El prototipo internacional  $\mathcal{K}$  y seis copias fueron depositadas en el BIPM; el resto de las copias fueron distribuidas, algunas como prototipos nacionales; a México se le asignó el n° 21.

El principal inconveniente de que continúe definido como un artefacto es la deriva del propio prototipo, aunque por definición tenga un error igual a cero. Como parte fundamental del mantenimiento de este patrón se han realizado diversos estudios de todo lo que lo puede afectar: la contaminación de la superficie, limpieza del propio patrón y patrones de verificación, propiedades magnéticas, la densidad del aire al momento de realizar alguna medición, los mejores métodos de medición, cálculo de incertidumbre, métodos estadísticos para evaluar la deriva, etc., sólo por mencionar algunos.



**Fig. 2** Prototipo Internacional del kilogramo

Las masas de los patrones secundarios de 1 kg de la misma aleación o de acero inoxidable son comparadas contra la masa del prototipo mediante el uso de una balanza con una incertidumbre relativa del orden de  $1 \times 10^{-9}$ . [2]

Debido a que la masa del prototipo internacional  $\mathcal{K}$  se incrementa por aproximadamente 1 parte en  $10^9$

[2] por año debido a la inevitable acumulación de contaminantes en su superficie, el CIPM declara que para la realización práctica del kilogramo la masa de referencia del prototipo internacional  $\mathcal{K}$  es aquella después de haber sido aplicado un procedimiento específico de limpieza y lavado.

La masa de referencia definida es utilizada para calibrar los patrones nacionales fabricados en la aleación de platino iridio.

Para el caso de la calibración de patrones de masa fabricados en acero inoxidable, la incertidumbre es del orden de  $1 \times 10^{-8}$  debido a la contribución de incertidumbre del empuje del aire.

## 2. Patrón Nacional de Masa en México

México se adhirió al Tratado del Metro en 1890, para 1891 se realizaron los trámites correspondientes para adquirir un prototipo kilogramo y por suerte tocó el número 21, éste fue declarado por el gobierno de Porfirio Díaz como el Prototipo Nacional de Masa. [3]

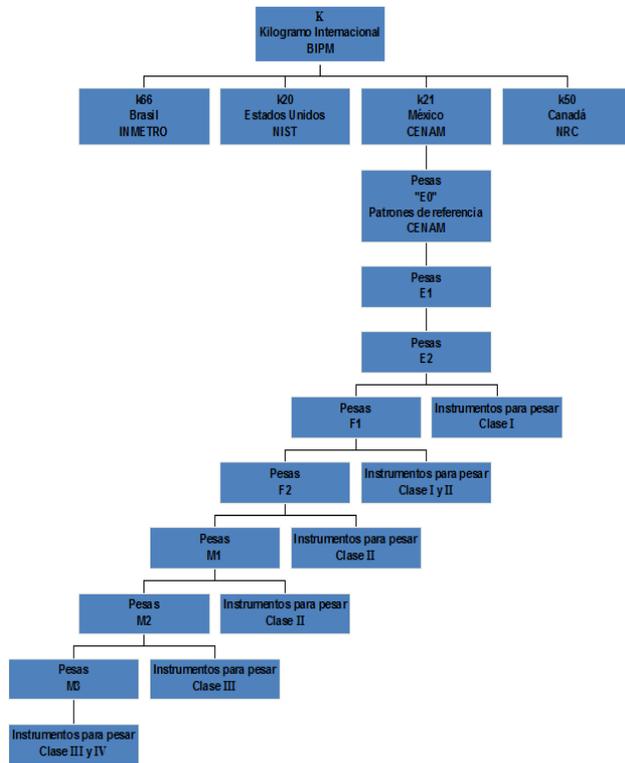
El entonces declarado prototipo nacional de masa fue resguardado en el Departamento de Pesas y Medidas desde 1892. Este Departamento fue después convertido en la Secretaría de Comercio y Fomento Industrial, el cual se derrumbó en el terremoto de 1985 quedando entre los escombros la caja fuerte donde estaban los prototipos de masa **k21** y longitud **m25**, que al ser rescatados fueron depositados en el edificio de la Dirección General de Normas.

En 1994, el gobierno federal formaliza el Sistema Nacional de Calibración, estableciendo la creación del Centro Nacional de Metrología, donde estarían resguardados gran parte de los patrones nacionales. El Prototipo de masa k21 fue declarado como patrón nacional de México en el Diario Oficial de la Federación el 18 de agosto de 1997. [3]

La primera verificación de los prototipos de platino iridio fue realizada de 1899 a 1911; la segunda verificación inició en 1939 pero fue interrumpida por la Segunda Guerra Mundial y fue reanudada en 1946 para concluir en 1953. La tercera y última verificación de los prototipos de platino iridio inició en 1988 y finalizó en 1992.

El Centro Nacional de Metrología, dentro de sus responsabilidades está el mantenimiento y la

conservación de los patrones nacionales de medición, y derivado de esta obligación, el alcanzar los mejores valores posibles en los patrones de referencia nacionales soportando la trazabilidad en las mediciones. La calibración de los patrones de acero inoxidable utilizando como patrón el k21 se realizó en 1996, generando la cadena de trazabilidad directa a nuestro patrón nacional de masa. Un esquema de trazabilidad en metrología de masa se muestra en la fig. 3



**Fig. 3** Esquema de Trazabilidad de la magnitud de masa

### 3. Sistema de Medición

En el laboratorio del Patrón Nacional de Masa la calibración de los patrones fabricados en acero inoxidable utilizando como patrón, el prototipo k21, es una de las actividades que mayor dificultad representa debido a los niveles de incertidumbre que se deben alcanzar. En la primera calibración de los patrones de acero inoxidable con el prototipo No. 21, se alcanzaron valores de incertidumbre estándar de entre 12 y 14 microgramos. [4]. La primer transferencia se realizó en una balanza modelo HK1000MC con una resolución de 1 µg. Fig. 4



**Fig. 4.** 1er. Sistema de medición para el laboratorio del Patrón Nacional de Masa

El modelo de medición es por comparación directa (pesa desconocida vs. k21), y de manera general se puede describir como:

$$m_X = m_p - \rho_a [V_p(1 + \alpha_p(t - t_0))] - V_X(1 + \alpha_X(t - t_0)) + \Delta m S_b + C_g \quad (1)$$

donde:

$$C_g = \frac{m_p}{g} \frac{\partial g}{\partial h} \Delta h \quad (2)$$

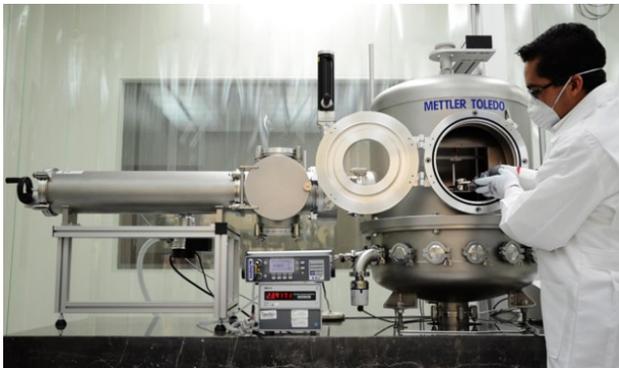
- y,  $m_X, m_p$  Valores de masa de la pesa desconocida y k21
- $\rho_a$  Densidad del aire
- $V_p, V_X$  Volúmenes tanto del k21 como de la pesa desconocida, fabricados en platino-iridio y acero inoxidable respectivamente, a una temperatura de referencia de 20°C
- $\alpha_X, \alpha_p$  Coeficiente de expansión volumétrico del platino-iridio y de acero inoxidable
- $t, t_0$  Temperatura de medición y de referencia
- $\Delta m$  Diferencia aparente en masa entre el k21 y la pesa desconocida
- $S_b$  Inversa de la sensibilidad de la balanza
- $g$  Aceleración de la gravedad local al nivel del centro de gravedad del k21

$\frac{\partial g}{\partial h}$  Valor del gradiente de gravedad del laboratorio

$\Delta h$  Diferencia de alturas entre centros de gravedad del k21 y la pesa desconocida

Una de las mayores contribuciones a la incertidumbre en este tipo de calibraciones es la debida a la desviación estándar de la balanza y, la cual es dependiente de variaciones del medio ambiente, como cambios en la temperatura, en la presión atmosférica, en la humedad relativa, en la densidad del aire, entre otros. Por tal razón se ha buscado mejorar tanto la balanza como las condiciones ambientales del laboratorio.

Actualmente se cuenta con un sistema de medición con tecnología de punta (fig. 5) que es una balanza con resolución de 0.1  $\mu$ g, lo que implica una resolución diez veces mejor que las anteriores balanzas comparadoras utilizadas, además que cuenta con la posibilidad de realizar las mediciones en vacío, lo que elimina la influencia del empuje del aire sobre las pesas. Las condiciones ambientales en este laboratorio son de: 20°C  $\pm$  0.1°C y 50%  $\pm$  5%, ambas variaciones en 3h.



**Fig. 5** Sistema de medición actual del laboratorio del patrón nacional de masa, balanza M-One

Así también, para preservar, verificar y realizar el mantenimiento del k21, se adquirieron otros dos prototipos de platino Iridio, el k90 (en 2005) y el k96 (en 2011). Fig. 6. Con estos tres patrones fabricados en platino iridio, es posible controlar de mejor manera el valor de referencia en masa en el país, ya que la probabilidad de que los tres varíen en el mismo sentido es prácticamente nula.

**3.1. Capacidad de Medición**

Actualmente las capacidades de medición y calibración (CMCs) en masa del CENAM incluyen la

calibración de pesas de alta exactitud en un alcance de 1 mg hasta 1000 kg. También se ofrece la calibración de instrumentos para pesa. Estos servicios que se realizan en cinco laboratorios de la Dirección de Masa y Densidad (Tabla 1).

Laboratorio	Alcances
<b>Patrón Nacional de Masa</b>	1 kg
<b>Patrones de Referencia de Masa</b>	1 mg a 10 kg
<b>Pequeñas Masas Industriales</b>	1 mg a 50 kg
<b>Grandes Masas</b>	100 kg a 1000 kg
<b>Instrumentos para pesar</b>	hasta 60 kg

**Tabla 1.** Laboratorios del CENAM en la magnitud de masa.

En cuanto a calibración de pesas, a nivel de 1 kg se tiene la mejor capacidad de medición, calibrando patrones de acero inoxidable con una incertidumbre expandida de 30  $\mu$ g, obtenida por comparación el patrón nacional de masa. En las pesas de 1 mg a 50 kg, el CENAM tiene la capacidad de ofrecer incertidumbres de calibración mejores que para la clase de exactitud E<sub>1</sub> [3]

Eventualmente se realizan servicios de calibración de instrumentos para pesar sin embargo, este tipo de servicios no se ofrece regularmente debido a que en México existen una gran cantidad de laboratorios de calibración acreditados para tal efecto.



**Fig. 6** Patrones de Platino Iridio, k90, k21 y k96, mantenidos en la Dirección de Masa y Densidad del CENAM.

El CENAM cuenta con CMCs en masa publicados en la base de datos del BIPM (Apéndice C del Arreglo de Reconocimiento Mutuo del Comité Internacional de Pesas y Medidas).

### 3.2. Comparaciones

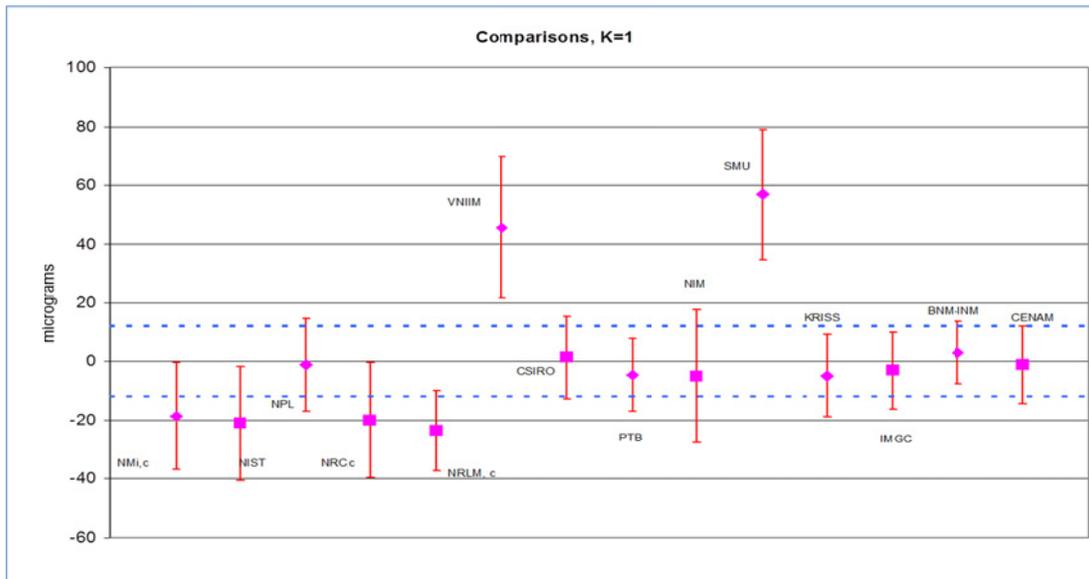
Como requisito para mantener las CMCs en la base de datos del BIPM (Apéndice C del CIPM MRA), se ha participado en varias comparaciones clave organizadas por el Comité Consultivo de Masa del CIPM, además de las comparaciones clave y suplementarias del Sistema Interamericano de Metrología (SIM).

Dentro de las comparaciones del CCM se encuentran:

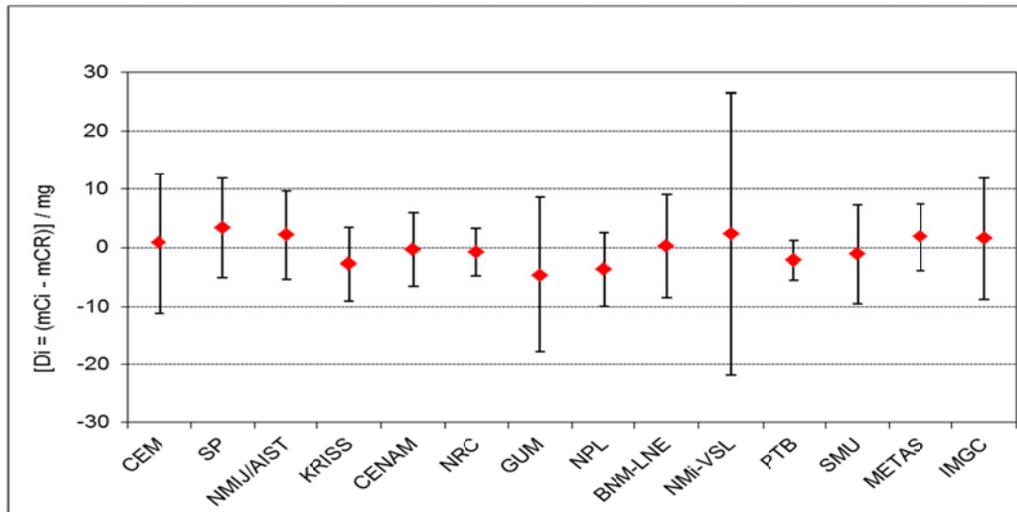
- **CCM.M-K1** Mediciones de masa en 1 kg, el informe final se encuentra disponible.
- **CCM.M-K2** Medición de masa en los siguientes valores nominales: 100 mg, 2 g, 20 g, 500 g y 10 kg. El informe final se encuentra disponible.
- **CCM.M-K3** Medición de masa en 50 kg; el informe final se encuentra disponible

- **CCM.M-K4**, Medición de masa en 1 kg; el informe se encuentra en elaboración.
- **CCM.M-K5** Mediciones en masa de un set de pesas con valores nominales de 200 mg, 1 g, 50 g, 200 g y 2 kg; el informe final se encuentra disponible
- **CCM.M-K6** Mediciones de masa en pesas de 50 kg.
- **CCM.M-K7**, referente a la calibración de un set de pesas con valor nominal de 500 mg, 5 g, 10 g, 100 g y 5 kg

El estatus de las comparaciones, así como los reportes finales pueden ser consultados en la base de datos del BIPM, (apéndice B del MRA del CIPM, <http://kcdb.bipm.org>). Algunos resultados relevantes se muestran en las figuras 7 y 8.



**Fig.7** Resultados de la comparación CCM.M-K1



**Fig. 8** Resultados de la comparación CCM.M-K3 en 50 kg

**4. TRABAJOS ACTUALES, REDEFINICIÓN DEL KILOGRAMO**

Como se mencionó anteriormente, al ser la unidad del kilogramo la única materializada en un artefacto, presenta entre muchos otros inconvenientes la deriva tanto por contaminación como por desgaste, la referencia para la unidad de la masa en el Sistema Internacional de Unidades no es fija como actualmente es el caso para otras unidades del SI, (puede tener una variación en masa de hasta 50 µg en un siglo) [1].

El hecho de definir las unidades del SI en función de constantes físicas o de constantes de la naturaleza disminuye la deriva del valor de referencia y la incertidumbre asociada a esta deriva por lo que es la intención que la unidad del kilogramo quede definida en función de estas.

Entre los principales trabajos que han arrojado buenos resultados están los de La Balanza de Watt y el Número de Avogadro.

**4.1 Balanza de Watt**

En este proyecto el kilogramo quedaría definido en términos de la Constante de Planck, y las posibles definiciones son [5]:

- a) El kilogramo es la masa de un cuerpo en reposo tal que el valor de la constante de Planck  $h$  es exactamente igual a  $6,626\ 069\ 311 \times 10^{-34}$  joule segundo.

- b) El kilogramo es la masa de un cuerpo en reposo cuya energía equivalente corresponde exactamente a la frecuencia de  $[(299\ 792\ 458)^2 / 6\ 626\ 069\ 311] \times 10^{43}$  hertz.
- c) El kilogramo es la masa de un cuerpo cuya longitud de onda Broglie es exactamente  $6,626\ 069\ 311 \times 10^{-34}$  m cuando este se mueve a una velocidad de exactamente un metro por segundo.

El experimento que se realiza en la balanza de Watt consiste en comparar la potencia eléctrica con la potencia mecánica (Eichenberger, Jeckelmann & Richard, 2003).

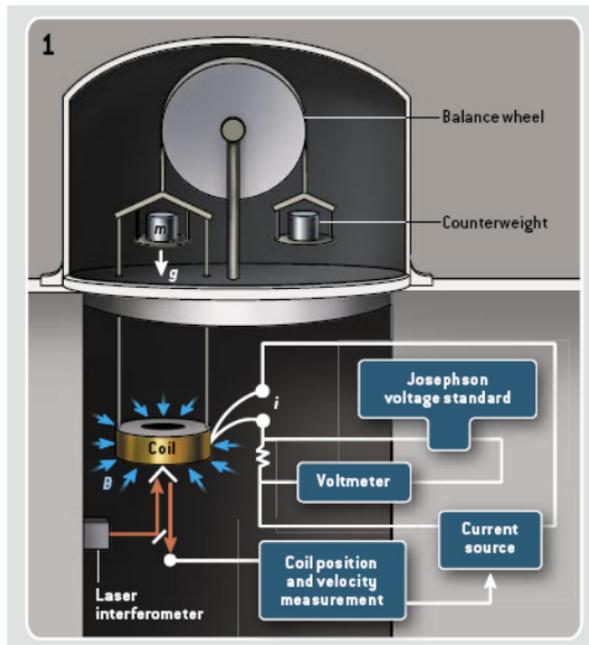


Imagen: Scientific American

**Fig.9** Esquema de Balanza de Watt

Algunos de los países que están trabajando en esta tecnología son: NIST (USA), NRC (Canadá), BNM/LNE (Francia), Metas (Suiza), BIPM (Internacional)

**4.2 Número de Avogadro**

Consiste en fijar el número de átomos de silicio en una esfera de redondez casi perfecta y volumen conocido, el kilogramo quedaría en términos del número de Avogadro. Las posibles definiciones son [5]:

d) El kilogramo es la masa de un cuerpo en reposo tal que el valor de la constante de Avogadro  $N_A$  es exactamente igual a  $6,022\ 141\ 527 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1}$

e) El kilogramo es la masa de exactamente  $5,018\ 451\ 272\ 5 \times 10^{25}$  de átomos libres de carbono 12 en reposo y en su estado base.

f) El kilogramo es la masa de exactamente  $(6,022\ 141\ 527 \times 10^{23} / 0,012)$  átomos libres de carbono 12 en reposo y en su estado base.

Los países que trabajan de manera coordinada en este proyecto son: BIPM, INRIM (Italia), IRMM Bélgica), NIST (USA), NMIA (Australia), NMIJ/AIST (Japón), NPL (UK), PTB (Alemania).



**Fig. 10** Esfera de Silicio, redondez de aproximadamente  $1,2\ \mu\text{m}$

**5. FUTURO DE LA TRAZABILIDAD EN MASA**

Una vez que se realice el cambio en la definición del kilogramo, los patrones de Pt-Ir pertenecientes a los diferentes países (Patrones Nacionales), podrán ser El CENAM al igual que el resto de los Institutos Nacionales de Metrología, en lo que se refiere a diseminar la unidad de masa, continuará con la utilización de dichos prototipos de platino iridio (k21, k90 y k96 para el caso de México), que se ha demostrado que son los patrones que menor deriva presentan en relación a otros materiales, por ejemplo acero inoxidable, como primer eslabón en la cadena de trazabilidad de las mediciones de masa del país.

**6. CONCLUSIONES**

Como parte de la misión del CENAM, es importante mantener una excelencia en el desarrollo tecnológico y metrológico a nivel nacional e internacional y, dentro de la Dirección de Masa y Densidad se ha trabajado de manera constante para consolidar la trazabilidad de las mediciones de la magnitud de masa, participando de manera activa en comparaciones internacionales, evaluaciones por pares, realizando desarrollo tecnológico, publicando artículos tanto en congresos como en revistas técnicas además de apoyar periódicamente a las actividades propias del Sistema Nacional de Calibración.

**REFERENCIAS**

- [1] L.O. Becerra, I. Hernández, Sobre la redefinición del Kilogramo, Ingeniería 19 (2), San José, Costa Rica.
- [2] E. Prieto, El Sistema Internacional de Unidades (SI) y su próxima revisión, E-medida Revista Española de Metrología, Junio 2014
- [3] F. Pezet Sandoval, Los Prototipos Nacionales del Sistema Métrico Decimal, Abril 2009
- [4] L.O. Becerra, J. Nava, Mediciones en la cámara sellada del patrón nacional de masa, Simposio de Metrología 2004
- [5] F. García, Redefinición del Kilogramo, Día Internacional de la Metrología, Santiago de Chile 2012
- [6] Richard Davis, The SI unit of mass, Metrologia 40 (2003) 299-305.
- [7] OIML R111-1 Weights of classes E<sub>1</sub>, E<sub>2</sub>, F<sub>1</sub>, F<sub>2</sub>, M<sub>1</sub>, M<sub>1-2</sub>, M<sub>2</sub>, M<sub>2-3</sub> and M<sub>3</sub>. Part 1: Metrological and technical requirements. Edition 2004.

# COMPARACIÓN DE TAMAÑO Y DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE NANOPARTÍCULAS POR MICROSCOPIA DE TRANSMISIÓN DE ELECTRONES (MTE)

Hilda E. Esparza Ponce<sup>1</sup>, Rubén J. Lazos Martínez<sup>2</sup>, Carlos E. Ornelas Gutiérrez<sup>1</sup> y Norma González Rojano<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Centro de Investigación en Materiales Avanzados. Miguel de Cervantes 120, Chihuahua, Chih., MEXICO 31109 Tel. + 52 614 4391103. Correos electrónicos: [hilda.esparza@cimav.edu.mx](mailto:hilda.esparza@cimav.edu.mx), [carlos.ornelas@cimav.edu.mx](mailto:carlos.ornelas@cimav.edu.mx)

<sup>2</sup> Centro Nacional de Metrología. km 4.5 Carr. A Los Cués. El Marqués, Qro., MEXICO 76241 Tel. + 52 442 2110575. Correos electrónicos: [rlazos@cenam.mx](mailto:rlazos@cenam.mx), [ngonzalez@cenam.mx](mailto:ngonzalez@cenam.mx)

**Resumen:** El tamaño de las partículas en la nanoescala y su distribución son características que han adquirido importancia con el surgimiento de las nanotecnologías. La determinación de estos parámetros aún no alcanza la uniformidad requerida para su utilización confiable, como se ha demostrado en varias ocasiones. Con la intención de establecer una técnica de medición uniforme, algunos organismos internacionales han organizado una comparación entre laboratorios sobre los parámetros mencionados medidos por microscopía de transmisión de electrones. Este trabajo da cuenta de los resultados obtenidos en México al medir muestras previamente preparadas de nanopartículas de oro, explica el proceso correspondiente y los compara con los obtenidos en comparaciones similares.

Palabras clave: Nanotecnología, nanopartícula, microscopía de transmisión de electrones.

## 1. INTRODUCCIÓN

La nanotecnología, es una tecnología emergente que está teniendo un auge acelerado a nivel mundial debido al impacto económico de sus productos: su valor se ha centuplicado en una década. Su impacto es creciente y sostenido en la sociedad que se refleja tanto en la aparición de productos novedosos como por las posibles consecuencias en la salud humana y el ambiente. En México más de 60 instituciones académicas están realizando investigación y desarrollo tecnológico en esta disciplina y más de 100 industrias en México ya han lanzado al mercado productos con base nanotecnológica. Como toda nueva tecnología, ésta requiere de normas, regulaciones, laboratorios de ensayo y calibración calificados soportados en una infraestructura de mediciones sólida, confiable y uniforme que propicie el comercio internacional con equidad y evite las repercusiones adversas a los consumidores, la salud y al medio ambiente. Dicha infraestructura debería contener patrones y métodos de medida equivalentes a los de otras economías, mecanismos eficaces y eficientes para la disseminación de estos patrones, esquemas de gestión y transferencia de conocimientos en la materia a las industrias, normalizadores, reguladores, laboratorios de

calibración y ensayos, a los consumidores y a la sociedad en general.

En el ámbito de las nanotecnologías, las nanopartículas son los objetos más simples entre los nano-objetos siendo es el tamaño su característica primordial, y mejor, la distribución de los tamaños de partículas en la muestra que las contiene; de hecho una nanopartícula está definida como un objeto con sus tres dimensiones en la nanoescala, el intervalo entre 1 nm y 100 nm aproximadamente. De hecho, las regulaciones iniciales sobre el tema apuntan a la protección de la salud de los operarios expuestos a atmósferas conteniendo nano-objetos no confinados en ambientes fabriles. Especialmente tienen la intención de especificar límites al contenido de nanopartículas en el ambiente atendiendo a su tamaño en la nanoescala. No obstante se encuentran en la actualidad dificultades para implementarlas sobre todo porque no se dispone aún de métodos confiables, validados, para determinar ese tamaño [1]. La comunidad internacional ha llevado a cabo varios ejercicios de comparación para tal efecto [2; 3] sin que hasta el momento se hayan encontrado resultados satisfactorios, sobre todo porque los resultados dependen de la técnica utilizada. Estas técnicas incluyen microscopía de transmisión de electrones

(MTE), microscopía de barrido con electrones, microscopía de fuerza atómica, difracción dinámica de luz y dispersión de rayos X a ángulos pequeños.

El Comité Técnico ISO/TC 229 *Nanotechnologies*, en conjunto con el *Working Party on Manufactured Nanomaterials* de la OCDE, en concordancia con el *Versailles Project on Advanced Materials and Standards (VAMAS)* y otras iniciativas internacionales, emprendieron la organización de una serie de comparaciones para el desarrollo de un protocolo para la medición del tamaño de partículas y su distribución mediante MTE considerando 5 casos de estudio. Los objetivos primarios de este protocolo son: a) obtener la forma, el tamaño y la distribución de tamaño de nano-objetos diversos; y, b) representar estas distribuciones utilizando modelos de referencia convencionales. México decidió participar en el caso A, que se refiere a la medición del tamaño de nanopartículas de oro, como un proyecto conjunto entre el Centro de Investigación en Materiales Avanzados y el Centro Nacional de Metrología, aprovechando la infraestructura y competencia del primero en microscopía, y la experiencia del segundo en comparaciones internacionales.

Los mensurandos de interés para la comparación incluyeron el tamaño de partícula y la distribución de su tamaño, cuantificados en términos del diámetro equivalente, el área, el diámetro de Feret y el factor de forma, con sus respectivas estimaciones de la amplitud de la distribución de densidad de probabilidad en cada caso.

### Objetivos de la comparación

Es de gran interés para las nanotecnologías determinar el tamaño y distribución de tamaño de nanopartículas, tanto para la manufactura de productos, como en cuanto a sus potenciales efectos en la salud y el ambiente, pero dichas determinaciones no siempre son rápidas, fáciles ni de costo accesible.

La microscopía de transmisión de electrones ha demostrado ser una excelente herramienta para caracterizar el tamaño, la distribución del tamaño y la morfología de las nanopartículas. Sin embargo, la ventaja ganada con la capacidad para “ver” estas nanopartículas demanda por un lado actividades adicionales como la preparación de la muestra, el establecimiento de los parámetros instrumentales, el análisis de imagen, entre otros. Esta ventaja tiene

su contraparte en el costo y lentitud de la determinación.

En este contexto, el Grupo de Estudio sobre distribución del tamaño de partícula por MTE del Grupo de Trabajo adjunto JWG2 del ISO/TC 229, definió como objetivos de esta comparación para el caso A – nanopartículas discretas esféricas, los siguientes.

- Controlar automáticamente la captura de la imagen y la utilización de las herramientas para el análisis de partícula.
- Confirmar la calidad de los datos con métodos estadísticos.
- Seleccionar métodos para determinar las distribuciones óptimas del tamaño de partícula.
- Normalizar el análisis estadístico y la estimación de la incertidumbre de medida.

Las nanopartículas discretas esféricas son consideradas como una de las morfologías menos complejas, por lo que se espera que los mensurandos a determinar para esta muestra tengan una reproducibilidad relativamente alta. La preparación de la muestra es una de las mayores contribuciones en la incertidumbre de medición, por lo que en esta primera aproximación el laboratorio coordinador preparó todas las muestras para la comparación [4].

## 2. PRINCIPIO DE OPERACIÓN DEL MTE

Un MTE sigue los principios de un microscopio óptico en sentido general. El MTE hace uso de un haz de electrones, en lugar de un haz de luz, que es acelerado para incidir en la muestra y formar una imagen detrás de ella. Quizá la característica más importante de un microscopio es su poder de resolución, su capacidad para distinguir entre dos objetos cercanos. Uno de los principales factores que la limitan es la difracción, fenómeno que ocurre debido a la naturaleza ondulatoria de los componentes del haz incidente, ya sea la luz o los electrones, y que consiste en que las ondas no siguen trayectorias rectas cuando pasan por el borde de un sólido, y por tanto las “sombras” de los sólidos no se distinguen con nitidez perfecta.

Los efectos de la difracción dependen de la longitud de onda del haz incidente, véase por ejemplo [5]. La longitud de onda de un electrón, dada por la ecuación de de Broglie, puede alcanzar hasta 0.04 nm cuando es acelerado por una diferencia de

potencial de 1 kV, cinco órdenes de magnitud más pequeña que la longitud de onda de la luz en el extremo inferior del espectro visible. Entre otros numerosos efectos relevantes de los cuales depende la resolución de un MTE, se encuentran la monocromaticidad del haz (que depende primariamente de la fuente de electrones), de las aberraciones por las lentes electromagnéticas de alineación y convergencia, de las características de la pantalla que recopila los electrones, etc.

### 3. MÉTODOS

#### 3.1 Selección y preparación de la muestra

El material utilizado como muestra para determinar la distribución de tamaño de partícula fue el material de referencia RM8012 del NIST, el cual contiene partículas de oro con un valor nominal de 30 nm [6]. El laboratorio que coordinó la comparación preparó la muestra depositando el material sobre rejillas de silicio funcionalizadas, colocando aproximadamente 0.8  $\mu$ L en la superficie de la rejilla, y dejándola secar posteriormente a temperatura ambiente.

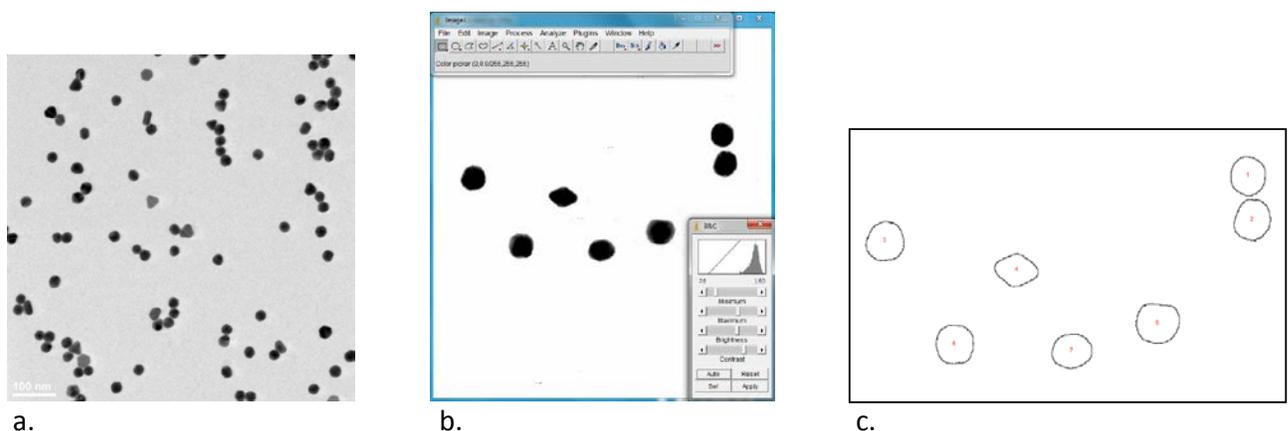
#### 3.2 Parámetros instrumentales

Para la observación del material, la rejilla fue colocada en un portamuestras de una sola inclinación e introducida en la pre-cámara del microscopio de transmisión de electrones. La rejilla fue introducida al MTE igualando las presiones de la pre-cámara y la cámara, y aplicando entonces una

tensión eléctrica de 200 kV. Las partículas fueron observadas en modo de transmisión y las imágenes se tomaron a 25 kX. La corriente del haz de electrones fue de 164  $\mu$ A, la excitación de la lente objetiva entre -129 y -225, el tamaño de la apertura objetiva No.2 de alto contraste fue de 60  $\mu$ m y el tiempo de exposición para la toma de imágenes de 0.8 segundos. Las imágenes tomadas se guardaron y respaldaron para su análisis mediante el software de análisis de imágenes *ImageJ* versión 1.48.

#### 3.3 Calibración

La calibración del MTE, como medio para que las mediciones realizadas con él fueran trazables a las unidades del SI correspondientes, no pudo llevarse a cabo por la falta de un patrón de medida validado. No obstante, pudo asegurarse su desempeño operacional utilizando un dispositivo fabricado con un semiconductor de silicio y germanio en capas múltiples, en el cual puede observarse la distancia entre planos de la red cristalina del silicio, cuyo valor declarado por el fabricante es de 0.313 560 136 nm con una incertidumbre de medida menor a 0.5 % de ese valor. Debe notarse que no se encuentran validaciones de estos valores, por lo que debe considerarse que en este trabajo el uso del símbolo "nm" en los resultados de medición no implica garantía de trazabilidad metroológica a la unidad SI de longitud.



**Figura 1.** a. Aspecto de una imagen sin procesar donde son notables algunos aglomerados de partículas que se descartarían durante su análisis. b. Conjunto de partículas en una imagen con ajuste de brillo y contraste. c. La imagen de las mismas partículas, numeradas, después del análisis con *ImageJ*.

### 3.4 Análisis de las imágenes.

Para el análisis de tamaño y distribución de tamaño de las partículas se utilizó una copia de cada imagen. Primero se estableció la relación entre el número de píxeles y la longitud de la barra de referencia proporcionada en la imagen a 25 kX. El brillo y el contraste se ajustaron procurando la mejor definición del contorno de las partículas mediante el sombreado de las mismas para proceder al análisis. La figura 1 muestra imágenes de las distintas etapas del proceso.

Se seleccionó entonces un área conteniendo las partículas más dispersas, y se descartaron las que aparecieron unidas, las que no se distinguían claramente del fondo, y aquellas cuyas áreas fueron menores a  $10 \text{ nm}^2$ . De esta manera se obtuvieron 23 imágenes conteniendo 712 partículas, que una vez depuradas bajo los criterios mencionados resultaron en 526 partículas medidas.

### 3.5 Análisis de los datos

#### Los mensurandos

Mediante el mismo software *ImageJ* se cuantificaron el área de las partículas, el diámetro de Feret y el diámetro mínimo de Feret. El diámetro de Feret,  $Feret$ , se entiende como la distancia entre dos tangentes paralelas en ambos lados de la imagen de una partícula. El diámetro mínimo de Feret,  $Feret_{min}$ , es el correspondiente cuando los lados opuestos son los más cercanos.

El tamaño de la partícula se asumió como el diámetro equivalente  $D$ , entendido como el diámetro de un círculo con la misma área  $A$  de la imagen

proyectada, esto es,  $D = \sqrt{\frac{4A}{\pi}}$ .

Adicionalmente se consideró como mensurando el factor de forma calculado como la razón del diámetro de Feret al diámetro mínimo de Feret a partir de las mismas imágenes.

Es muy importante señalar que en todos los casos el mensurando se entiende como el promedio obtenido de todas las imágenes disponibles, y no como el promedio obtenido de una sola.

#### Modelos de distribución

Para la distribución de las partículas se consideraron inicialmente los modelos normal y log-normal, en vista de experiencias anteriores, véase por ejemplo [2, 3], y sólo subrayaremos que esta distribución se obtiene con los logaritmos de los valores originales y este nuevo conjunto de valores sigue una distribución normal. Para los fines de este trabajo, los cálculos y resultados que utilizan directamente los datos originales se referirán como

en el “espacio de longitud”, y a los que tratan con valores transformados según su logaritmo se denominarán en el “espacio log”.

La primera aproximación para decidir el modelo apropiado consistió de una inspección de los histogramas de los datos en ambos espacios y la mejor aproximación de los parámetros de sus estadísticas descriptivas a los de una distribución normal, entre otros que el coeficiente de asimetría fuese lo más cercano a cero.

La selección formal del modelo se apoyó en el mejor ajuste a una normal considerando los resultados de regresiones lineales de los valores de las funciones de probabilidad de cada modelo, entendidas como el acumulado de las respectivas distribuciones de densidad de probabilidad. Para esta parte del proceso los datos experimentales se normalizaron en ubicación y escala a fin de comparar distribuciones con media cero y varianza unitaria, tanto en el espacio de longitud como en el espacio log. Ambos modelos fueron probados de esta forma para los mensurandos considerados, resultando que el mejor modelo es el log-normal, con excepción del factor de forma para el cual el histograma no sugiere una distribución normal ni log-normal.

#### Consistencia de los datos

Considerando que el tamaño de partícula es el valor promedio de las partículas no excluidas en una imagen, y con la finalidad de asegurar que los resultados de las distintas imágenes correspondan a muestras de una sola distribución, desde el punto de vista estadístico, se hicieron pruebas de hipótesis tomando como hipótesis nula “que todas las imágenes tengan el mismo promedio”. Para ello se utilizó el estadístico rango en la distribución de Student a un nivel de significancia de  $\alpha = 0.05$  [7]. En este contexto, la hipótesis se confirma cuando ninguna de las diferencias entre las medias de las imágenes excede el valor  $w = q_{1-\alpha}(t, \nu) * s / \sqrt{n}$ , expresión en la que  $q_{1-\alpha}(t, \nu)$  representa el percentil de la distribución de Student para  $t$  observaciones,  $\nu$  grados de libertad y nivel de significancia  $\alpha$ ,  $s$  la raíz cuadrada de la media de las varianzas de las imágenes, ponderada con el número de partículas en cada imagen, y  $n$  el número de imágenes consideradas.

Hubo casos en que la hipótesis no pudo ser confirmada con la totalidad de los datos originales, por lo que se identificaron y eliminaron las imágenes con valores atípicos, de hecho solamente una para

el área y el *Feret*, repitiéndose el proceso hasta obtener consistencia. No fue necesario eliminar imágenes para *D* ni para el factor de forma.

**Incertidumbre de las medidas**

Los modelos de medición utilizados fueron:

a. Para el área y el diámetro de Feret  $y = \bar{y} + e_{cal} + e_{res} + e_{threshold} + e_{rep}$ , donde *y* representa el área o el diámetro de Feret,  $\bar{y}$  es el mejor estimado,  $e_{cal}$  el error derivado de la calibración,  $e_{res}$  el error cometido por la resolución finita de las lecturas,  $e_{threshold}$  el error cometido por la falta de nitidez de las imágenes de las partículas, y  $e_{rep}$  el error por repetibilidad y reproducibilidad. Cabe mencionar que estos cuatro errores tienen media cero pero varianza distinta de cero, por lo cual no implican corrección numérica al mejor estimado pero contribuyen a la incertidumbre de las medidas.

b. Para el diámetro equivalente

$$D = \sqrt{\frac{4A}{\pi}} + e_{rep}$$

siendo  $e_{rep}$  el error por

repetibilidad y reproducibilidad con las mismas consideraciones previas para los errores.

c. Para el factor de forma  $ff = \frac{Feret}{Feret_{min}} + e_{rep}$ ,

siendo  $e_{rep}$  el error por repetibilidad y reproducibilidad con las mismas consideraciones previas para los errores.

La incertidumbre estándar combinada de las medidas se estimó de acuerdo a la denominada

GUM [8]. En cada caso la contribución a la incertidumbre de las medidas por repetibilidad y reproducibilidad, *r&R*, se estimó por la desviación estándar de las medias de las imágenes dividida entre la raíz cuadrada del número de imágenes no excluidas. Esta consideración es muy relevante pues si el mensurando se definiera en términos del promedio obtenido de una sola imagen, en lugar del promedio obtenido con las 23 imágenes, el valor de la incertidumbre se elevaría por un factor entre 4 y 5 aproximadamente.

Para la estimación de la incertidumbre del factor de forma se supuso que la incertidumbre de *Feret<sub>min</sub>* es la misma que la de *Feret*, en cuyo caso se consideró una correlación total entre los resultados de estas dos mediciones.

Dado que la contribución dominante, *r&R*, en cada caso es aproximadamente normal en el espacio correspondiente, salvo estrictamente para el factor de forma se puede suponer que las distribuciones de los mensurandos son aproximadamente normales, lo que soporta la validez de que un valor del factor de cobertura *k* = 2, estrictamente 2.06, corresponda a un nivel de confianza de 95 % aproximadamente. Las tablas 1 y 2 muestran las contribuciones a la incertidumbre de medida para el área y para el diámetro equivalente respectivamente.

**Tabla 1.** Contribuciones a la incertidumbre de medida del área. *Thresholding* se refiere a la falta de nitidez de las imágenes de las partículas.

contribución	variación	unidad *	cuantificación	distribución	incertidumbre estándar	unidad
<b>Calibración</b>						
patrón de medida	0.003	nm <sup>2</sup>	estimado	normal (2s)	0.0015	nm <sup>2</sup>
resolución en el proceso de calibración	0.15	nm <sup>2</sup>	estimado	uniforme	0.09	nm <sup>2</sup>
escala	0.15	nm <sup>2</sup>	estimado	uniforme	0.09	nm <sup>2</sup>
<i>Thresholding</i>	0.15	nm <sup>2</sup>	estimado	uniforme	0.09	nm <sup>2</sup>
Resolución	0.15	nm <sup>2</sup>	estimado	uniforme	0.09	nm <sup>2</sup>
r&R	3.361	nm <sup>2</sup>	estadística	normal (1s)	3.361	nm <sup>2</sup>
valor del patrón de medida	0.3135	nm	incertidumbre estándar combinada =		<b>3.37</b>	nm <sup>2</sup>
escala	2.56	pixel/nm	factor de cobertura =		<b>2.06</b>	
	0.39	nm/pixel				
	0.15	nm <sup>2</sup> /pixel	<b>incertidumbre expandida =</b>		<b>6.9</b>	nm <sup>2</sup>
					incertidumbre relativa =	1.2%

\*El símbolo "nm" utilizado en este trabajo no implica garantía de trazabilidad metrológica a la unidad SI de longitud.

**Tabla 2.** Contribuciones a la incertidumbre de medida del diámetro equivalente.

contribución	variación	unidad *	cuantificación	distribución	coeficiente de sensibilidad	unidad	incertidumbre estándar	unidad
Area	6.9	nm <sup>2</sup>	medidas de área	normal (2s)	0.0236	1/nm	0.163	nm
r&R	0.116	nm	estadística	normal (1s)	1	1	0.116	nm
incertidumbre estándar combinada =							<b>0.20</b>	nm
factor de cobertura =							<b>2.06</b>	
<b>incertidumbre expandida =</b>							<b>0.41</b>	nm
incertidumbre relativa =							1.5%	

\*El símbolo "nm" utilizado en este trabajo no implica garantía de trazabilidad metrológica a la unidad SI de longitud.

**Tabla 3.** Comparación entre los resultados utilizando los modelos normal y log-normal para el diámetro equivalente *D*, el diámetro de Feret, el área y el factor de forma.

	<i>D</i>	<i>Feret</i>	<i>A</i>	Factor de forma
media longitud	27.02 nm	29.54 nm	573.6 nm <sup>2</sup>	1.14
desv std longitud	2.09 nm	2.64 nm	89.8 nm <sup>2</sup>	0.089
media log	27.04 nm	29.55 nm	574.0 nm <sup>2</sup>	1.14
desv std log	2.08 nm	2.60 nm	88.6 nm <sup>2</sup>	0.081
residuos de la regresión, modelo normal	0.12	0.012	0.017	—
residuos de la regresión, modelo log normal	0.005	0.005	0.004	—
Distribución preferida	log	log	log	Normal, como primera aproximación
muestras excluidas	ninguna	una	una	ninguna

**Tabla 4.** Resultados de la medición para el diámetro equivalente *D*, el diámetro de Feret, el área y el factor de forma, obtenidos de 23 imágenes conteniendo 526 partículas en total.

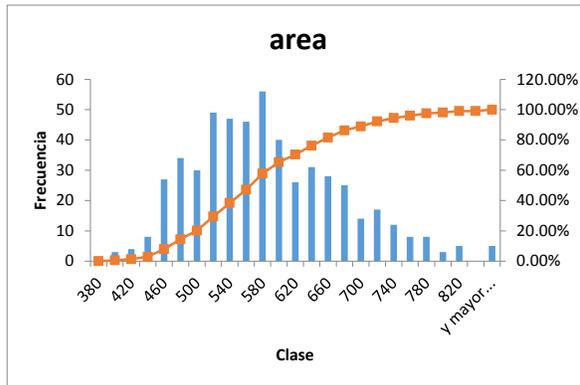
	<i>D</i>	<i>Feret</i>	<i>A</i>	Factor de forma
mejor estimado	27.04 nm	29.55 nm	574.0 nm <sup>2</sup>	1.14
incertidumbre expandida de medida *	0.41 nm	0.95 nm	6.9 nm <sup>2</sup>	0.008
desviación estándar de la distribución	2.1 nm	2.6 nm	91 nm <sup>2</sup>	0.089
incertidumbre relativa de medida	1.5 %	3.2 %	1.2 %	0.71 %

\* La incertidumbre expandida está expresada a un nivel de confianza de 95 % aproximadamente. El símbolo "nm" utilizado en este trabajo no implica garantía de trazabilidad metrológica a la unidad SI de longitud.

**Expresión de los resultados**

Los resultados se expresaron en el espacio de longitud como la transformación inversa del logaritmo de la media en el espacio log, salvo para el factor de forma. Las distribuciones se describen en términos de sus dos primeros momentos, por medio de la media y la desviación estándar obtenida por el promedio de las varianzas de cada imagen ponderada con el número de partículas en cada imagen.

Como se declaró, el uso del símbolo “nm” en los resultados de medición de este trabajo no implica garantía de trazabilidad metrológica a la unidad SI de longitud.



**Figura 2.** Histograma de las mediciones de área de 526 partículas contenidas en 23 imágenes. Los resultados de la estadística descriptiva de los mismos datos se muestran en el cuadro de la derecha.

**4 RESULTADOS**

En la Figura 1 se observan algunas imágenes tomadas a 25kX, que fueron procesadas como se mencionó en el apartado sobre análisis de las imágenes. La Figura 2 muestra el histograma y los resultados de la estadística descriptiva para el área, en donde es notable la asimetría de la distribución, cuantificada por el valor del coeficiente de asimetría de 0.62 obtenido en su estadística descriptiva. La tabla 3 muestra los resultados en el espacio de longitud y el espacio log, en donde destaca que las diferencias entre los resultados entre ambos modelos no son significativas. La tabla 4 muestra los resultados finales para los cuatro mensurandos bajo estudio.

area	
Media	576.900561
Error típico	3.98671937
Mediana	564.1935
Moda	557.556
Desviación estándar	91.4341723
Varianza de la muestra	8360.20787
Curtosis	0.1243722
Coefficiente de asimetría	0.61871844
Rango	496.216
Mínimo	384.674
Máximo	880.89
Suma	303449.695
Cuenta	526

**5. CONCLUSIONES**

La medición del tamaño y la distribución del tamaño de nanopartículas de oro discretas esferoidales se realizó por microscopía de transmisión de electrones, en una primera etapa partiendo de una muestra ya preparada en un sustrato con una superficie de cargas positivas para mejorar la dispersión y reducir el número de partículas que se tocan entre sí, eliminando la contribución a la incertidumbre de medición debida a la preparación.

El uso de una herramienta de análisis automatizado, como el *ImageJ*, del tamaño de partícula es esencial para obtener en tiempos razonables las distribuciones del tamaño de partícula por MTE. Los mensurandos medidos por este análisis fueron el tamaño de partícula y la distribución de su tamaño, cuantificados en términos del diámetro equivalente,

el área, el diámetro de Feret y el factor de forma de las nanopartículas de oro. El análisis estadístico de los datos probó que el modelo de distribución log-normal se ajusta mejor para los mensurandos considerados a excepción del factor de forma. La consistencia de los datos fue evaluada, sin embargo en el análisis se eliminaron valores atípicos resultantes de partículas aglomeradas. La precisión de las medidas fue el factor que más contribuyó a las respectivas incertidumbres de medida.

Las nanopartículas poseen propiedades químicas y físicas únicas que surgen de sus dimensiones en la nanoescala, lo que es de interés actual por sus potenciales aplicaciones industriales y sus implicaciones en la salud y el medio ambiente. Por lo que la medición confiable y con exactitud suficiente de tamaño y distribución de tamaño son parámetros de interés fundamental.

La MTE es uno de los primeros métodos utilizados para determinar los mensurandos antes mencionados, aun cuando presenta un alto costo y lentitud como inconvenientes. Sin embargo, dado que se presentan numerosos factores que influyen en las medidas del tamaño de las nanopartículas, es importante desarrollar protocolos validados, utilizando materiales de referencia que permitan lograr trazabilidad metrológicas a la unidad SI de longitud, y que detallen cómo y con qué certidumbre se determina el tamaño y la distribución del tamaño de la nanopartícula mediante esta técnica de medición.

### REFERENCIAS

- [1] Linsinger T., Roebben G., Gilliland D., Calzolari L., Rossi F., Gibson N., Klein C. *Requirements on measurements for the implementation of the European Commission definition of the term "nanomaterial"*. JRC Reference Report (2012).
- [2] Meli F., Klein T., Buhr E., Frase C. G., Gleber G., Krumery M., Duta A., Duta S., Korpelainen V., Bellotti R., Picotto G. B., Boyd R. D., and Cuenat A. *Meas. Sci. Technol.* 23. (2012) 125005
- [3] Rice S. B., Chan C., Brown S. C., Eschbach P., Han L., Ensor D. S., Stefaniak A. B., Bonevich J., Vadar A. E., Hight Walker A. R., Zheng J., Starnes C., Stromberg A., Ye J., and Grulke E. *A. Metrologia* 50 (2013) 663-678.
- [4] ISO/TC 229 *Nanotechnologies – Protocol for particle size distributions y transmission electron microscopy*. En preparación.
- [5] Hecht, E. & Zajac, A. *Óptica*. Massachusetts, E. U. A.: Addison-Wesley Iberoamericana (1974).
- [6] NIST National Institute of Standards and Technology. *Report of Investigation Reference Material 8012 Gold Nanoparticles, Nominal 30 nm Diameter* (2007).
- [7] Natrella M. G. *Experimental Statistics*. NIST Handbook 91, (1963), pp. 3-40.
- [8] NMX-CH-140-IMNC-2002. *Guía para la expresión de incertidumbre en mediciones*.

# PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CERÁMICOS LIBRES DE PLOMO

Froylán Martínez-Suárez, Marco A. Rivera-Gil, David. A. Fernández-Benavides, Juan Muñoz-Saldaña. CINVESTAV-Unidad Querétaro. Libramiento Norponiente No. 2000, Fracc. Real de Juriquilla, Querétaro, Qro (442) 2119900 ext.1559 [f.martinez@gro.cinvestav.mx](mailto:f.martinez@gro.cinvestav.mx), [mrivera@gro.cinvestav.mx](mailto:mrivera@gro.cinvestav.mx), [dafbenavides@gmail.com](mailto:dafbenavides@gmail.com), [jmunoz@gro.cinvestav.mx](mailto:jmunoz@gro.cinvestav.mx)

**Resumen:** Los materiales ferroeléctricos son, tecnológicamente, una clase importante de materiales debido a sus propiedades piezoeléctricas, ópticas y magnéticas. El sistema  $Pb(Zr_{1-x},Ti_x)O_3$ , es ampliamente conocido por sus extraordinarias propiedades piezoeléctricas, manteniendo un papel dominante en las aplicaciones tecnológicas. La situación ambiental y de salud con el plomo, ha abierto el desarrollo a materiales cerámicos libres de plomo, entre los que se encuentran los titanatos de bismuto, de sodio, de potasio y bario. En este trabajo se presentan los resultados de la fabricación de cerámicos libres de plomo del sistema BNT-BKT-BT de composición en la región morfotrópica. Se procesaron tres composiciones 0.825BNT-0.15BKT-0.025BT, 0.805BNT-0.17BKT-0.025BT y 0.775BNT-0.20BKT-0.025BT. El cerámico con 0.20BKT fue el que presentó la mayor densidad y polarización remanente.

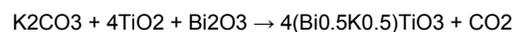
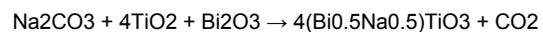
## 1. INTRODUCCIÓN

Los materiales ferroeléctricos son, tecnológicamente, una clase importante de materiales que presentan una gran variedad de fenómenos. Estos materiales tienen una polarización eléctrica permanente que puede ser revertida por la aplicación de un campo eléctrico [1]. El sistema  $Pb(Zr_{1-x},Ti_x)O_3$ , ampliamente conocido por sus extraordinarias propiedades piezoeléctricas, mantiene un papel dominante en las aplicaciones tecnológicas de la piezoelectricidad. No obstante, la alta volatilidad del plomo particularmente durante las etapas de calentamiento de los procesos de preparación cerámica ha generado una justificada preocupación por el deterioro del medio ambiente y el riesgo potencial para la salud [2]. La situación con el plomo, ha abierto el desarrollo a materiales cerámicos libres de plomo, entre los que se encuentra el titanato de bismuto sodio ( $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ -titanato de bismuto potasio ( $Bi_{0.5}K_{0.5}TiO_3$ -titanato de bario ( $BaTiO_3$ ), conocido como el sistema BNT-BKT-BT. Este sistema ha revelado buenas propiedades piezoeléctricas en composiciones dentro de la denominada región morfotrópica, aunque ha sido explorado en pocas ocasiones en la literatura [3]. La región morfotrópica es relevante, ya que las propiedades ferroeléctricas se incrementan sustancialmente. Anteriores contribuciones del grupo de cerámicos multifuncionales del CINVESTAV-Unidad Querétaro han enmarcado dicha región en el intervalo de concentración de BKT entre 12 a 24 %mol [4]. En este trabajo se presentan los resultados de la fabricación de cerámicos libres de plomo del

sistema BNT-BKT-BT de composición en la región morfotrópica, así como la caracterización de propiedades físicas durante su procesamiento mediante mecano-síntesis, calcinación y sinterización. El principal objetivo fue determinar el cerámico que presentara la mayor densidad y la mejor propiedad ferroeléctrica.

## 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Se consideraron tres composiciones del sistema BNT-BKT-BT: **BKT15)** 0.825BNT-0.15BKT-0.025BT, **BKT17)** 0.805BNT-0.17BKT-0.025BT y **BKT20)** 0.775BNT-0.20BKT-0.025BT. Las soluciones solidas de BNT-BKT-BT se prepararon en el molino planetario Retsch PM400, empleando las siguientes condiciones: relación masa de bolas/masa de muestra de 5:1, molienda en húmedo con metanol,  $250\text{ s}^{-1}$  por dos horas de tiempo. Se emplearon reactivos de pureza grado ACS, en las cantidades respectivas para producir 50 g de muestra, y considerando las siguientes reacciones para la formación del BNT y BKT respectivamente:



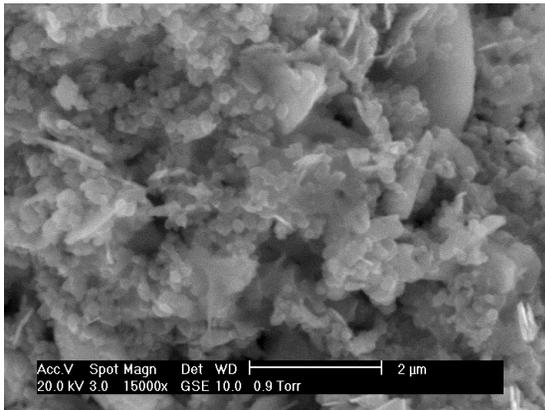
En el caso del BT, se adicionó como reactivo puro. Los polvos de la molienda se calcinaron a  $675\text{ }^\circ\text{C}$  durante 24 horas. La velocidad de calentamiento en el horno de convección FELISA fue de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{minuto}$ . Al terminar la calcinación, los polvos se remolieron por 2 horas a  $150\text{ s}^{-1}$ . Posteriormente los polvos se secaron a  $85\text{ }^\circ\text{C}$  en la parrilla de

calentamiento con agitación. Con los polvos calcinados, se prepararon pastillas de 2.54 cm (1") y 5.08 cm (2") de diámetro, agregando 12.5 g y 24 g de muestra, empleando 100 kg-f/cm<sup>2</sup> y 145 kg-f/cm<sup>2</sup> durante 10 minutos, respectivamente. Estas pastillas se sinterizaron a 1050 °C durante 5 horas en el horno de convección FELISA, dejándolas enfriar en el horno hasta temperatura ambiente.

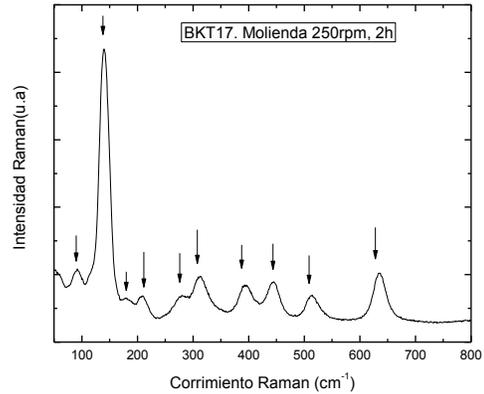
Las muestras obtenidas en las etapas de molienda de alta energía, calcinación y sinterización se caracterizaron con el microscopio electrónico JEOL JXA8530F, el difractómetro de rayos x RIGAKU DMAX 2100 y el espectrómetro  $\mu$ Raman Thermo Fisher DXR (láser de 532 nm). Se midió la densidad de las pastillas sinterizadas por el método de Arquímedes. La propiedad ferroeléctrica se evaluó mediante la medición de los lazos de histéresis de las muestras (curvas de voltaje vs polarización) en el medidor Radiant Precision LC.

### 3. RESULTADOS

La imagen del microscopio electrónico para la muestra BKT17 después de la molienda, se presenta en la figura 1. El espectro Raman, con láser de 532 cm<sup>-1</sup>, para la muestra BKT 17, obtenida después de la molienda se presenta en la figura 2. Se identifican señales Raman a los siguientes valores de corrimiento Raman: 92, 142, 181, 208, 280, 312, 394, 445, 513, 634 cm<sup>-1</sup>.

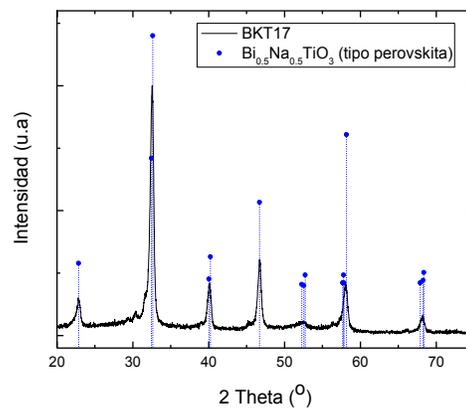


**Figura 1.** Imagen de microscopía electrónica de la muestra BKT17, obtenida con electrones secundarios. La muestra presenta un tamaño de partícula de  $0.18 \pm 0.04 \mu\text{m}$ .

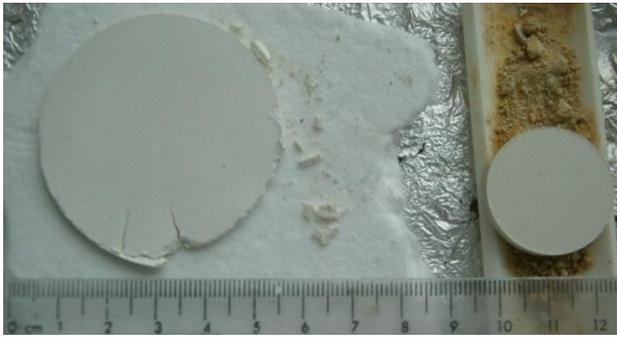


**Figura 2.** Espectro Raman de la muestra BKT17, molienda a 250 s-1 por 2 h.

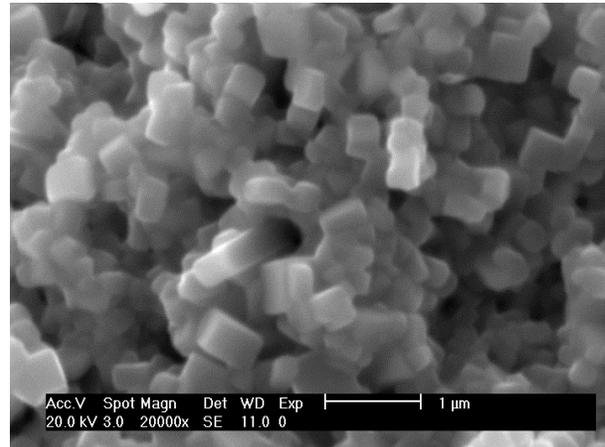
El difractograma de los polvos calcinados correspondientes a la muestra BKT17 se presenta en la figura 3 ( $2\theta$  de 20 a 80°). En el difractograma se observa un pico entre 39.5° y 40.5°, mientras que en la región de 46° a 47° se pueden indexar dos picos relativamente juntos a 46.48° y 46.54°. Las pastillas sinterizadas quedaron con las dimensiones, 2.68 +/- 0.01 cm de diámetro y 4 mm de espesor y de 5.17 +/- 0.02 cm de diámetro y 2.4 mm de espesor, ver figura 4. La contracción de las pastillas, considerando solamente el diámetro, fue de 25 y 40 % respectivamente.



**Figura 3.** Patrón de DRX de la muestra BKT17 en el intervalo 2 theta de 20° a 80°.

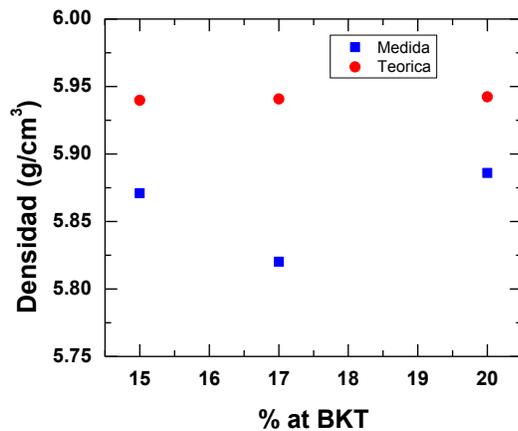


**Figura 4.** Imagen de las pastillas de la muestra BKT17, obtenidas después del sinterizado a 1050 °C por 5 h.

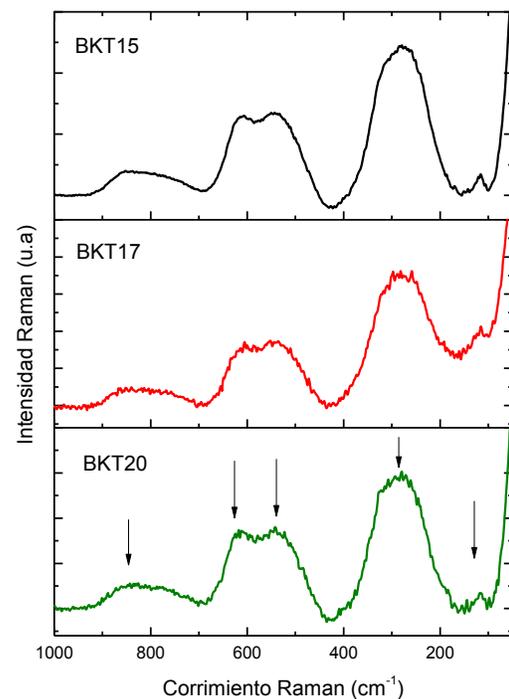


**Figura 6.** Imagen de electrones secundarios de la muestra BKT20 sinterizada.

En la figura 5 se puede observar el valor de la densidad en función de la concentración de BKT. La morfología de los granos obtenidos para las muestra BKT20, se puede visualizar en la figura 6. El tamaño de grano para la muestra BKT15 fue de  $0.58 \pm 0.03 \mu\text{m}$ , mientras que para la muestra BKT17 fue de  $0.47 \pm 0.02 \mu\text{m}$ . El espectro Raman de cada una de las muestras sinterizadas, se puede observar en la figura 7. Se identifican señales Raman a valores de corrimiento Raman de 115, 281, 542, 612 y 831  $\text{cm}^{-1}$ .

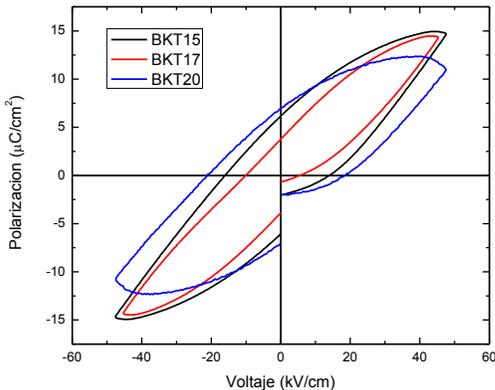


**Figura 5.** Grafica de la densidad en función de la concentración de BKT.



**Figura 7.** Espectro Raman de las muestras BKT15, BKT17 y BKT20, sinterizadas a 1050 °C por 5 h.

Las curvas de histéresis (Voltaje vs Polarización) para las muestras cerámicas fabricadas se presentan en la figura 8.



**Figura 8.** Curvas de histéresis obtenidas para los cerámicos BNT-BKT-BT fabricados.

#### 4. DISCUSIÓN

Con respecto al difractograma de los polvos calcinados correspondientes a la muestra BKT17 que se presenta en la figura 3, debemos considerar lo siguiente, a temperatura ambiente, el BT tiene una estructura tetragonal y el BNT tiene una estructura romboedral. Para evaluar la existencia de simetría de tetragonalidad, generalmente se evalúa el pico en la región  $2\theta$  de  $42^\circ$ - $50^\circ$ . En muestras de BT, con alta tetragonalidad, se puede observar una separación del pico en dos, correspondientes a los planos (200) y (002), mientras que para una muestra con 10%at de BNT se observa un solo pico, correspondiente al plano (200) [6]. En el sistema BNT-BKT, la simetría romboedral se puede caracterizar por la división del pico en la región comprendida entre  $39^\circ$  a  $41^\circ$  a (003)/(021) y el pico único del plano (202) entre  $45^\circ$  y  $47.5^\circ$ . El pico asimétrico con un hombro, para la primera región, se puede indexar como (003)/(021) y gradualmente cambiar hacia un solo pico del plano (100) de la fase tetragonal con el incremento de la concentración de K. Cuando el pico presenta una mezcla entre un solo pico y un doble pico, puede significar un intermedio de fase tetragonal y romboédrica. En la región de  $45^\circ$  a  $47.5^\circ$ , se observaría un solo pico para el BNT puro correspondiente al plano (202) y dos picos para muestras con presencia de fase tetragonal, correspondientes a los planos cristalinos (200) y (002) [7]. En el difractograma de la figura 3, correspondiente a la muestra BKT17 calcinada y sinterizada, para esta última condición se observa un pico entre  $39.5^\circ$  y  $40.5^\circ$ , mientras que en la

región de  $46^\circ$  a  $47^\circ$  se pueden indexar dos picos relativamente juntos a  $46.48^\circ$  y  $46.54^\circ$ .

En el espectro Raman de las muestras BKT15, BKT17 y BKT20 sinterizadas, se identifican señales Raman a valores de corrimiento Raman de 110, 270, 520, 600  $\text{cm}^{-1}$ . Estas tres últimas señales muy anchas, lo que sugeriría la contribución o traslapamiento de varias señales. Dichas señales se pueden deconvolucionar hasta en 5 líneas y al caracterizarse por su número de onda, ancho e intensidad, se puede estudiar la transición de fase romboedral a tetragonal [5]. Para el caso del BNT, se ha reportado que a la temperatura de transición entre las fases romboedral y tetragonal se pueden encontrar las frecuencias para el modo de vibración  $A_1(\text{TO})$  a aproximadamente 130, 269 y 541  $\text{cm}^{-1}$ , y adicionalmente el modo más bajo  $E(\text{TO})$  estaría a 52  $\text{cm}^{-1}$ . De las curvas de histéresis, se aprecia la polarización de las muestras al aplicarles voltaje. La polarización remanente es de 6.2, 3.8 y 7.0  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  para las muestras BKT15, BKT17, BKT20, respectivamente.

#### 5. CONCLUSIONES Y TRABAJO A FUTURO

Se obtuvieron cerámicos densos del sistema ternario BNT-BKT-BT de composición en la región morfotrópica. El tamaño de los cristalitas se encuentra en el orden de 500 nm. Se identifica la fase tipo perovskita en los materiales, aunque se requiere de una caracterización más exhaustiva para identificar la posible presencia de segunda fase. El comportamiento ferroeléctrico de los cerámicos es evidente en las curvas de histéresis. La composición con mayor densidad y polarización remanente es la que contiene 0.775BNT-0.20BKT-0.025BT.

El cerámico BKT20 se empleará en procesos de vaporización física, erosión por láser pulsado y catódica, con el fin de preparar películas delgadas sobre sustratos de silicio.

#### AGRADECIMIENTOS

F. Martínez agradece el apoyo otorgado por el CENAM a través del programa SIDEPRO.

#### REFERENCIAS

- [1] Agraval D. C., **FERROELECTRIC CERAMICS. A UNIQUE CLASS OF SMART MATERIALS.** <http://www.iitk.ac.in/directions/dirnet7/> Marzo 3, 2014.

[2] Fuentes et al, **STRUCTURAL AND DIELECTRIC PROPERTIES OF LA- AND TI-MODIFIED  $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$  CERAMICS**. Appl Phys A (2012) 107:733–738.

[3] Trelcat J., Courtois C., Rguiti M., Leriche A., Duvigneaud P., Segato T., **MORPHOTROPIC PHASE BOUNDARY IN THE BNT–BT–BKT SYSTEM**, Ceramics International 38 (2012) 2823–2827.

[4] Rivera M. A. et al, **PROCESSING OF  $(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3-(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3-BaTiO_3$  CERAMICS BY SPARK PLASMA SINTERING**, IMRC2013.

[5] Klein Naama, **PROPERTIES AND PHASE TRANSITIONS IN LEAD FREE PIEZOELECTRICS**, (2009) THÈSE No.4528.

[6] M. Rawat, K.L. Yadav, Ceramics international 39 (2013) 3627-3633.

[7] H. Xie et al. Journal of Crystal Growth 311 (2009) 3626-3630.

[8] M. S. Zhang and J. F. Scott, Ferroelectrics Letters, 1986, Vol. 6, pp. 147-152.

# PERSPECTIVA DE USO DE LAS TÉCNICAS DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X Y FLUORESCENCIA DE RAYOS-X DE REFLEXIÓN TOTAL PARA LA DETERMINACIÓN DE ELEMENTOS EN HÍGADO DE BOVINO EN LOS PROCESOS DE CERTIFICACIÓN

E. Castro Galván<sup>1</sup>, E. Zapata Campos<sup>1</sup>, N. Nuñez Cruz<sup>2</sup>.

<sup>1</sup>Centro Nacional de Metrología

Carretera a Los Cués km 4.5 Municipio El Marques Querétaro.

442 21105000, [ecastro@cenam.mx](mailto:ecastro@cenam.mx). <sup>2</sup>Estudiante SIDEPRO Universidad Tecnológica de Oaxaca.

**Resumen:** Se compararon los resultados preliminares de medición de elementos en hígado de bovino liofilizado que proviene de un lote candidato a material de referencia, utilizando las técnicas de fluorescencia de Rayos-X de longitud de onda dispersiva (XRF) y de reflexión total (TXRF). En el análisis por XRF se calcinó la muestra y se preparó por fusión de boratos, realizándose un análisis semicuantitativo de los elementos Na, Mg, P, K, Ca, Fe, Zn y Cu. En el caso de TXRF se utilizó una digestión ácida por microondas y el método de estándar interno con Ga para la cuantificación de P, K, Ca, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se y Rb. Los resultados preliminares obtenidos por ambas técnicas muestran concordancia en K, Zn y Fe, no así para P y Ca. Se considera que ambas técnicas tienen potencialidad para ser utilizadas en los procesos de certificación de elementos del lote de hígado de bovino liofilizado, sin embargo previamente se realizará una validación de método formal en la que estos resultados preliminares serán considerados.

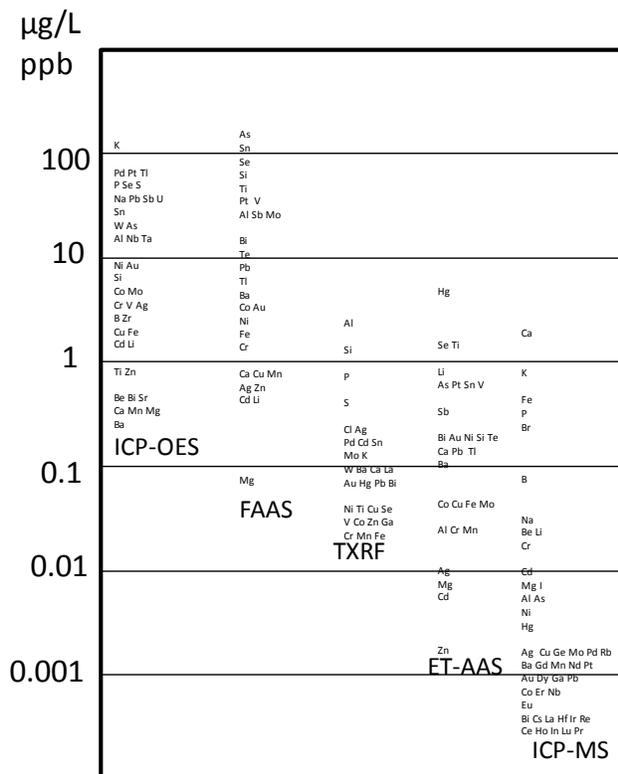
## INTRODUCCIÓN

La técnica de fluorescencia de rayos X (XRF) ha sido ampliamente utilizada para el análisis de elementos en diferentes matrices, principalmente en la industria metal mecánica, la industria minera y de semiconductores, sin embargo, poco a poco su utilización se ha diversificado a otro tipo de matrices como las biológicas y de alimentos [1]. Sin embargo, las aplicaciones de XRF para el análisis de elementos en matrices como la de hígado de bovino en comparación con análisis tradicionales son menores [2]. Esto es debido a que la técnica de XRF tiene como principal limitante los efectos de matriz, por lo mismo, la sensibilidad y los límites de detección (LD) son mayores y no pueden determinarse fracciones de masa en la mayoría de los elementos a niveles traza (fracción masa menor a 100 µg/g o ng/g o mg/kg) [3]. Las estrategias para minimizar el efecto de matriz básicamente son dos; a través de correcciones matemáticas y por la sustitución de matriz, utilizando una fusión de boratos [4]. Sin embargo, la técnica de fluorescencia de Rayos-X de reflexión total (TXRF), ha permitido esta diversificación, ya que por su configuración y diseño instrumental, ha permitido alcanzar LD del orden de mg/kg. El principio de medición de la técnica fue descubierto en 1923 por Compton, sin

embargo, su utilización inició en los años 70 cuando Yoneda et al, lo utilizaron para la medición de una disolución de NiCl<sub>2</sub> en agua, determinando en esta, Cr, Fe, Ni y Zn, en niveles de ng [5]. La utilización de TXRF ha sido menor en comparación con técnicas como la de espectrometría de absorción atómica de flama (FAAS), espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-AES) y la de espectrometría de masas de alta resolución con dilución isotópica (ICP IDMS), sin existir una razón técnica. Por ejemplo Fernández-Ruiz [6] lo atribuye a los costos iniciales que representaba construir el equipo y a que los primeros fueron hechos a nivel laboratorio. En cuanto a las estrategias de tratamiento de las muestras utilizadas en TXRF son similares a las de técnicas de ICP-MS o ICP-AES, cuyo objetivo es el de aumentar la sensibilidad de la medición al eliminar la matriz, utilizando procesos de calcinación o de digestión ácida por microondas, por ejemplo [7]. Cabe mencionar que otra ventaja de la técnica de TXRF sobre las técnicas antes mencionadas, es su posibilidad de efectuar el análisis simultáneo, es decir, con la misma preparación de muestra es factible el análisis de todos los elementos detectables aun mismo tiempo con el uso del mismo un estándar interno.

En la figura 1 Tölg et al., [8] compararon los LD relativos de TXRF con otras técnicas de medición como plasma inductivamente acoplado a espectrometría de emisión óptica (ICP-OES), espectrometría de absorción atómica electrotermica (ETAAS) e ICP-MS, y como puede verse los LD relativos para TXRF van de 0.05 µg/L a 5 µg/L, dependiendo del elemento.

En este trabajo se probó una preparación de muestra poco tradicional para XRF, ya que la muestra se calcina para eliminar la matriz orgánica y después funde en boratos, obteniendo una solución sólida para su análisis. Posteriormente se desea realizar una cuantificación formal usando el método de reconstitución, el cual involucra la preparación de patrones sintéticos [9, 10, 11, 12]. Los resultados obtenidos por XRF se apoyaron con los resultados de TXRF, para evaluar la posibilidad de obtener análisis confiables de elementos de hígado de bovino con la preparación de muestra por fusión. Y en forma general, se pretende considerar la factibilidad para que ambas técnicas se utilicen en la certificación de un hígado de bovino.



**Figura 1.** Comparación de límites de detección relativos del análisis de elementos con diferentes técnicas ICP-OES, FAAS, TXRF, ET-AAS e ICP-MS [8].

## 2. DESARROLLO

### Materiales

**Muestra.** Como material problema para ambas técnicas se utilizó un candidato a material de referencia de hígado de bovino liofilizado preparado en el CENAM. El material es un lote de 100 unidades de viales de vidrio ámbar con 7 g de hígado liofilizado.

**Materiales de referencia certificados.** Para XRF el SRM 1577c “hígado de bovino” del National Institute of Standards and Technology (NIST), fue usado para la cuantificación. Para TXRF, se usó el material de referencia certificado SRM 1577c como material de control y como estándar interno se utilizó el SRM 3119a también del NIST, que es una disolución de Ga. Para el análisis, esta fue preparada a una fracción masa de 10.0 mg/g.

**Reactivos.** En la preparación de muestras por fusión para XRF, se empleó un fundente de tetraborato de litio (Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>) y bromuro de litio (LiBr) utilizado como desmoldante. Para el análisis por TXRF, en el proceso de digestión por microondas se utilizó HNO<sub>3</sub> grado ultrex y agua con una conductividad eléctrica máxima de 0.056 µS/cm.

### Equipo

**Fluorescencia de rayos X.** Para la medición se utilizó un espectrómetro de fluorescencia de Rayos X de longitud de onda secuencial, marca PANalytical, modelo Axios advanced con tubo de rayos X de rodio. Para la fusión de muestra se utilizó un equipo de gas marca Claisse modelo M4.

**Fluorescencia de Rayos X de Reflexión total.** Para la medición se empleó un equipo de fluorescencia de rayos-X de reflexión total (TXRF) marca GNR modelo TX 2000. Para las digestiones se utilizó un equipo de microondas marca CEM modelo MDS-2000, con un carrusel de 11 vasos y uno de control.

### Preparación de muestras

**Fluorescencia de rayos X.** Se pesó 1 g de hígado liofilizado en un crisol de platino y se realizó la calcinación de la muestra dentro de una mufla a una temperatura de 600 °C por 16 h. Posteriormente se dejó enfriar hasta temperatura ambiente, para mezclarla con 6 g de Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> y 0.025 g LiBr. Finalmente la mezcla se fundió para obtener una solución sólida en forma de una pastilla de 32 mm de diámetro. La preparación fue realizada de la misma manera tanto para la muestra, como para el SRM 1577c.

Fluorescencia de Rayos X de Reflexión total. El procedimiento de preparación de muestra fue aplicado tanto como para la muestra como para el SRM 1577c. Se pesaron 0.5 g de hígado liofilizado, agregando 5 ml de HNO<sub>3</sub> y 2 ml de agua. Se le añadieron 0.7 g de disolución del estándar interno de Ga. El programa de digestión fue a presión máxima de  $6.89475 \times 10^5$  Pa con una duración de 35 min.

#### Medición.

Fluorescencia de rayos X. Se prepararon 8 muestras independientes, es decir de 8 botellas diferentes del lote. Del SRM 1577c se realizaron 3 preparaciones independientes, adicionalmente se prepararon 5 blancos analíticos. Todos ellos fueron medidos por triplicado, utilizando el ajuste de parámetros instrumentales mostrados en la tabla 1.

**Tabla 1. Parámetros de medición por XRF.**

Elemento	Línea espectral	Cristal analizador	Detector	Potencia (kV, mA)	Posición angular ( $^{\circ}2\theta$ )
Na	K $\alpha$	PX10	Flujo	25, 160	22.3
Mg	K $\alpha$	PX10	Flujo	25, 160	20.5
P	K $\alpha$	Ge 111-C	Flujo	25, 160	141
K	K $\alpha$	PX10	Flujo	25, 160	136.7
Ca	K $\alpha$	PX10	Flujo	33,133	113.1
Fe	K $\alpha$	PX10	Duplex	60, 66	57.6
Zn	K $\alpha$	PX10	Xe Sellado	60, 66	41.8
Cu	K $\alpha$	PX10	Duplex	60, 66	45.1

La cuantificación por XRF se considera como semi cuantitativa, ya que se realizó una comparación de intensidades, tomando en cuenta que al estar diluidos tanto el SRM 1577c como la muestra en las mismas proporciones y con el mismo diluyente, los efectos de matriz pueden despreciarse y realizarse una comparación directa.

Fluorescencia de Rayos X de Reflexión total. Se analizaron tres botellas del lote y de cada una se tomaron cinco submuestras después de digerida, colocando 8  $\mu$ l en el porta muestra de cuarzo, el cual se coloca sobre una placa caliente a una temperatura entre 120 °C y 140 °C, para evaporar la parte líquida. En el análisis se identificaron las líneas K $\alpha$  de cada elemento de interés. Se utilizó una radiación de Mo para la excitación de los elementos, a 40 kV y 20 mA. Para la adquisición de intensidades de rayos X se empleó un detector de SDD (Silicon Drift Detector) usando un tiempo de adquisición de 300 s. Adicionalmente se prepararon y midieron blancos de reactivo para evaluar la posible contaminación o la influencia de los reactivos en las muestras problema.

### 3. RESULTADOS

**Fluorescencia de rayos-X.** Por XRF fue posible detectar ocho elementos; P, K, Ca, Na, Fe, Zn, Mg y Cu. Para Mg y Cu, debido a su baja fracción de masa los valores de la desviación estándar relativa (DER), fueron 117 % y 56 %, respectivamente, valores muy altos por lo que se omitieron en los resultados finales, los cuales pueden observarse en la tabla 2. Así mismo, puede observarse que los mejores valores de DER corresponden al P, K y Ca, siendo menores al 2 %. Para el Fe y el Zn la DER fue de 7 %. Debido a que el cambio de matriz fue muy severo, y que se usó una fusión de boratos, una metodología totalmente nueva, para matrices biológicas, se considera que estas variaciones son aceptables al compararlas con típicas preparaciones para minerales que tienen valores de DER de 0.4 a 2.7 % [13].

**Tabla 2. Fracción masa de los 6 elementos identificados en el hígado de bovino por XRF.**

Elemento	Promedio mg/kg	DER
P	7711.1	0.5
K	9235.4	0.1
Ca	140.8	1.7
Na	1996.5	4.2
Fe	171.7	7
Zn	104.9	7.2

**Fluorescencia de Rayos-X de Reflexión total.** Por esta técnica se identificaron y cuantificaron P, K, Ca, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se y Rb. Un espectro típico del análisis de hígado de bovino liofilizado se presenta en la figura 2, en la cual el eje "y" representa la intensidad de la radiación en kiloconteos por segundo (kcps) y el eje "x" representa la energía en kiloelectrón volts (keV).

Por el diseño del equipo no se pueden detectar elementos con un número atómico (Z),  $Z \leq 11$ . Los valores de DER de las muestras analizadas para los elementos cuantificados se encuentran entre el 6 % y el 45 %. El elemento con mayor DER es el Ca, esto puede ser debido a que es un elemento muy común en el medio ambiente y la posibilidad de una contaminación cruzada es muy alta. Los mejores resultados en cuanto a repetibilidad son para el Fe, Cu y Zn cuya DER se encuentra entre 3 - 5 %. Mn y Rb presentan una DER entre 7 - 9 %, P, K, Ca y Se tienen una DER entre 14 - 26 %, como se muestra

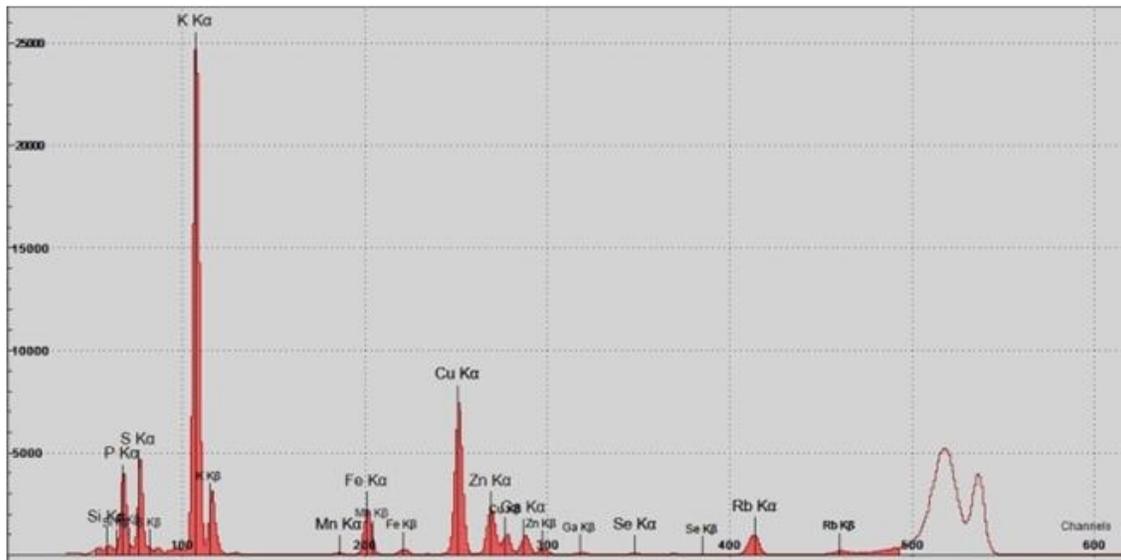
en la tabla 3. En cuanto al SRM 1577 c se identificaron y cuantificaron los mismos 11 elementos que para el candidato a MRC, obteniéndose un sesgo en los resultados de entre el 6 % y 18%.

**Tabla 3. Fracción de masa de los 11 elementos identificados en el hígado de bovino por TRXF.**

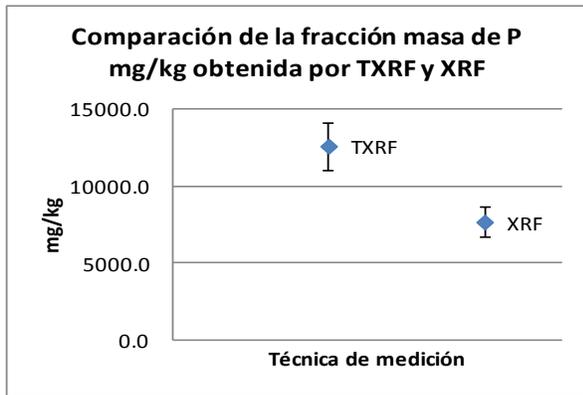
Elemento	Promedio mg/kg	DER
P	12632.6	12.1
K	9370.8	12.9
Ca	129.2	45.6
Mn	7.3	6.8
Fe	182.9	13.9
Ni	1.0	24.4
Cu	397.2	13.3
Zn	100.3	13.6
As	0.8	38.0
Se	1.8	15.5
Rb	25.9	15.1

#### 4. DISCUSIÓN

Los elementos que pudieron compararse por ambas técnicas fueron el K, Fe y el Zn. La diferencia entre las técnicas para el K es de 1.45 %, para el Fe 6.32 % y para el Zn de 4.5 %. La concordancia entre valores está relacionada con la corrección del efecto de matriz de XRF por la preparación de fusión de boratos. La mejor concordancia entre ambas técnicas de medición fue con el K. Para el Zn el valor de 7 % DER en XRF y para TXRF de 13.6 %, casi el doble de XRF. Para el P se encontró una menor concordancia entre las técnicas, la diferencia fue de 4921.5 mg/kg. Sin embargo, observando que los valores de fracción de masa típicos de P en un hígado de bovino sano son del orden del 1 %-1.5 %, inferimos que el resultado obtenido por TXRF tiene una mejor aproximación al valor verdadero.

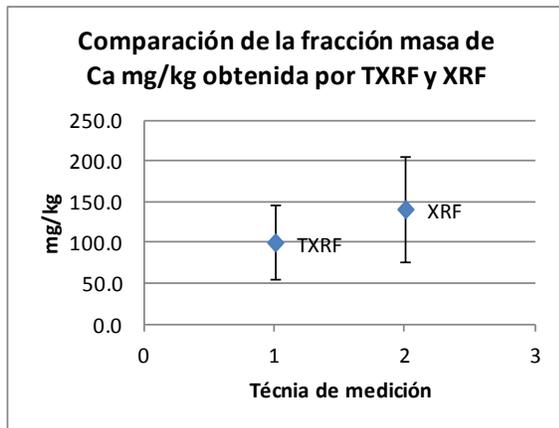


**Figura 2. Espectro multielemental de una muestra de hígado digerida y analizada por TXRF a través de sus líneas Ka.**



**Figura 3.** Comparación de la fracción masa promedio de P obtenida por TXRF y XRF.

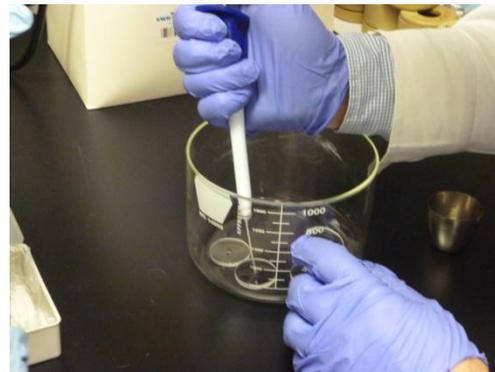
Para el Ca, la diferencia de fracción masa es menor, sin embargo TXRF reporta una DER de 45.6 % que es muy alta en comparación con el 1.7 % obtenido por XRF. El valor alto de DER en TXRF, como ya se mencionó, pudo ser por una contaminación cruzada que incrementó la dispersión en los resultados.



**Figura 4.** Comparación de la fracción masa promedio de Ca obtenida por TXRF y XRF.

Es un hecho que observando el parámetro de repetibilidad de las mediciones, la técnica de XRF es mejor que la técnica TXRF, ya que para los elementos identificados, incluido el Na, la DER varió entre 0.1 – 7%. Al respecto es importante señalar que el manejo de la muestra en TXRF fue una de las fuentes más significativas de variación ya que el proceso de digestión influye en cada muestra. Así mismo, la preparación de los portamuestras y la eficacia en la obtención de una capa homogénea centrada es cuestión de habilidad del analista y su influencia en la repetibilidad de las mediciones es significativa. Esto es debido a que el ángulo de incidencia de los Rayos-X está muy focalizado, y si la muestra se encuentra fuera de esta zona, la

pérdida de información es significativa. De la misma manera se debe lograr una película lo más plana posible para evitar que la radiación que surja de la muestra lleve una dirección fuera del detector. Así mismo, se intentó realizar una deposición multicapa para lograr una mayor intensidad en la señal. Tratando de mejorar estos aspectos, en la optimización del método de deposición de la muestra, se utilizó un soporte de solución de silicón, sin embargo no funcionó adecuadamente para este tipo de muestras por lo que se optó por una deposición sin soporte y con una sola capa, como se puede apreciar en la figura 5.



**Figura 5.** Deposición de la muestra digerida en los portamuestras de cuarzo previo al análisis por TXRF.

En el caso de la técnica de XRF se pudieron minimizar los efectos de la matriz al utilizar una preparación de fusión con boratos. Sin embargo, el magnesio, por ser un elemento ligero y en baja concentración en esta muestra, presentó resultados muy dispersos que no permitieron ni siquiera su semi cuantificación. Los valores del cobre tampoco pudieron considerarse, en este caso, lo más probable es que la adición del desmoldante que fue usado (LiBr), haya provocado compuestos volátiles con el cobre y la pérdida de este analito [14]. Por otra parte, en la preparación de muestras orgánicas por fusión, aún quedan varios puntos por optimizar para poder preparar en un futuro patrones sintéticos, tales como la influencia de la secuencia de adición de los elementos, o el ajuste en los cálculos estequiométricos para imitar la composición química. Sin embargo los resultados de pruebas de repetibilidad en la preparación de la muestra al mantenerse constantes, señalan la posibilidad de éxito. En el caso de niveles de fracción masa alrededor de 0.5 -1.0 mg/kg se buscará aumentar el tamaño de muestra. En cuanto a los resultados obtenidos por TXRF se aumentará la repetibilidad utilizando una sola capa en la preparación de las

muestras en los portamuestras, la temperatura de evaporación tiene que ser más lenta y homogénea. Por otra parte, se considera que existe una menor dispersión de valores por XRF debido a que en la preparación, la muestra se disuelve completamente en el fundente, lográndose una disolución homogénea. Sin embargo, esta misma disolución hace que los elementos en baja fracción de masa se pierdan. Así mismo, se utilizará la opción de atmósfera de He para poder analizar y cuantificar elementos ligeros  $Z \leq 11$ .

%, lo cual indica que es normal obtener valores de DER arriba del 6% en mediciones de este tipo de material, posiblemente debido a su naturaleza intrínseca y su desarrollo como MRC.

## 5. CONCLUSIONES

La optimización para el análisis de elementos por TRXF en la matriz de hígado de bovino fue satisfactoria al poder identificar y cuantificar 11 elementos con una DER entre 6-38%, con niveles de fracción masa entre 0.5 mg/kg hasta 1 %. Para el Ca se evaluará nuevamente el proceso de digestión y de preparación de los portamuestras para disminuir la DER que fue de 45.6 %. Es importante señalar que la ventaja de TXRF contra otras técnicas clásicas usadas para este tipo de análisis es que se permite un análisis multielemental en una sola corrida y a niveles tan bajos como 0.5 mg/kg que fue el caso del As. Estos límites tan bajos se deben a la disminución de los efectos de matriz, propios de la técnica.

En los resultados por XRF, el número de elementos detectados fue menor debido a los límites de detección propios de la preparación de muestras por fusión. Aunque eliminó los efectos de matriz y fue posible realizar un análisis semicuantitativo con el SRM 1577c.

Los resultados de K, Fe y Zn fueron muy similares entre ambas técnicas XFR y TRXF.

En estos momentos, para XRF se está trabajando con el método de reconstitución, para lograr una cuantificación formal del hígado usando fusión y trazable. Así mismo, se pretende que al incrementar la cantidad de muestra se puedan analizar un número mayor de analitos. Por otra parte, en el análisis por XRF no fue viable tener un material de referencia certificado diferente al SRM 1577c, por lo que imposibilitó usar un material de control que validara los resultados obtenidos. Sin embargo, la comparación con TXRF, al usar la disolución de

galio como estándar interno y al SRM 1577c como control, los resultados obtenidos pueden servir como soporte para validar los resultados de XRF.

Las técnicas de TRXF y XRF son potenciales para ser utilizadas en los procesos de evaluación de la homogeneidad y estabilidad de los candidatos a materiales de referencia de elementos en matrices biológicas y su utilización en los proceso de certificación. Se está iniciando el proceso de validación de las dos técnicas propuestas. También se están realizando análisis con las técnicas de ICP-MS y activación neutrónica con apoyo de otros institutos de metrología, para una más amplia comparación de resultados.

## AGRADECIMIENTOS

Se agradece al sistema de desarrollo profesional SIDEPRO del CENAM el apoyo otorgado para el estudiante que participó en este trabajo. Así mismo, agradecemos al Ing. José Antonio Salas Tellez, director de la Dirección de Materiales de Referencia por todas las facilidades y apoyo brindados.

## REFERENCIAS

- [1] R. Klockenkämper. **TOTAL REFLECTION X-RAY FLUORESCENCE ANALYSIS**. John Wiley & Sons 1997.
- [2] P. Wobrauschek. **TOTAL REFLECTION X-RAY FLUORESCENCE ANALYSIS—A REVIEW**. X-RAY SPECTROMETRY. *X-Ray Spectrom.* 2007; 36: 289–300.
- [3] J. H. Duffus. **HEAVY METALS. A MEANINGLESS TERM?**. *Pure Appl. Chem.*, Vol. 74, No. 5, pp. 793–807, 2002.
- [4] R. E. Ayala Jiménez. **A TOTAL REFLECTION X-RAY FLUORESCENCE SPECTROMETERS FOR MULTIELEMENT ANALYSIS: STATUS OF EQUIPMENT**, *Spectrochemica Acta Part B* 56 Ž2001. 2331-2336.
- [5] Y. Yoneda y T. Horiuchi. Optical Flats for Use in X-Ray Spectrochemica Microanalysis. *Rev. Sci. Instrum.* 42, 1069 (1971).
- [6] R. Fernández-Ruiz. **TXRF. UNA GRAN DESCONOCIDA**. *An., Quím.* 2010, 106(1), 5-12.
- [7] I. De la Calle, N. Cabaleiro, V. Romero, I. Lavilla y C. Bendicho. **SAMPLE**

**PRETREATMENT STRATEGIES FOR TOTAL REFLECTION X-RAY FLUORESCENCE ANALYSIS: A TUTORIAL REVIEW.** Spectrochimica Acta Part B. 90 (2013) 23-54.

- [8] G. Tölg y R. Klockenkämper, **THE ROLE OF TOTAL-REFLECTION X-RAY FLUORESCENCE IN ATOMIC SPECTROSCOPY.** Spectrochimica Acta. Vol. 48B. No. 2, pp. 111-127, 1993.
- [9] G. Staats, S. Noak, **QUALITÄTSSICHERUNG IN DER ANALYTIK DIE REKONSTITUTION - EINE METHODE ZUR OPTIMIERUNG DER RICHTIGKEIT VON ANALYSE.** 1996. First edition.
- [10] J. Sieber. **MATRIX-INDEPENDENT XRF METHODS FOR CERTIFICATION OF STANDARD REFERENCE MATERIALS.**
- [11] **CPDS-INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA 2002, ADVANCES IN X-RAY ANALYSIS,** vol. 45, 493-504, 2002.
- [12] K. Nakayama, T. Nakamura **CALIBRATING STANDARDS USING CHEMICAL REAGENTS FOR GLASS BEAD X-RAY FLUORESCENCE ANALYSIS OF GEOCHEMICAL SAMPLES.** X-Ray Spectrometry. 2008, Vol. 37. P. 204 – 209.
- [13] P. R. Hooper, Lynne Atkins. **THE PREPARATION OF FUSED SAMPLES IN X-RAY FLUORESCENCE ANALYSIS.** Mineralogical Magazine. September 1969. Vol. 37, No 287.
- [14] F. Claisse. **GLASS DISK AND SOLUTIONS BY FUSION IN BORATES FOR USERS OF CLAISSE FLUXERS.** Second edition March 1999.

# ANÁLISIS DE UNA ESCORIA DE ALTO HORNO UTILIZANDO CALIBRADORES SINTÉTICOS POR EL MÉTODO DE RECONSTITUCIÓN

E. Zapata Campos<sup>1</sup>, E. Castro Galván<sup>1</sup>, G. Hernández Padilla<sup>2</sup>.

1. Centro Nacional de Metrología

Carretera a Los Cués km 4.5 Municipio El Marques Querétaro.

442 21105000, [mzapata@cenam.mx](mailto:mzapata@cenam.mx). 2. Estudiante SIDEPRO Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo.

**Resumen:** La necesidad de contar con materiales de referencia confiables para la caracterización de escorias, requiere de procedimientos especiales de preparación de muestra y la elaboración de calibradores sintéticos para su certificación como materiales de referencia. El objetivo de este trabajo es mostrar el desarrollo del proceso de medición utilizando calibradores sintéticos en la caracterización de una escoria de alto horno por espectrometría de fluorescencia de rayos X (FRX) con el fin de llevar a cabo su certificación, para que a su vez, este material permita la caracterización de otras escorias para evaluar su aplicación y empleo en la industria de la construcción. Adicionalmente, el nuevo MRC podrá usarse para el desarrollo de validación de métodos y como material de control. Los analitos caracterizados fueron Ca, Si, Al, Fe Mg, Mn, Ti, K, S y Zr.

## 1. INTRODUCCIÓN

Las escorias son productos no deseados que se originan en el proceso de fusión de aceros, sin embargo son utilizadas en la construcción de caminos [1], en la remediación de suelos y principalmente en la preparación de cementos conocidos como cementos siderúrgicos [2]. La adición de escorias a los cementos proporciona propiedades y características sensiblemente mejores que los cementos portland ordinarios, tales como menor calor de hidratación, alta resistencia a los sulfatos y al agua de mar. Sin embargo, para poder cumplir con el comportamiento deseado como materia prima, se requiere su composición elemental para calcular el balance químico del cemento como producto final.

En espectrometría de fluorescencia de rayos X (FRX), el método de reconstitución [3, 4, 5], se aplica para realizar la cuantificación a través de la elaboración de calibradores sintéticos, para muestras en donde haya ausencia de materiales de referencia certificados (MRC) similares en matriz y concentración del analito, y además para proporcionar trazabilidad en las mediciones y un alto grado de exactitud [6,7]. Ha sido utilizado ampliamente en aplicaciones cerámicas [8], en aleaciones de aluminio y acero [9, 10] y últimamente también se han estado probando con matrices orgánicas [11]. El procedimiento se basa en la reconstitución sintética de calibradores muy similares a la muestra usando disoluciones monoelementales calibradoras espectrométricas o sales con un valor certificado de pureza. Para poder

realizar la comparación, se requiere guardar la misma proporción entre la muestra y el calibrador sintético. El reto analítico del método de reconstitución, es conservar dicha proporción, para ello que es necesario realizar pruebas de pérdidas por calcinación a las muestras (LOI por sus siglas en inglés; Loss on Ignition). En esta prueba se simulan las pérdidas ocurridas en la fusión; materia orgánica, humedad y elementos volátiles. Este paso es muy sencillo, pero imprescindible para lograr resultados exactos. En algunos casos, los analitos, por el mismo proceso de calentamiento se oxidan logrando una condición más estable, por lo que se obtiene un peso mayor al inicialmente usado en la prueba, entonces se habla de ganancias por calcinación (GOI; Gain on ignition). A partir de los valores LOI o GOI, se realiza la preparación de muestras ajustando pérdidas, o ganancias, a 1 g.

La muestra que se utilizó es una escoria de alto horno, perteneciente a un lote candidato a MRC compuesto por 256 botellas, cada una de 60 g, y con tamaño de partícula de 60  $\mu\text{m}$ . Para la experimentación se eligieron 6 botellas tomadas a través de un muestreo aleatorio estratificado. Previo a la experimentación, se evaluó la homogeneidad física y química del lote.

Para la medición se contempló el uso de MRC como control para validar la curva de calibración preparada con calibradores sintéticos, por lo cual también a estos materiales se les realizaron pruebas de calcinación.

**2. DESARROLLO**

**Instrumentación.** Se utilizó un espectrómetro de fluorescencia de Rayos X de longitud de onda secuencial, marca *PANalytical*, modelo *Axios advanced* con tubo de rayos X de rodio. Para la fusión de muestra se utilizó un equipo de gas marca Claisse modelo M4.

**Reactivos y MRC.** Se utilizó un fundente de (TBL) tetraborato de litio ( $Li_2B_4O_7$ ) marca Claisse grado puro. Se empleó además yoduro de litio (Lil) con una una fracción de masa aproximada de 0.25 g/g como desmoldante con el fin de evacuar completamente la muestra del molde y  $LiNO_3$  como un oxidante para ayudar la retención del azufre en la muestra. Se utilizaron además MRC unielementales para la preparación de patrones sintéticos y MRC de escoria como control. Estos MRC se detallan en la tabla 1. El SRM 88b tiene un valor LOI de referencia y fue usado como control para el procedimiento de pérdidas por calcinación.

**Tabla 1. Descripción de MRC utilizados.**

Identificación	Procedencia *	Uso
SRM 3126a	NIST	Adición de Fe en calibrador sintético
SRM 3169	NIST	Adición de Al en calibrador sintético
SRM 3162a	NIST	Adición de Ti en calibrador sintético
SRM 3131a	NIST	Adición de Mg en calibrador sintético
SRM 3154	NIST	Adición de S en calibrador sintético
SRM 3132	NIST	Adición de Mn en calibrador sintético
SRM 3169	NIST	Adición de Zr en calibrador sintético
DMR57d	CENAM	Adición de K en calibrador sintético
BAM RS1	BAM	Adición de Si en calibrador sintético
BAM RS3	BAM	Adición de Ca en calibrador sintético
SRM 88b	NIST	Control en la determinación de LOI/ GOI
802-1 ECISS	IRMM	Control en la calibración
804-1 ECISS	IRMM	Control en la calibración
806-1 CECA	IRMM	Control en la calibración
851-1 EURO	IRMM	Control en la calibración
879-1 BASIC S	IRMM	Control en la calibración

\* NIST Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (Estados Unidos)  
 CENAM Centro Nacional de Metrología (México)  
 BAM Instituto Federal para la Investigación y Ensayo de Materiales en Alemania  
 IRMM Instituto para Materiales de Referencia y Mediciones (Unión Europea)

**Análisis semi cuantitativo.** En forma preliminar se realizó con FRX un análisis semi cuantitativo utilizando el programa informático del equipo, que compara las intensidades de la muestra con valores de calibrantes almacenados en la biblioteca. Los resultados de este análisis permiten tener una aproximación de la fracción masa de los analitos presentes para elaborar los primeros calibradores sintéticos.

**Pérdida o ganancia por calcinación (LOI o GOI).** En crisoles de platino se pesó 1 g de muestra de cada una de las seis botellas de la escoria, al igual

que los CRM. Los crisoles se introdujeron a una mufla a 1000 °C por aproximadamente 6 horas. Después, mediante pesado se estiman sus pérdidas o ganancias de masa. Este proceso se realiza tantas veces sean necesarias hasta llegar a peso constante. El valor de LOI o GOI se expresa en porcentaje de acuerdo a la ecuación 1 y expresado como un factor de acuerdo a la ecuación 2.

$$\% LOI/GOI = \frac{(m_i - m_f)}{m_i} * 100 \dots\dots\dots (1)$$

Donde:

$m_i$  = Masa inicial de la muestra.

$m_f$  = Masa final después de la calcinación de la muestra.

$$Factor LOI/GOI = \frac{1}{\% LOI/GOI} \dots\dots\dots (2)$$

**Preparación de muestras y MRC.** Para cada muestra de escoria y MRC de control, se pesó 1 g de material y 6.5 g de fundente de TBL colocándolos en un crisol de platino-oro (95 – 5 %). Se agregó 0.05 g de desmoldante. Posteriormente se llevo al equipo Claisse M4 para su fusión (alrededor de 1000 °C) hasta la obtención de pastillas de vidrio de 32 mm de diámetro. En la figura 1 se aprecia en forma gráfica la preparación descrita. Adicionalmente se prepararon 6 blancos fundiendo sólo 6 g de fundente.

**Preparación de calibradores sintéticos.** Del análisis cualitativo que se realizó a la muestra, se identificaron los elementos presentes y cuantificables de acuerdo al nivel de fracción masa en que se encuentran y al límite de detección del instrumento. Se eligieron las disoluciones monoelementales (MRC) que serían usados para la elaboración sintética de una escoria. Para realizar los cálculos de adición de estas disoluciones se considera como base 1 g de muestra realizando un balance estequiométrico [5].

**Medición.** Después del ajuste de parámetros instrumentales en el espectrómetro de FRX, la secuencia de medición se efectuó en forma aleatoria, alternando la medición de muestras de escoria, calibradores sintéticos, MRC y blancos. Para cuantificar se utilizó calibración externa para cada elemento.

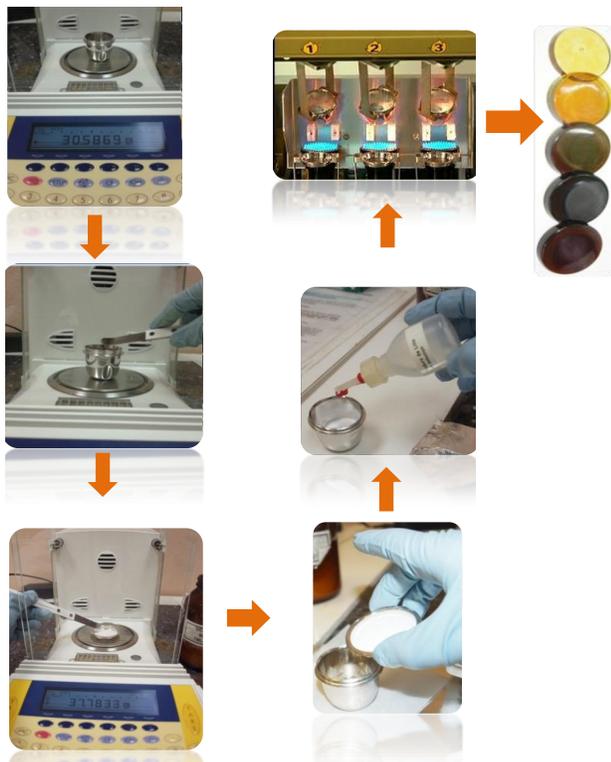


Figura 1. Preparación de las muestras de escoria y MRC por fusión.

**Verificación de los valores de control.** La validación de los resultados obtenidos fue a través de la comparación del valor promedio contra el valor certificado de cada analito en los MRC empleados como control. Para ello se procedió a estimar el sesgo relativo para determinar la veracidad de la medición, de acuerdo a la ecuación 3.

$$\% \hat{\Delta}_{rel} = \frac{\mu - \bar{x}}{\mu} * 100 \quad \dots\dots\dots(3)$$

Donde;

$\% \hat{\Delta}_{rel}$  = Porcentaje de sesgo relativo estimado

$\mu$  = Valor certificado o de referencia de cada analito

$\bar{x}$  = Valor promedio obtenido por medición

Así mismo, los valores obtenidos de desviación estándar relativa (DER) se utilizaron para determinar la precisión de la medición.

### 3. RESULTADOS

**Análisis Semicuantitativo.** Los elementos que se consideran cuantificables y de interés se muestran en la tabla 2, junto con sus valores en fracción masa.

Tabla 2. Elemento de interés y sus valores de fracción de masa (w) semi cuantitativos.

Analito	Fe	Si	Ca	Al	Ti	Mg	Mn	S	K	Zr
Fracción masa (% w/w)	0.41	16.81	35.16	4.54	0.96	8.45	5.21	1.15	0.39	0.82

**Pérdida o ganancia por calcinación (LOI o GOI).** Usualmente en el CENAM esta prueba se lleva a cabo con un máximo de cinco calcinaciones hasta lograr un peso constante de la muestra, y es ahí cuando se determina el valor real LOI. Sin embargo, este material, no siguió el comportamiento de un mineral, y no pudo conseguirse nunca la estabilización del peso constante. Estos resultados obtenidos dieron pie a la realización adicional de dos pruebas independientes de calcinación. Las tablas 3 y 4 muestran los resultados obtenidos en estas pruebas, resaltando además el número de calcinaciones realizadas y el último valor LOI. Cabe resaltar que cada prueba de calcinación toma alrededor de 18 horas. En la tabla 4, se muestra además el valor de pérdidas del SRM 88b que estuvo como control y del cual se tenía el valor LOI de referencia en su certificado.

Tabla 3. Resultados de la primera prueba de calcinación.

Escoria	1	2	3	4	5	6
Peso muestra (g)	1.0002	1.0000	1.0002	1.0000	1.0000	0.9999
Peso muestra calcinada (g)	0.9867	0.9873	0.9864	0.9867	0.9912	0.9856
Diferencia (g)	0.0135	0.0127	0.0138	0.0133	0.0088	0.0143
Resultado	Pérdida	Pérdida	Pérdida	Pérdida	Pérdida	Pérdida
Promedio de pérdidas (g)	0.0127					
%LOI	1.35	1.27	1.38	1.33	0.88	1.43
Factor LOI	0.74	0.78	0.73	0.75	1.13	0.70
Número de calcinaciones	12					

**Tabla 4. Resultados de la segunda prueba de calcinación.**

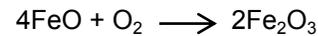
Muestra	Escoria 1	Escoria 2	Escoria 3	SRM 88b
Peso muestra (g)	1.0000	1.0000	0.9999	1.0000
Peso muestra calcinada (g)	0.9895	0.9902	0.9894	0.5292
Diferencia (g)	0.0105	0.0098	0.0105	<b>0.4708</b>
Resultado	Pérdida	Pérdida	Pérdida	Pérdida
Promedio de pérdidas (g)		<b>0.0103</b>		<b>0.4698</b>
%LOI	1.35	1.27	1.38	<b>47.08</b>
Factor LOI	0.74	0.78	0.73	<b>0.021</b>
Número de calcinaciones		31		Valor de referencia <b>0.4698</b>

Sin embargo cuando se realizaron los análisis de cuantificación usando los patrones sintéticos, la señal del MRC usado como control se encontraba demasiado alta, dando un valor mayor a su valor certificado. Por lo que nuevamente se revisaron los datos de pérdidas por calcinación y la literatura correspondiente. La ASTM (American Society Testing Materials) en su método de prueba C114 "Standard Test Method for Chemical Analysis of Hydraulic Cement" [12], menciona que para pérdidas por calcinación de escorias, la prueba se corre sólo una vez y el tiempo de permanencia es de sólo 15 minutos. Así mismo menciona que en lugar de una pérdida se considera una ganancia debido a la oxidación de sulfuros que usualmente están presentes. La revisión de los datos del experimento mostró que al considerar solo el primer valor de las mediciones, estos no eran una pérdida sino una ganancia, como se muestra en la tabla 5. En la misma tabla está incluido el valor LOI del CRM 802-1, el cual fue usado como control en la cuantificación.

**Tabla 5. Valores de calcinación considerando el primer valor.**

Muestra	Escoria 1	Escoria 2	Escoria 3	Escoria 4	Escoria 5	MRC 802-1
Peso muestra (g)	1.0000	1.0000	1.0000	0.9999	1.0000	1.0000
Peso muestra calcinada (g)	1.0058	1.0062	1.0063	1.0058	1.0050	1.0055
Diferencia (g)	-0.0058	-0.0062	-0.0063	-0.0059	-0.0050	-0.0055
Resultado	Ganancia	Ganancia	Ganancia	Ganancia	Ganancia	Ganancia
Promedio de pérdidas (g)			<b>-0.0058</b>			<b>-0.0055</b>
%GOI	-0.58	-0.62	-0.63	-0.59	-0.50	-0.55
Factor GOI	-1.72	-1.61	-1.59	-1.70	-2.00	-1.82
Número de calcinaciones			1			1

La ganancia de peso se debe a la oxidación de elementos, que pasan de su estado metálico o semi-reducido a completamente oxidado. En la fundición de aceros, durante el proceso de eliminación de escorias el cual se lleva a 1600 °C, lo más probable es que los minerales estén en un estado reducido y, por lo tanto, hay una oxidación cuando se realiza la experimentación del LOI, en el proceso de calcinación. Las ganancias de peso, en lugar de pérdidas, ocurren más frecuentemente en materiales con alta cantidad de hierro ferroso (Fe<sup>+2</sup>), como en el mineral de hierro, y durante el calentamiento en aire el Fe<sup>+2</sup> reacciona con el oxígeno y se oxida a Fe<sup>+3</sup>.



En este caso, lo más probable es que la contribución de ganancia sea principalmente debida a la combinación del hierro presente y a la oxidación de azufre, de sulfito a sulfato.

**Preparación de muestras.** Las muestras se prepararon por triplicado, lográndose al final 18 muestras de escoria, 15 muestras de los MRC de control y 6 blancos.

**Preparación de calibradores sintéticos.** Se prepararon 14 patrones sintéticos y en la tabla 6 se muestra el intervalo de fracción de masa utilizado para cada analito. La preparación de un gran número de patrones se debe a que era necesario tener un intervalo de concentración amplio para la curva de calibración de cada analito. Adicionalmente con este intervalo se determinó el intervalo lineal e intervalo de trabajo de cada elemento. La información es parte de los parámetros de validación de método en el análisis de este material.

**Tabla 6. Intervalos de fracción de masa (w) de los calibrantes sintéticos para cada analito.**

Fracción masa (% w/w)				
Fe	Al	Ti	K	Mg
0.35-0.90	1.00-10.82	0.10-2.03	0.20-0.68	2.50-9.49
S	Mn	Zr	Si	Ca
0.05-1.15	0.03-5.20	0.01-0.80	12.49-61.89	24.05-77.81

**Medición.** Una vez que se corrigieron los valores de calcinación considerando una ganancia de peso, se prepararon nuevas muestras de escoria y de los MRC. Después de la medición los resultados finales de concentración se muestran en la tabla 7 para cada elemento analizado.

**Tabla 7.** Valores de fracción de masa (w) para la escoria de alto horno.

	Fe	Al	Ti	K	Mg	S	Mn	Zr	Si	Ca
Fracción masa (% w/w)										
Promedio	0.76	5.41	1.42	0.49	7.81	1.50	0.34	0.03	18.24	35.86
DER (%)	2.0	0.5	0.6	0.5	0.4	7.4	0.6	1.2	0.3	0.4

**Verificación de los valores de control.** Los resultados de la medición de la fracción de masa de cada elemento realizada al MRC 802-1, el cual fue utilizado como material de control, se muestran en la tabla 8. Observando los valores de R<sup>2</sup> de la regresión lineal generada de muestras preparadas con un valor GOI y las preparadas con un valor LOI, se observa que los valores de correlación R<sup>2</sup> presentan una buena linealidad (>0.99). Como puede advertirse, al considerar un valor de GOI en lugar de un valor de LOI, el valor medido del MRC 802-1 está más cerca del valor certificado, por esto mismo se obtiene un sesgo menor, como en el caso del Mg que es de 42 veces más bajo.

**Tabla 8.** Valores de fracción de masa (w) del material de control considerando LOI y GOI.

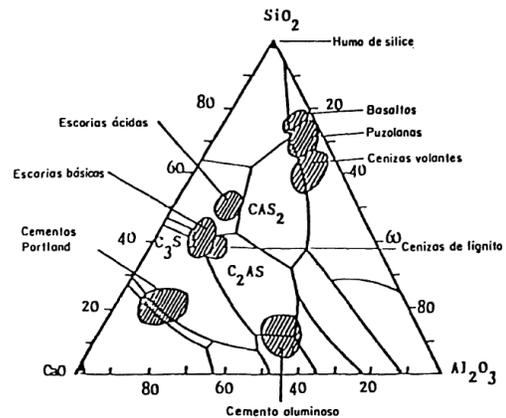
Analito	Valor de Pérdida o Ganancia	Coefficiente de correlación R <sup>2</sup>	Valor de Certificado (%w/w)	Valor de calibración (%w/w)	Sesgo relativo absoluto (%)
Mg	GOI	0.9923	2.87	2.91	1.4
	LOI	0.9924	2.87	3.45	59.5
Al	GOI	0.9998	8.53	7.97	8.5
	LOI	0.9924	8.53	9.46	10.9
Si	GOI	0.9993	15.16	14.26	5.9
	LOI	0.9991	15.16	16.78	10.7
K	GOI	0.9654	0.491	0.499	1.6
	LOI	0.9650	0.491	0.596	21.4
Ca	GOI	0.9982	30.62	32.72	6.9
	LOI	0.9980	30.62	38.75	26.6
Ti	GOI	0.9690	0.366	0.371	1.4
	LOI	0.9970	0.366	0.45	23.1
Mn	GOI	0.9943	0.46	0.48	4.9
	LOI	0.9949	0.46	0.57	23.5
Fe	GOI	0.9935	0.576	0.632	9.7
	LOI	0.9997	0.576	0.715	24.1

**4. DISCUSIÓN**

Para este trabajo el principal problema se presentó en la determinación del valor LOI o GOI, ya que el material estuvo dando valores muy diferentes y al aplicarlos en la preparación de muestras y el MRC de control, los resultados de medición no correspondían al valor certificado. Las escorias siderúrgicas de alto horno son el resultado de la combinación de la ganga acida "arcillosa" del

material de hierro y de las cenizas de azufre del coque (igualmente de carácter ácido), con la cal y la magnesia (ambos compuestos básicos) de las calizas más o menos dolomíticas utilizadas como fundentes. Esto las condiciona como materiales no muy simples de medir. La combinación de los óxidos ácidos (SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y óxidos básicos (CaO y MgO), y la formación de los constituyentes de la escoria tiene lugar por fusión a alta temperatura (1600°C), y enfriamiento del magma fluido desde 1400°C hasta temperatura ambiente [2]. La posición de las escorias de alto horno en el sistema ternario CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> está indicada en la figura 2 y es fácil advertir las diferentes transformaciones de fase que surgen con pequeños cambios de composición y que se ven influenciadas por la temperatura. Por lo que se debe considerar que una escoria tiene un comportamiento no predecible, y las características químicas, mineralógicas y morfológicas de las escorias están determinadas por el proceso con el que fueron generadas durante el periodo de refinación. Lo anteriormente mencionado explica el comportamiento inesperado al determinar su valor de calcinación (LOI o GOI).

El valor de LOI o GOI, es básico para la preparación de las pastillas fundidas de la muestra y del MRC, ya que una vez fundidos se miden en el espectrómetro de FRX y se obtiene la proximidad entre estas y los patrones sintéticos.



**Figura 2.** Diagrama ternario de CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> [2].

Una posible solución si se desea preparar escorias por fusión y es difícil decidir si tiene un comportamiento de LOI o GOI, sería preparar la muestra usando 1 g, o la cantidad deseada, de la escoria previamente calcinada. Se considera que al tomar la cantidad de muestra ya calcinada, en ésta ya se efectuaron todos los cambios debido a la temperatura, así no existirá variación en el momento

de efectuar la fusión ni para la muestra ni para los MRC de control y la comparación entre ellos puede efectuarse directamente. Cabe mencionar que la preparación de muestra, para medir en cualquier técnica analítica, es de vital importancia, ya que no hay nada que pueda sustituir una mala preparación de muestra.

Los valores finales de fracción de masa para la muestra analizada muestran una DER menor al 2 %, excepto para el azufre que es del 7.4 % . Lo que demuestra que la preparación con los ajustes del valor GOI son repetibles. El valor DER del azufre es podría deberse posiblemente, más que a la preparación de la muestra en estas mediciones a la homogeneidad inherente del material.

Los valores de sesgo relativo del material de control indican que definitivamente era necesario considerar sólo el primer valor de calcinación, el cual representaba la correcta transformación que sufre la muestra durante la fusión.

En este punto se debe resaltar que los valores obtenidos de la regresión de calibración, específicamente el coeficiente de correlación  $R^2$ , realizada con los calibradores sintéticos, es muy confiable y no es necesario considerar las pérdidas por calcinación ya que los patrones se preparan en base a 1 g de "muestra sintética". Las mediciones químicas que se han efectuado con curvas de calibración de calibradores sintéticos, han sido comparables con técnicas analíticas más sofisticadas como ICP-MS. El método de reconstitución ha sido usado en la certificación de varios materiales de referencia de reconocimiento internacional [6]. Adicionalmente el método de reconstitución ha demostrado ser confiables y exactos en pruebas de intercomparación a nivel del Comité Consultativo de la Cantidad de Materia (CCQM), el cual es un organismo parte de los Comités Consultivos que se forma por expertos y son presididos por miembros del Comité Internacional de Pesos y Medidas (CIMP), que forman parte de la convención del Metro [13].

## CONCLUSIONES

Aunque en el CENAM, desde hace años, la elaboración de calibradores sintéticos para FRX es una práctica común en la certificación de materiales de referencia, en algunos casos de muestras que no son de origen totalmente natural, el proceso requiere de algunas consideraciones.

Principalmente en este caso la determinación de los valores LOI y GOI, la cual si no es medida adecuadamente, puede arrastrar errores afectando el valor final. Sin embargo, indudablemente la posibilidad del uso de calibradores sintéticos reconstituidos muy semejantes a la muestra problema, y preparados gravimétricamente, permite que la cuantificación se acerque aun más al valor verdadero de cada analito.

Por otra parte, entre los residuos producidos en siderúrgicas de alto horno, la escoria representa el de más alto porcentaje. El gran impacto que sobre el medio ambiente ejerce este material ha llevado a desarrollar diversas técnicas para su reaprovechamiento, previa caracterización de sus propiedades físicas y químicas, es por eso la importancia de lograr una buena determinación de su composición química para darle un uso posterior.

Sin embargo debido al proceso casi único de cada colada en los procesos de fundición, este en algún momento puede tornarse complicado, por lo que la posibilidad de tener un MRC similar a la escoria a analizar facilita la cuantificación y un correcto uso del material que se este caracterizando.

## AGRADECIMIENTOS

Se agradece al sistema de desarrollo profesional SIDEPRO del CENAM el apoyo otorgado para el estudiante que participó en este trabajo. Así mismo, agradecemos al Ing. José Antonio Salas Tellez, Director de la Dirección de Materiales de Referencia por todas las facilidades y apoyo brindados para el desarrollo de este proyecto.

## REFERENCIAS

- [1] Havanagi V. G., Sinha A.K., Arora V.K., Mathur S. **WASTE MATERIALS FOR CONSTRUCTION OF ROAD EMBANKMENT AND PAVEMENT LAYERS.** International Journal of Environmental Engineering Research. Volume 1, Issue 2. 2012. Pag51-59. ISSN 2278-1331.
- [2] Puertas F. **ESCORIAS DE ALTO HORNO, COMPOSICIÓN Y COMPORTAMIENTO HIDRÁULICO.** 1993. Materiales de construcción. Vol. 43. N.º 229, enero/febrero/marzo 1993.

- [http://digital.csic.es/bitstream/10261/55875/1/74\\_0.pdf](http://digital.csic.es/bitstream/10261/55875/1/74_0.pdf) Enero 2014.
- [3] G. Staats, S. Noak, **QUALITÄTSSICHERUNG IN DER ANALYTIK DIE REKONSTITUTION - EINE METHODE ZUR OPTIMIERUNG DER RICHTIGKEIT VON ANALYSE.** 1996. First edition.
- [4] Nakayama K., Nakamura T. **CALIBRATING STANDARDS USING CHEMICAL REAGENTS FOR GLASS BEAD X-RAY FLUORESCENCE ANALYSIS OF GEOCHEMICAL SAMPLES.** X-Ray Spectrometry.2008, Vol. 37. P. 204 – 209
- [5] Molina A., Zapata E., Salas A., Guardado A. **MÉTODO DE RECONSTITUCIÓN PARA SU USO EN ESPECTROMETRÍA DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X.** Simposio de Metrología 2012. [http://www.cenam.mx/sm\\_2012/doctos/SM2012-040.pdf](http://www.cenam.mx/sm_2012/doctos/SM2012-040.pdf) ISBN 978-607-96162-0-5
- [6] M.Ostermann, **HIGH PRECISION X-RAY FLUORESCENCE ANALYSIS (XRF) BY RECONSTITUTION TECHNIQUE.** Chapter 1: Inorganic Analysis.
- [7] Sieber J. **MATRIX-INDEPENDENT XRF METHODS FOR CERTIFICATION OF STANDARD REFERENCE MATERIALS.** JCPDS-International Centre for Diffraction Data 2002, Advances in X-ray Analysis, vol. 45 pag 493-504, 2002.
- [8] Ramírez E., Salas A. **PREPARACIÓN Y VALIDACIÓN DE PATRONES DE REFERENCIA SINTÉTICOS PARA FLUORESCENCIA DE RAYOS X EN LOS ANÁLISIS DE MATERIALES DE REFERENCIA DE MATRIZ NATURAL.** Simposio de Metrología <http://www.cenam.mx/publicaciones/gratuitas/descarga/memorias%20simposio/documentos/ta-or077.pdf>.
- [9] S. Noack, R. Matschat, **KEY COMPARISON: FINAL REPORT ON KEY COMPARISON CCQM-K42: DETERMINATION OF CHROMIUM, COPPER, IRON, MANGANESE AND ZINC IN ALUMINUM ALLOY.** Metrologia, Vol. 45, Issue 1A, pp. 08012. (2008).
- [10] A. Hioki, M. Kurahashi, G. Turk, R Matschat, S. Recknagel, **CCQM-K33 FINAL REPORTA:**
- DETERMINATION OF MINOR ELEMENTS IN STEEL.** Metrologia 43 08007. (2006).
- [11] E. Zapata. **DETERMINACIÓN DE CROMO, PLOMO Y CADMIO EN POLIETILENO POR FUSIÓN DE BORATOS MEDIANTE FLUORESCENCIA DE RAYOS X.** Universidad Autónoma de Querétaro. (2011).
- [12] ASTM C114. **STANDARD TEST METHOD FOR CHEMICAL ANALYSIS OF HYDRAULIC CEMENT.** 2007. American Section of the International Association for Testing Materials. 2013.
- [13] Salas J. Ramírez E. **FINAL REPORT CCQM K 57 CHEMICAL COMPOSITION OF CLAY.** 2009. [http://kcdb.bipm.org/appendixb/appbresults/ccqm-k57/ccqm-k57\\_final\\_report.pdf](http://kcdb.bipm.org/appendixb/appbresults/ccqm-k57/ccqm-k57_final_report.pdf)

# DESARROLLO DE UN MATERIAL DE REFERENCIA PARA EVALUAR EL CONTENIDO DE FASES ALFA Y BETA EN UNA ALEACIÓN COBRE ZINC

Yadira Maldonado<sup>1</sup>, Héctor Herrera<sup>2</sup>, Fernando Juárez<sup>3</sup>, Aarón Rodríguez<sup>1</sup>, José M. Juárez<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Centro Nacional de Metrología, km 4,5 carretera a Los Cués, Municipio del Marqués, C. P. 76246 Querétaro, México. <sup>2</sup>Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco. Departamento de Materiales. Av. San Pablo 180, Col Reynosa Tamaulipas, C.P. 02200, México, D.F. <sup>3</sup>CIITEC, Cerrada de Cecati S/N. Col. Santa Catarina Azcapotzalco, CP 02250 México D. F

Corresponding autor: [juarez@cenam.mx](mailto:juarez@cenam.mx) (01 442) 2110500 ext. 3257

**Resumen:** This study describes the development of activities to produce and characterize a candidate to reference material of a copper zinc alloy which is not currently available in the market. This reference material will be useful in evaluating the content of alpha and beta phases to verify the accuracy in counting phases according to standard test method ASTM E562-11 and to validate some commercial programs designed for the quantification of phases. The alloy was purchased in the domestic market, however for the purposes intended it must have high chemical and microestructural homogeneity. Therefore, the alloy was analyzed by optical microscopy, scanning electron microscopy, X-ray diffraction, X-ray fluorescence spectrometry and by the method ASTM E562-08, for the evaluation of homogeneity and finally to determine the phase content.

**Keywords:** Reference Material, scanning electron microscopy, X-ray diffraction

## 1. INTRODUCCIÓN

Este proyecto “Desarrollo y certificación de una aleación cobre zinc, para la evaluación del contenido de fases alfa y beta, lote DMR 483a”, tiene como objetivo, determinar y certificar el % de las fases alfa y beta en esta aleación, por medio de microscopía óptica, espectrometría de dispersión de rayos X, fluorescencia de rayos X y difracción de rayos. Cuya valor final es contar con un primer lote de patrones certificados de una aleación Cu-Zn, el cual podrá ser utilizado como material de referencia en las industrias del ramo metalmeccánico y metalúrgico para el control de calidad en sus procesos de manufactura.

Un fin alternativo de este material es poder ofrecer una referencia fidedigna y segura para los quehaceres analíticos, por lo que el primer paso para establecer si es un candidato confiable es determinar su homogeneidad química de los elementos cobre y azufre y de las fases alfa y beta, presentes en la aleación.

## 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

### Composición química elemental.

Se preparó la superficie de las muestras analizadas con un acabado a espejo de 0.5  $\mu\text{m}$ , para poder

medir posteriormente la composición química elemental, con un espectrómetro de fluorescencia de rayos X, marca PANalytical, modelo Axios a 25 KeV y 20 mA, también se realizaron mediciones con un espectrómetro de dispersión de energía de rayos X acoplado a una microsonda analítica JXA-8200 a 15kV en 10 áreas de 250  $\mu\text{m}^2$  por muestra.

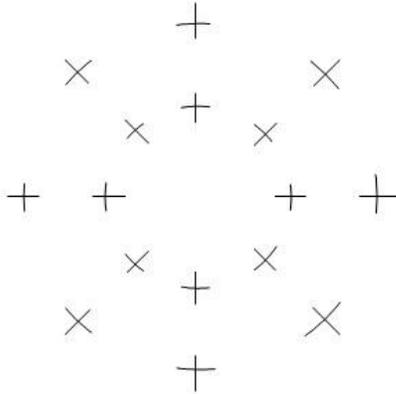
### Cálculo de la fracción volumen de una fase mediante la norma ASTM E 562-11 <sup>[1]</sup>.

Las muestras pulidas a espejo se atacaron químicamente utilizando el reactivo que consiste de: 2 g de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  + 8 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 100 mL de  $\text{H}_2\text{O}$ , con el mismo tiempo de ataque en cada muestra, se procedió a realizar la evaluación de la microestructura y la homogeneidad de esta.

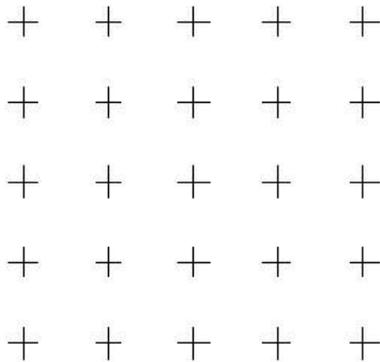
### Método de cálculo: semicuantitativo.

Microscopía óptica aplicando la norma ASTM E 562-11. Este es uno de los métodos de la “Microscopía Óptica Cuantitativa” para la caracterización de materiales. Esta norma describe un procedimiento para estimar estadísticamente la fracción volumen de un constituyente identificable o fase, mediante la intersección de puntos de una malla, con la microestructura de un material. La malla de puntos puede ser usada en 2 configuraciones “circular y cuadrada”, figuras 1 y 2, cada una de ellas, según el campo observado; ya sea directamente en el

microscopio (la circular) ó (la cuadrada), sobre una pantalla de LCD (Liquid Crystal Display) y una imagen de video o fotomicrografía.



**Figura 1.** Configuración de malla circular, que puede ser colocada en una rejilla ó en uno de los objetivos del microscopio.



**Figura 2.** Configuración de malla cuadrada, esta puede ser impresa en un acetato para colocarla sobre una fotomicrografía ó sobre una pantalla de LCD (Liquid Crystal Display).

Esta norma establece, en sus tablas 2 y 3, la magnificación de la fotomicrografía, en este caso de 500X en este caso, los campos de observación, 50 en este caso y el espaciamiento de puntos en la malla con respecto al tamaño promedio de la fase de interés (que en este caso es la fase beta de la aleación Cu - Zn), utilizamos 40 puntos en la rejilla. Entonces el cálculo de la fase de interés se rige por la ecuación:

$$P_p = \frac{P_i}{P_t}(100)$$

Dónde:

Pp = Porcentaje de la fracción volumen de la fase de interés.

Pi = Puntos de intersección

Pt = Puntos en la rejilla

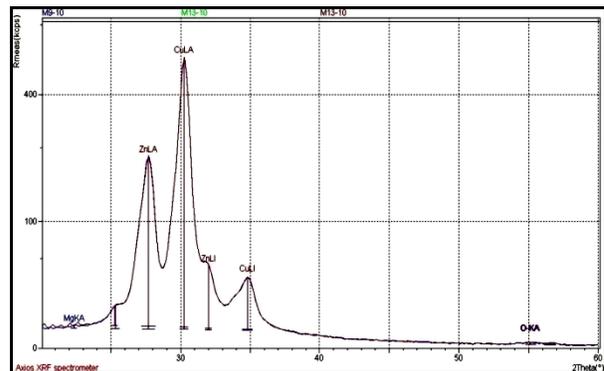
**Análisis cualitativo de fases cristalinas presentes por difracción de rayos X.**

Se realizó análisis cualitativo de las fases cristalinas presentes en la aleación Cu-Zn, por medio de la técnica de difracción de rayos X (DRX), los parámetros de operación en el difractómetro fueron los siguientes: intervalo de ángulo 2θ de 30 a 120 grados, tensión eléctrica de 25 keV y corriente eléctrica de 20 mA

**3. RESULTADOS Y DISCUSIONES**

**Composición química elemental.**

Ocho probetas fueron analizadas mediante FRX, el espectro representativo de los análisis se observan en la figura 3, la intensidad de los picos de Cu y Zn presentes y fueron cuantificadas por el software Súper Q, aquí se utilizó el material de referencia certificado SRM 1107 Naval Brass, como material de control.



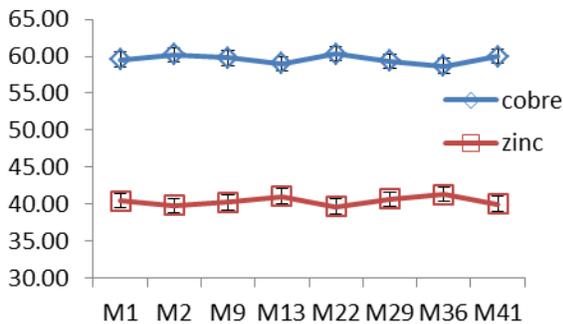
**Figura 3.** Espectro característico FRX, se observan las intensidades correspondientes a las radiación fluorescente característica del cobre y del zinc respectivamente.

Los resultados del análisis químico elemental se presentan en la tabla 1.

**Tabla 1. Resultados de la composición química elemental obtenidos por FRX.**

Muestra	% fracción masa	
	cobre	zinc
M1	59.54	40.46
M2	60.22	39.78
M9	59.79	40.21
M13	58.98	41.02
M22	60.34	39.66
M29	59.36	40.64
M36	58.69	41.31
M41	60.01	39.99
<b>Promedio</b>	<b>59.62</b>	<b>40.38</b>
<b>desvest</b>	<b>0.59</b>	<b>0.59</b>
<b>Ustd</b>	<b>0.21</b>	<b>0.21</b>
<b>CV</b>	<b>0.35</b>	<b>0.51</b>

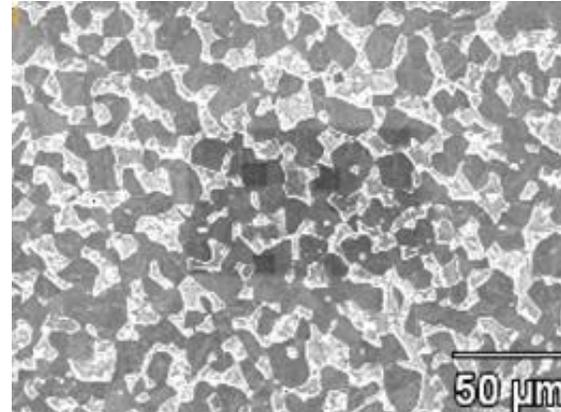
En la figura 4 se presenta la gráfica de los resultados obtenidos para cada muestra, en donde se observa repetibilidad de los resultados entre las muestras analizadas.



**Figura 4. Gráfica de los valores de composición química elemental obtenidos mediante la técnica FRX, para los elementos cobre y zinc.**

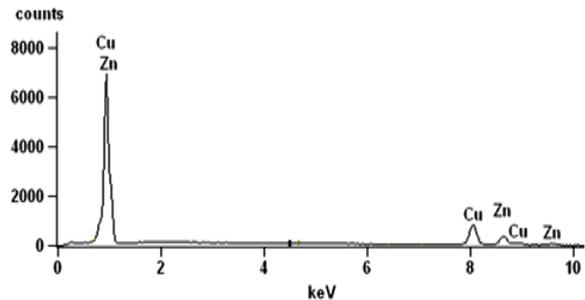
Por otro lado, se determinó la composición química elemental de la aleación Cu-Zn por medio de microanálisis en la matriz global y en las fases alfa y beta, por medio del espectrómetro de dispersión de energía de rayos X (EDEX) acoplado a un microscopio electrónico de barrido de electrones (MEB).

En la figura 5 se observa la superficie obtenida con el microscopio electrónico de barrido un ejemplo de una de las muestras,



**Figura 5. Superficie de la aleación Cu-Zn preparada metalográficamente, aquí se observa la fase alfa y fase beta homogéneamente distribuidas.**

En la figura 6 se presenta un ejemplo de los espectros obtenidos por EDEX.



**Figura 6. Espectro característico de la aleación Cu-Zn, obtenido por EDEX, aquí, se observan las intensidades correspondientes a los elementos cobre y zinc**

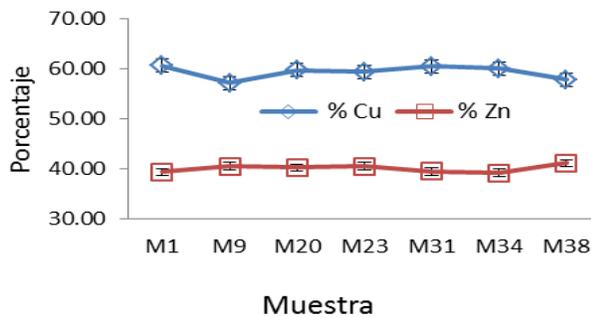
Los resultados del microanálisis químico elemental global se presentan en la tabla 2 y la gráfica correspondiente se presenta en la figura 7.

**Tabla 2.** Resultados de la composición química elemental obtenidos por EDEX en la matriz de la aleación Cu-Zn.

MUESTRA	% fracción masa	
	% Cu	% Zn
M1	60.57	39.43
M9	57.21	40.57
M20	59.72	40.28
M23	59.42	40.58
M31	60.48	39.52
M34	60.06	39.23
M38	57.80	41.15
<b>Promedio</b>	59.32	40.11
<b>Desv. Est.</b>	1.32	0.72
<b>Incert. Est.</b>	0.50	0.27
<b>C. V.</b>	0.84	0.68

**Cálculo de la fracción volumen de una fase mediante la norma ASTM E 562-11.**

Se realizó el conteo sistemático de puntos en 3 probetas elegidas aleatoriamente, los campos analizados por muestra fueron 50. La medición de cada muestra se realizó por triplicado en 3 días distintos.



**Figura 7.** Gráfica de los valores de composición química elemental obtenidos por EDEX, para los elementos cobre y zinc.

Por este método se cuantificó la fase beta, para obtener el porcentaje de la fase remanente alfa, sólo se resta el porcentaje de fase beta menos el 100 %. Es decir: si de la fase beta tenemos un 28.07 %, por lo tanto, de fase alfa tenemos 71.93 %. En la

siguiente tabla 3, se observa el resumen de los resultados obtenidos.

**Tabla 3.** Resultados de la valores obtenidos mediante la aplicación de la norma ASTM 562-11, para determinar las fase beta de la aleación de Cu-Zn.

% fase beta	M1	M2	M3
DIA 1	26.125	29.575	28.530
DIA 2	28.150	30.500	25.700
DIA 3	26.525	28.820	29.180
<b>Promedio</b>	26.933	29.632	27.803
<b>Desv. Std.</b>	1.072	0.841	1.850
		<b>Promedio T.</b>	28.123
		<b>Desv.Std. T</b>	1.377

De los resultados obtenidos del porciento de fase beta se procedió a determinar la homogeneidad por medio de análisis estadístico, ANOVA, en donde el parámetro de decisión es a través de la hipótesis nula  $H_0 = F_{cal} < F_{teor}$ , lo que significa que la F calculada debe ser menor que la F teórica para confirmar que no existe diferencias en el lote, es decir, que éste es homogéneo. La tabla 4 presenta los resultados de ANOVA para la fase beta de la aleación Cu-Zn.

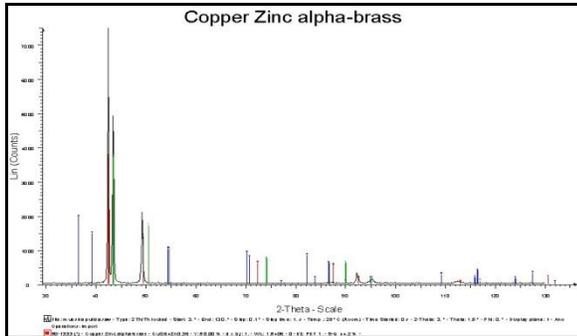
**Tabla 4.** Resultados de ANOVA, en donde se observa una  $F_{cal} < F_{teor}$ , lo cual nos indica homogeneidad en las muestras medidas.

RESUMEN				
Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza
M1	3	80.800	26.933	1.150
M2	3	88.895	29.637	0.708
M3	3	83.410	27.803	3.424

ANÁLISIS DE VARIANZA					
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Valor crítico para F
Entre grupos	11.380	2	5.6903	3.232	5.143
Dentro de los grupos	10.563	6	1.7606		
Total	21.944	8			

### Análisis cualitativo de fases cristalinas presentes por difracción de rayos X.

Los resultados obtenidos mediante esta técnica son principalmente cualitativos, y tienen la finalidad de comprobar que existen dos fases cristalinas en el material de análisis. Un ejemplo de los difractogramas, mostrado en la figura 8, ilustra los picos característicos correspondientes a cada una de las fases  $\alpha$  y  $\beta$  presentes en el material analizado.



**Figura 8.** Difractograma de rayos X, en el que se pueden observar los dos picos característicos correspondientes a las fases alfa y beta de la aleación de Cu-Zn.

### 4. CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos, se considera al lote DMR 483a homogéneo en el % fracción volumen de fase alfa y % fracción volumen de fase beta.

Los resultados obtenidos en diferentes muestras del candidato a material de referencia por medio de las técnicas de FRX y EDEX nos indican una composición química global homogénea (para el Cu y Zn), de igual forma la observación y evaluación de resultados de la microestructura por medio de microscopía óptica y aplicando de la norma ASTM E-562-11, nos presentó que las fases alfa y beta se encuentran distribuidas homogéneamente, por lo tanto, el material es un candidato adecuado para la certificación de la cantidad de estas fases.

Los resultados obtenidos mediante la norma ASTM E-562-11 son: 71.93 % para la fase alfa y 28.07 % para la fase beta. Ambos resultados son aproximados a los obtenidos teóricamente utilizando el diagrama de fases Cu-Zn, por lo tanto, nuestro método de conteo puede ser validado y el desarrollo de este material de referencia puede pasar al proceso de certificación.

Los coeficientes de variación obtenidos para todas las técnicas de DRX y FRX utilizados son menores al 2.5 %, lo cual también nos indica homogeneidad en las muestras.

El trabajo próximo será certificar el % de fases alfa y beta utilizando la técnica de difracción de rayos X con el programa topaz y conjuntar los análisis de microscopía y DRX con su respectivo cálculo de incertidumbre de acuerdo a la "Guide to Expression of Uncertainty in Measurement", BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP, OIML, 2008.

### REFERENCIAS

- [1] ASTM International, **STANDARD TEST METHOD FOR DETERMINING VOLUME FRACTION BY SYSTEMATIC MANUAL POINT COUNT**, Designation: E 562-11, 2011.
- [2] American Society for Metals, **VOLUME 9 METALLOGRAPHY AND MICROSTRUCTURES** ASM International 1985.
- [3] American Society for Metals, **BINARY ALLOW PHASE DIAGRAMS VOLUME 2**, ASM International 1992.
- [4] BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP, OIML **GUIDE TO THE EXPRESSION OF UNCERTAINTY IN MEASUREMENT**, 1998.

# SEPARACIÓN Y PURIFICACIÓN DE ISÓTOPOS DE URANIO Y TORIO DE MUESTRAS GEOLÓGICAS, POR MEDIO DE CROMATOGRAFÍA DE INTERCAMBIO IÓNICO

Ofelia Pérez Arvizu<sup>1,\*</sup>, Jesús Antonio Sánchez Tapia<sup>1</sup>, Selene Hermsillo Granados<sup>1</sup>, Juan Pablo Bernal<sup>1</sup>.  
<sup>1</sup>Universidad Nacional Autónoma de México, Blvd. Juriquilla 3001, Juriquilla Qro C.P.76230  
 01(442) 2381104 [operez@geociencias.unam.mx](mailto:operez@geociencias.unam.mx)

**Resumen:** El desarrollo de nuevas técnicas químicas y espectrométricas ha permitido que elementos que se encuentran muy empobrecidos en la naturaleza como es el Uranio y Torio puedan medirse con precisión y exactitud sus relaciones isotópicas. Después de la digestión de la muestra el U y Th son separados de la matriz por un procedimiento altamente eficiente de cromatografía utilizando la resina de TRU-Spec. La fuerte afinidad de éstos elementos por este material permite el uso de columnas extremadamente pequeñas y por consecuencia se puede reducir la cantidad de reactivos utilizados, aun cuando la cantidad de muestra sea grande (arriba de 0.5 g). La presente investigación tiene como objetivo presentar los fundamentos de la cromatografía de líquidos de intercambio iónico para la separación y purificación de isótopos radioactivos <sup>234</sup>U y <sup>230</sup>Th en muestras geológicas, así como mediciones preliminares de la relación <sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U en un espectrómetro de masas de multicolector MC-ICPMS.

## 1. INTRODUCCIÓN

La cuantificación de <sup>234</sup>U y <sup>230</sup>Th es uno de los retos más difíciles para cualquier laboratorio de geocronología debido a la baja abundancia y actividad de estos isótopos. La fracción masa *w* promedio del Uranio en la corteza terrestre es de tan solo 2.7 mg/kg lo anterior implica que en una roca promedio la fracción masa de <sup>230</sup>Th puede llegar a ser, unos cuantos ng/kg, mientras que el <sup>234</sup>U puede estar unas 4 o 5 veces más concentrado que el <sup>230</sup>Th.

La separación y pre-concentración de estos elementos en la matriz en la que se encuentran, es esencial para la remoción de interferencias en el intervalo espectral o de masas de los isótopos de Uranio y Torio.

Los materiales que son más comúnmente utilizados para ser fechados utilizando series de Uranio son los carbonatos secundarios (estalagmitas, caliche, carbonatos pedogénicos, travertinos) y biogénicos (corales) del cuaternario, debido a que en el ambiente en donde se forman el fraccionamiento entre Uranio y Torio es muy eficiente [1]. El fechamiento radiométrico es un procedimiento técnico empleado para medir la edad de las rocas, minerales y restos orgánicos. En todos los casos se miden las proporciones de un isótopo padre y sus descendientes, de los que se conoce su periodo de semi-desintegración. Los isótopos a medir dependen del tipo de muestra y de la antigüedad de

los restos que se quieran datar [2]. En años recientes el uso de la Cromatografía Iónica como técnica de separación selectiva que permite tener a los distintos componentes de una mezcla separados por su afinidad ha hecho posible que podamos medir de manera precisa relaciones isotópicas utilizando espectrometría de masas de multicolector con plasma acoplado (MC-ICP-MS) por sus siglas en inglés.

El espectrómetro de masas de sector magnético y multicolector combina la alta eficiencia de una fuente de ICP con colectores múltiples de Faraday además de contar con un sector magnético de doble enfoque lo que hace posible que se produzcan picos planos en el tope, esenciales para una alta precisión en mediciones de relaciones isotópicas.

Estudios anteriores como los que realizó Shen et al [3] indican que se necesitaban mayor cantidad de resina de 0.6 a 1 mL para evitar el fraccionamiento isotópico de Th y el U, Potter y col. [4] utilizaron de 0.5 a 0.6 mL de resina en su separación obteniendo resultados con mediciones de la relación <sup>232</sup>Th/<sup>230</sup>Th por debajo del 0.4% de reproducibilidad en la medición [3], esto indica que es posible utilizar pequeñas cantidades de resina para lograr separar el U y el Th de sus interferentes y de esta manera asegurar una buena reproducibilidad en la medición.

En el Centro de Geociencias se desarrolló esta metodología tomando como base lo realizado por Lu y col [5], se usaron columnas de polietileno de

capacidad de 1000 $\mu$ L y se adicionaron 0.25mL de resina de intercambio iónico TRU-Spec de Eichrom la cual tiene un sistema de extracción de N-octilfenil, N-di-isobutil oxido carbamolfosfano (abreviado CMPO) disuelta en N-Tri-butil fosfato (TBP) específico para U-Th y se midieron las relaciones isotópicas de U y Th en un MC-ICPMS Neptune Plus con las características anteriormente descritas.

## 2. Parte Experimental

La separación de U y Th de muestras geológicas es comúnmente llevada a cabo en columnas de intercambio iónico en solución acuosa utilizando una mezcla de HNO<sub>3</sub> y HF. En ésta técnica sin embargo se pueden usar columnas muy grandes con altos volúmenes de reactivos y necesita de múltiples pasos para obtener una muestra lo suficientemente limpia para poderse medir por métodos espectrométricos. Hemos aplicado éste procedimiento de separación química usando la resina TRU-Spec y logramos excelentes rendimientos químicos y factores de recuperación.

### 2.1 Descripción del sistema:

#### 2.1.1. Materiales y reactivos

Resina de intercambio iónico Tru-Spec marca Eichrom de 100 a 200 mallas.

Acido nítrico destilado en casa (sub-boiling)

Acido clorhídrico destilado en casa (sub-boiling)

Acido fluorhídrico destilado en casa (sub-boiling)

Materiales de referencia utilizados:

IGLA-1 Material de referencia del Instituto de geología (Andesita) el cual fue certificado por pruebas interlaboratorios. [15]

IGLD-1, Material de referencia del Instituto de Geología (dolomita) la cual fue certificada por pruebas interlaboratorios. [16]

BHVO-2, Material de referencia certificado por la United States Geological Survey (Basalto). [6].

#### 2.1.2 Instrumentación

QICP-MS espectrómetro de masas de cuadrupolo con plasma acoplado por inducción X-Series II marca Thermo Elemental equipado con celda de reacción (figura 1).

Neptune\_ Plus marca Thermo Elemental equipado con nueve copas de Faraday, este instrumento cuenta con una fuente de plasma y dos analizadores duales uno eléctrico y magnético con colectores múltiples (figura 2).



**Figura 1.** Espectrómetro de masas de cuádruplo Thermo X series II (QICP-MS)

#### 2.1.3 Preparación de la muestra

Todo el material utilizado en este estudio es de Teflón PFA, el cual fue lavado con ácidos calientes (HCL, HNO<sub>3</sub>) por periodos de 24 h y enjuagados con agua desionizada (18 M $\Omega$ ). Los ácidos usados para la digestión y separación química fueron destilados por el método de sub-boiling en un destilador comercial de teflón PFA.

Las muestras silicatadas se pesaron de acuerdo a la fracción masa de U y Th, después fueron digeridas por tratamiento secuencial con HF/HNO<sub>3</sub> y 6 M de HCl por periodos de 12 h.

La muestra digerida se llevó a sequedad y posteriormente se adicionó HNO<sub>3</sub> 2 N hasta su introducción a la columna.

#### 2.1.4 Separación y purificación en columnas de intercambio iónico.

Las columnas de intercambio iónico que se utilizaron para este trabajo fueron simples puntas de pipeta de polietileno libre de metales acondicionadas con un filtro en la punta y lavadas previamente, se adicionó 0.25 mL de resina en agua de 18,2  $\mu\Omega$ /cm<sup>2</sup>, el proceso de separación se describe en la tabla 1.

**Tabla 1. Procedimiento químico para la separación de Th y U en muestras carbonatas y silicatos**

Paso	descripción	Eluyente
Resina	TRU-Spec resina 0.25 mL 200 a 400 mallas	
Limpieza	6 mL de 0.2 M HCL 6 mL 0.1 M	
Acondicionamiento	1.5 mL 2N de HNO <sub>3</sub>	
Cargar muestra	5 mL en alícuotas de 0.2 mL 2 mL de 2 M de	Elución de todos los elementos mayores
Lavado	HNO <sub>3</sub> 4 mL de 3M de HCL en alícuotas de 0.5 mL 0.1 mL de HCL 0.1 N y HF 0.3 N Colocar 5 alícuotas de 0.5 mL de HCL	Elución de tierras raras REE
Colección de Th	0.5 M Colocar 5 alícuotas de 0.5 mL de 0.1M HCL y	Thorio
Colección de U	0.3 M de HF	Uranio

**2.1.5 Medición de las fracciones empleando QICP-MS.**

La medición de la fracción masa obtenida en la separación fue realizada por un espectrómetro de masas de cuádruplo (QICP-MS), se midieron los isótopos de Sr, Ba, Pb, Lu, Sm, La, Th y U para ver en que fracción se obtienen las tierras raras altas y donde obtenemos la mayor fracción masa de los elementos, algunos parámetros de medición se presentan en la tabla 2.

**Tabla 2. Resumen de las parámetros para la medición de U-Th en QICP-MS**

Descripción del componente	Valor
Lente de extracción (V)	-152.94
Profundidad (mm)	120
Flujo de gas de nebulización (mL/min)	0.85
Flujo de gas auxiliar (mL/min)	0.68
Flujo de gas de enfriamiento (mL/min)	16.39

**2.1.6 Medición de las relaciones isotópicas empleando MC-ICP-SFMS.**

El instrumento utilizado fue un Neptune-Plus (figura 2), en el cuál la geometría de doble enfoque permite producir picos planos al tope “flat-topped” los cuales son esenciales para lograr la alta precisión en las mediciones de relaciones isotópicas.

La configuración de las copas para la medición de U y Th se presenta en la tabla 3, en este caso se

trabajaron solamente dos copas altas (H1y H2), una baja (L1) y la central.

**Tabla 3. Configuración del multicolector para el análisis isotópico de U/Th en el quipo Neptune\_Plus**

Colector	L1	C	H1	H2
U/Th	<sup>229</sup> Th	<sup>230</sup> Th	<sup>232</sup> Th	<sup>235</sup> U



**Figura 2. Espectrómetro de masas de multicolector con plasma acoplado por inducción (MC-ICP-SFMS)**

Todas las mediciones se hicieron con un nebulizador desolvatador “Aridus”, acoplado al Neptune-Plus el cual incrementa la sensibilidad de 5 a 10 veces, reduciendo al mismo tiempo el consumo de muestra, al tener un flujo de introducción de

30uL/min. La precisión en la medición de relaciones isotópicas solo es posible con una buena corrección de la discriminación de masa, y ésta es particularmente importante en este tipo de instrumentos.

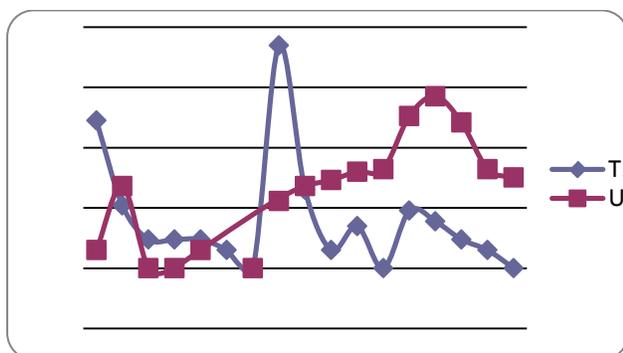
### 3. RESULTADOS

#### 3.1 Separación de Torio y Uranio.

El procedimiento químico usando la resina de TRU-Spec logró excelentes rendimiento arriba del 95 % para ambos U y Th y logramos una separación apropiada para U y Th de otros elementos como son: Sr, Ba, Pb, Lu, Sm y La. Por lo tanto, se puede decir que esta metodología es capaz de evitar estas impurezas y tener fracciones lo más limpias posibles.

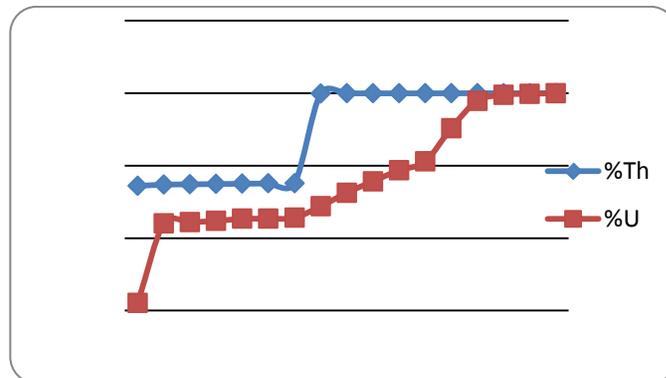
Comparado con otras técnicas convencionales de separación, ésta metodología es superior en términos de rendimiento químico y simplicidad, dado que solo se requiere un solo paso de columna para ambas, separación y purificación. También es capaz de manejar grandes cantidades de muestra arriba de 1g comparado con otras técnicas [9].

En la gráfica 3 se muestran los porcentajes de adsorción U y Th en el material de referencia IGL (carbonatos). En el eje de las "y" se muestra en escala logarítmica el porcentaje de adsorción de ambos elementos, y en el eje de las "x" el eluyente que se utilizó en cada fracción, cabe hacer notar que para el Th la elución se realiza en un solo paso al cambiar el HNO<sub>3</sub> al HCl, para el caso del U es necesario juntar tres fracciones para obtener una elución casi del 100% al utilizar la mezcla de HF-HCL.



**Figura 3.** Adsorción de U y Th en la resina de intercambio iónico Tru-Spec y su posterior elución por medio del mezcla de ácidos específicos para cada elemento en la muestra IGLA-1.

En la gráfica 4 observamos en el eje de las "y" los porcentajes de recuperación para ambos elementos U y Th y en el eje de las "x" cada una de las fracciones recolectadas durante el proceso de separación, en ellas se observa cómo se va incrementando la fracción masa de cada uno de los elementos hasta llegar al 100% de recuperación, con esto demostramos que la metodología es la adecuada para el uso propuesto.



**Figura 4.** Porcentajes de recuperación de la fracción masa de U y Th y su correspondiente fracción en la muestra IGLA-1.

También es importante mencionar que no solo importa recuperar la mayor cantidad del elemento sino la pureza con que este se pueda obtener para que al momento de hacer la medición no tengamos problemas de interferencias.

#### 3.2 Mediciones en el MC-ICP-SFMS de Uranio.

La cantidad necesaria para poder medir con suficiente precisión la relación <sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U es de aproximadamente 300 ng en la muestra con esto aseguramos una señal cercana a los 11 V.

Para este estudio en particular se utilizó el Material de referencia certificado del NIST SRM-960 [14] y se realizaron 90 réplicas o mediciones de éste material, en la tabla 4 solo se presentan las primeras 10 de ellas.

La secuencia de medición que se siguió fue intercalando entre cada dos muestras un material de referencia hasta obtener un total de 90 mediciones, el valor de la media y la desviación estándar se muestran en la tabla 4, estos resultados están de acuerdo con los reportados por otros trabajos Chen et al. [12]. Stirling et al. [13]

**Tabla 4.** Medición de la relación isotópica del  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  para ver la reproducibilidad en el material de referencia certificado del NIST SRM-960.

Relación $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ medida como 90 replicas por MC-ICP-MS	
Muestra	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ( $\pm 2\sigma$ )
NIST SRM960	5.28E-05
	5.15E-05
	5.29E-05
	5.10E-05
	4.99E-05
	5.19E-05
	5.02E-05
	5.09E-05
	5.12E-05
	4.99E-05
	5.17E-05
	5.02E-05
	5.09E-05
	5.19E-05
	5.35E-05
	5.09E-05
	5.19E-05
	Promedio
Desvest (n=90)	1.43E-06
% Coef. Var.	2.80

#### 4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Dado que la separación de U y Th es compleja por la pequeña fracción masa de elementos en la roca madre, es importante contar con un método que en una sola etapa pueda realizar las dos objetivos propuestos en este trabajo, otro punto importante de mencionar que para tener una buena precisión en la de la relación isotópica es prioritario contar con los elementos en su forma más pura libre de interferencias, de esta manera se realizarán pocas correcciones.

Así como se tiene la ventaja de utilizar una columna muy pequeña reduciendo por lo tanto el consumo de reactivos y a la vez es capaz de procesar grandes cantidades de muestra.

Otros factores importantes a tomar en cuenta en la medición de las relaciones isotópicas de U y Th es que ésta es ampliamente controlada por la sensibilidad y las características del detector, y la reproducibilidad en la corrección de la discriminación de masa.

#### 5. CONCLUSIONES

Comparada con otras técnicas convencionales este procedimiento de separación es novedoso porque solo requiere un paso para separar y purificar U y Th de matrices carbonatas y muestras de roca con alto contenido de silicio, es necesario realizar más pruebas para calcular de manera más precisa el rendimiento en cuanto a fracción masa del U y Th ya que solamente verificamos en esta etapa la adsorción y que obtuvieras de la manera más pura a los elementos.

#### 6.- REFERENCIAS

- [1] Dorale, J.A., Edwards, R.L., Alexander, Jr., E.C., Shen, C.-C., Richards, D.A., and Cheng, H., 2004, **URANIUM-SERIES DISEQUILIBRIUM DATING OF SPELEOTHEMS: CURRENT TECHNIQUES, LIMITS, AND APPLICATIONS**, in Mylroie, J., and Sasowsky, I.D., eds., Studies of Cave Sediments: Physical and Chemical Records of Paleoclimate, New York, Kluwer Academic/Plenum Publishers, p. 177–197.
- [2] Roth, E. Poty, B; (Eds) 1985. **METHODES DE DATATION POR LES PHENOMENES NUCLEARS NATURELS**, Masson. Paris.
- [3] Chuan-Chou Shen, R. Laurence Edwards, Hai Cheng, jeffer A. Dorale, Rebecca B. Thomas, S. Bradley Moran, Sarah E. Weinstein, Henriquetta N. Edmonds. **URANIUM AND THORIUM ISOTOPIC AND CONCENTRATION MEASUREMENT BY MAGNETIC SECTOR INDUCTIVELY COUPLED PLASMA MASS SPECTROMETRY.** Chemical Geology 185(2002) pp165-178
- [4] Potter Emma-Kate, Stirling Claudien, Andersen, Morten; Hallidar, Alex. **HIGH PRECISION FARADAY COLLECTOR MC-ICP-MS THORIUM ISOTOPE RATIO DETERMINATION.** International Journal of Mass Spectrometry 247 (2005) pp 10-17.
- [5] Xiaozhong, L., Rehnkamper, M., Der-Cheng, L. **HIGH PRECISION TH/TH Y U/U MEASUREMENTS USING ENERGY-FILTERED ICP MAGNETIC SECTOR MULTIPLE COLLECTOR MASS SPECTROMETRY.**(1997A). In International

- Journal Mass Spectrometry No. 171 (1997) 105-117.
- [6] United States Geological Survey **CERTIFICATE OF ANALYSIS BASALT**, Hawaiian Volcanic Observatory, BHVO-2
- [7] Bernal, J.P., Beramendi, L.E. **REVISIÓN DE ALGUNOS GEOCRONÓMETROS RADIOMÉTRICOS APLICABLES AL CUATERNARIO.** (2010)
- [8] Bernal, J.P., Railsback, L.B. **INTRODUCCIÓN A LA TABLA PERIÓDICA DE LOS ELEMENTOS Y SUS IONES PARA LAS CIENCIAS DE LA TIERRA.**, (2008).
- [9] Louis Rosenfeld. **FOUR CENTURIES OF CLINICAL CHEMISTRY.** CRC Press. (1999), p 72 a 75.
- [10] E. Foffman, V. Stroobant. **MASS SPECTROSCOPY, PRINCIPLES AND APPLICATIONS.** 2<sup>nd</sup> Ed. 1999.
- [11] Agueda, J. Anguita, F. Araña, V. López Ruiz, J. **GEOLOGÍA.** Madrid. Editorial rueda, S.L. pp 448-480.
- [12] J. H. Chen, R. L. Edwards, G. L. Wasserburg. Earth Planet. Sci Lett. 96 (1989) 241.
- [13] C. H. Stirling, T. M. Esat, M. T. McCulloch, K. Lmbeck. Earth Planet. Sci Lett. 135 (1995) 115.
- [14] **SRM 960 MATERIAL DE REFERENCIA CERTIFICADO URANIO METAL 99% DE PUREZA**  
<https://www.nist.gov/srmors/certificates/archive/960.pdf>
- [15] **IGLA-1 MATERIAL DE REFERENCIA INSTITUTO DE GEOLOGÍA.**  
[\[http://www.geologia.unam.mx/igl/deptos/geoq/frx/calidad/certificados/IGLa-1.pdf](http://www.geologia.unam.mx/igl/deptos/geoq/frx/calidad/certificados/IGLa-1.pdf)
- [16] **IGLD-1 MATERIAL DE REFERENCIA INSTITUTO DE GEOLOGÍA.**  
[\[http://www.geologia.unam.mx/igl/deptos/geoq/frx/calidad/certificados/IGLd-1.pdf](http://www.geologia.unam.mx/igl/deptos/geoq/frx/calidad/certificados/IGLd-1.pdf)

# DESARROLLO DE LOS MÉTODOS DE EXTRACCIÓN Y CUANTIFICACIÓN POR CG-FPD EN UN CANDIDATO A MATERIAL DE REFERENCIA DE ACEFATO Y METAMIDOFOS EN AGUACATE

Avila C. Marco<sup>1</sup>, Ramírez F. Diana<sup>2</sup>, Arce O. Mariana<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Centro Nacional de Metrología, Dirección de Análisis Orgánico

Carretera a los Cués km 4.5. CP 76246, Mpio. El Marqués, Querétaro, México.

Tel. 2110500 aavila@cenam.mx; [marce@cenam.mx](mailto:marce@cenam.mx)<sup>2</sup> Instituto Tecnológico de Celaya, Dpto. de Ingeniería Bioquímica, Av. Tecnológico s/n, colonia FOVISSSTE C.P. 38010, Celaya, Guanajuato, México  
dianag\_rmz@hotmail.com

**Resumen:** Adaptando un método de extracción para matriz compleja, se obtuvieron extractos de un Candidato a Material de Referencia de plaguicidas en aguacate liofilizado, el cual contiene acefato y metamidofos. Para la obtención de estos extractos se probaron varios métodos, encontrando que al hacer una extracción con acetonitrilo acidificado con ácido acético al 1% y agua desionizada, seguida de una segunda extracción solo con acetonitrilo obtenemos una recuperación cercana al 100%, y al emplear una mezcla de sorbentes para la etapa de limpieza se minimiza la coelución de interferencias grasas en el extracto obteniendo una buena recuperación de los analitos. En la parte del análisis de los extractos se utilizó un cromatógrafo de gases con detector fotométrico de flama (CG-FPD), esto por su selectividad con los compuestos organofosforados, obteniendo una buena resolución y definición de los compuestos, lo que nos permitió hacer un cálculo preliminar de la concentración de plaguicidas presentes en la muestra.

## 1. INTRODUCCIÓN

México es el principal productor de aguacate a nivel mundial [1] como todo fruto, es susceptible a plagas y enfermedades que pueden llegar a mermar los niveles de producción, para combatir y/o evitar esto, los productores hacen uso de diversos plaguicidas, sin embargo existen normatividades que especifican los límites máximos residuales (LMR) que pueden presentar, aspecto que se debe tener presente al comercializar con otros países. Como ejemplo de éste es el caso de Japón, el segundo país importador de aguacate mexicano, el cual en 2011 reportó 23 casos de violaciones a los límites de residuos de plaguicidas en aguacate, siendo la causa la presencia de acefato y metamidofos, los cuales son compuestos organofosforados que exhiben una alta toxicidad para el ser humano y que están prohibidos para este producto.

Los Límites Máximos Residuales de acefato y metamidofos en aguacate registrados en las normatividades de los principales países importadores de este fruto se indican en la Tabla I, que a continuación se presenta.

**Tabla I. Límite máximo residual permisible (LMR) para los plaguicidas en los principales países importadores.**

Plaguicida	Límite máximo permisible	
	Acefato (mg/kg)	Metamidofos (mg/kg)
México <sup>[2]</sup>	0	0
Estados Unidos <sup>[3]</sup>	0	0.01
Canadá <sup>[4]</sup>	0.02	0
Japón <sup>[5]</sup>	0.01	0.01
Unión Europea <sup>[6]</sup>	0	0

Una de las acciones empleadas para solucionar y evitar estos rechazos consiste en el establecimiento de referencias confiables, para fortalecer así a todos los miembros del sector. Para establecer estas referencias se emplean métodos validados de extracción y cuantificación.

Para la extracción de los plaguicidas presentes en alimentos lo primero es hacer una extracción sólido-líquido, para esto los distintos métodos propuestos utilizan mezclas muy variadas de disolventes, dependiendo por ejemplo, del contenido graso de la matriz<sup>[7]</sup> sin embargo, esta extracción pudiera arrastrar algunos compuestos indeseados, por lo que es necesaria una etapa de limpieza o purificación del extracto. En 2003 se desarrolla una

metodología de extracción simple para muestras de alimentos conocido como QuEChERS<sup>[8]</sup>, por sus siglas en inglés, “Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, and Safe”<sup>[9]</sup> (rápido, fácil, barato, efectivo, robusto y seguro), el cual se basa en una extracción en dos etapas: en la primera extracción líquido-líquido usando acetonitrilo y una sal, seguida de una etapa de limpieza en fase sólida dispersiva para remover las interferencias para su posterior análisis por cromatografía, este método ha probado ser exitoso para la detección de diversos plaguicidas en muestras con alto contenido graso usando CL-MS/MS y CG-MS/MS para su análisis<sup>[10]</sup>; a pesar de que es un método relativamente nuevo, ha sido ampliamente aceptado por la comunidad internacional de analistas de residuos de plaguicidas, y existen una gran cantidad de publicaciones en las que aplican este método ya sea en su forma original o con variaciones del mismo.<sup>[11-14]</sup>

Como consecuencia de las características tan específicas de los plaguicidas y la necesidad de contar con métodos cada vez más precisos, específicos, exactos y robustos, claramente las técnicas cromatográficas resultan ser la opción más adecuada para este tipo de determinaciones tanto a nivel cualitativo como cuantitativo.<sup>[15]</sup>

En este trabajo se planteó una modificación del método reportado con la finalidad de aprovechar la capacidad de eliminación de interferencias de la muestra para así asegurar la correcta medición de los plaguicidas; el análisis de los extractos se hizo con un cromatógrafo de gases equipado con un detector fotométrico de llama (FPD), el cual es específico para compuestos que contienen fósforo y azufre en su molécula<sup>[16]</sup>. El objetivo de este trabajo es desarrollar una metodología de extracción que minimice las interferencias de matriz al momento del análisis y que dé como resultado una buena recuperación de los plaguicidas, también se busca optimizar el método de cuantificación del CG-FPD para obtener la mejor definición de los picos característicos de los compuestos y así poder cuantificar con certeza la concentración de acefato y metamidofos presente en el Candidato a Material de Referencia de plaguicidas en aguacate.

## 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

### 2.1. Reactivos

Se utilizaron estándares analíticos de acefato, metamidofos y dimetoato, marca Accu Standards, para preparar las disoluciones madre con las que se adicionaron las muestras de aguacate libre de

plaguicidas. El acetonitrilo grado HPLC, el ácido acético, el hexano y el cloruro de sodio usado en la extracción fueron marca J.T. Baker, Para la etapa de limpieza del extracto se emplearon tubos de limpieza dispersiva que contienen 3g sulfato de magnesio ( $MgSO_4$ ), 1.5g de amina primaria-secundaria (PSA) y 1.5g C18 marca Agilent. Las muestras se tomaron de un Candidato a Material de Referencia de plaguicidas en aguacate liofilizado y la muestra utilizada como blanco de matriz de un Candidato a Material de Referencia de aguacate libre de plaguicidas liofilizado.

### 2.2. Equipos

Para el proceso de extracción se usó un homogeneizador de tejidos marca OMNI International modelo GLH, una centrifuga marca eppendorf modelo 5804 R, un evaporador de nitrógeno marca Organomation Associates, Inc y para el análisis de los extractos se usó un Cromatógrafo de Gases marca Agilent, modelo GC System 7890A con Detector Fotométrico de Flama (CG-FPD).

### 2.3. Procedimiento de extracción

Se tomaron muestras de un candidato a material de referencia de aguacate liofilizado libre de plaguicidas para obtener el perfil de la matriz y para las pruebas de adición de patrón en matriz se prepararon dos curvas de calibración, una de acefato con tres niveles, 800, 1500 y 2500 ng/g, y otra con tres niveles de metamidofos, 2000, 4500 y 6000 ng/g, como la cuantificación de los plaguicidas se basó en el método de Estándar Interno se adicionó una concentración única de dimetoato (1000 ng/g) a todos los niveles. Para la obtención del extracto se pesa 1g de muestra en un tubo de centrifuga de 50 mL, se le adicionan 15 mL de acetonitrilo acidificado al 1% y 5 mL de agua desionizada, se deja reposar 30 min. Se lleva al homogeneizador de tejidos por 1 min., se pasa al sonicador por 10 min. para después centrifugar a 5000 rpm por 15 min. a 4°C, se decanta el sobrenadante en otro tubo de centrifuga, para asegurar la completa extracción de los analitos de la matriz se hace una re-extracción adicionando 10 mL de acetonitrilo al sedimento, homogeneizando de nuevo por 1 min. y se centrifuga para mezclar el sobrenadante con el de la primera extracción y a esto se le agrega 1g de NaCl, se agita en vortex por 1 min. y se deja reposar hasta que se separen las dos fases. Se toma la fase orgánica y se le agrega el tubo de limpieza dispersiva, se agita en vortex por 1 min. y se centrifuga a 5000 rpm por 15min a 4°C, el líquido sobrenadante se evapora a sequedad

para después reconstituir el extracto en una mezcla de hexano-acetona (1:1), esto se transfiere a un vial ámbar y se inyecta en el CG-FPD.

En la figura 1 se muestra el diagrama de bloques del proceso que se aplicó para la extracción, se trabajó con dos candidatos a Materiales de Referencia, uno de aguacate libre de plaguicidas que se usó como blanco y el otro de acefato y metamidofos en aguacate.



Figura 1. Diagrama de Bloques del proceso de extracción

**2.4. Condiciones de medición**

Se empleó un Cromatógrafo de gases Marca Agilent, modelo CG System 7890A con detector fotométrico de flama (FPD) y una columna HP-5 (30 m x 320 µm x 0.25 µm) Agilent. Las condiciones del equipo: inyector 250°C, Temperatura horno 60°C, Rampa de temperaturas: 60 °C (1 min), 20 °C/min hasta 228 °C (0.5 min), 5 °C/min hasta 280 °C (2 min), volumen de inyección 2µL en modo splitless, Helio como gas acarreador a un flujo de 5mL/min, para el detector un flujo de H2 de 70mL/min y de Aire 100mL/min.

**3. RESULTADOS**

**3.1. Resultados de la optimización del método de extracción.**

En la figura 2 se muestra el extracto concentrado después del proceso de limpieza.

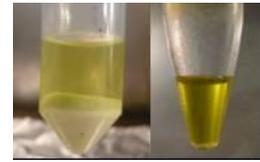


Figura 2. a) Etapa de limpieza del extracto, b) extracto final.

En la tabla II se muestra el porcentaje de recuperación de acuerdo al área observada del acefato adicionado a la muestra blanco.

Tabla II. Porcentaje de recuperación de acefato en el blanco adicionado.

	Área integrada	% Recuperado
Extracción 1	497.4	92.7%
Extracción 2	38.9	7.2%
Extracción 3	0.5	0.1%
total	536.8	100.0%

**3.2. Resultados Método cromatográfico**

Para la identificación inicial de los compuestos se inyectaron las disoluciones madre de acefato, metamidofos y dimetoato, en las figuras siguientes se muestran los cromatogramas obtenidos, para las disoluciones de calibración, blanco de aguacate, blanco adicionado y candidato a Material de referencia de acefato y metamidofos.

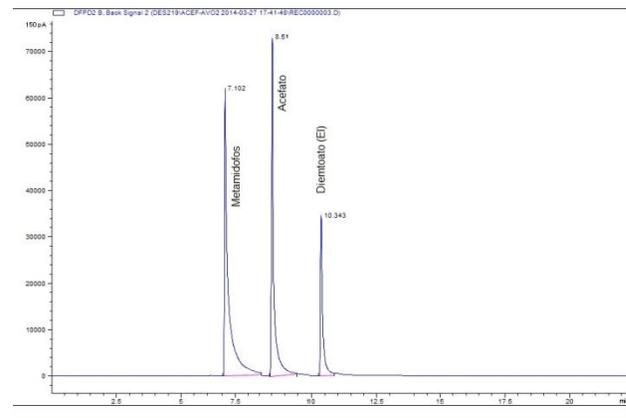


Figura 3. Cromatograma de las disolución de acefato, metamidofos y dimetoato.

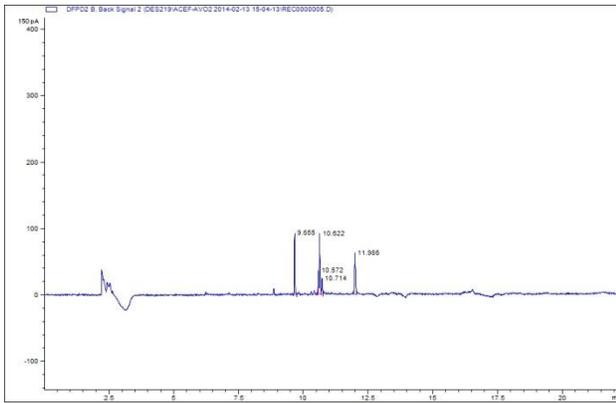


Figura 4. Cromatograma del aguacate blanco de extracción.

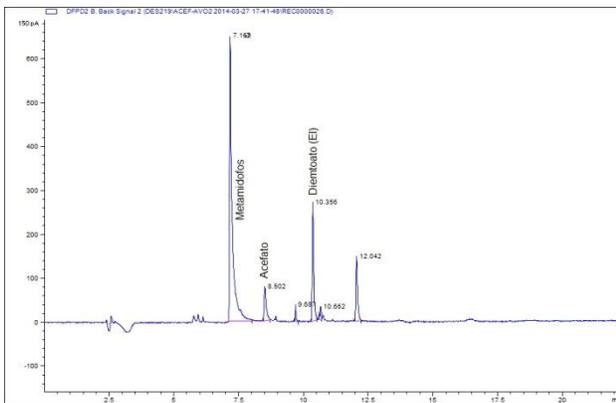


Figura 5. Cromatograma del aguacate blanco adicionado con los plaguicidas.

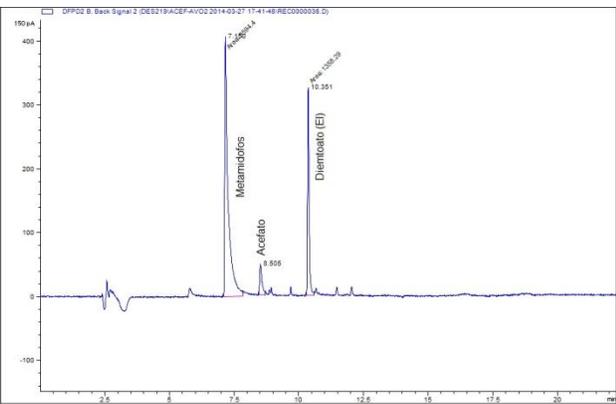


Figura 6. Cromatograma del aguacate candidato a material de referencia de acefate y metamidofos.

De acuerdo a la optimización de la metodología cromatográfica, se encontraron que los límites de detección para el acefate y metamidofos fueron: (472 y 421) ng/g, respectivamente; y los límites de

cuantificación de (769 y 1306) ng/g respectivamente.

**3.2. Resultados de la cuantificación analítica**

En base a las curvas de calibración realizadas en matriz usando aguacate libre de plaguicidas adicionado con estándar se prepararon dos curvas, una de acefate con tres niveles, (800, 1500 y 2500) ng/g, y otra con tres niveles de metamidofos, (2000, 4500 y 6000) ng/g, todos los niveles con 1000 ng/g de dimetoato; se cuantificaron seis muestras del candidato por triplicado, en la Figura 7, se muestran los datos de dispersión de los resultados en las muestras analizadas obteniéndose una fracción de masa de acefate de 1677 ng/g, con U= 202 ng/g; en la Figura 8, se muestra la fracción de de metamidofos de 6778 ng/g, con U= 1071 ng/g; las líneas rojas muestran la incertidumbre de medición a un nivel de confianza del 95% y las barras de error representan la variación de los resultados de las tres submuestras, analizadas por triplicado.

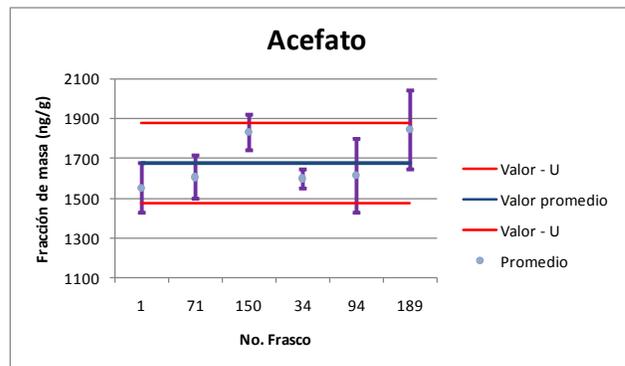


Figura 7. Fracción de masa de acefate en las muestras del CMR.

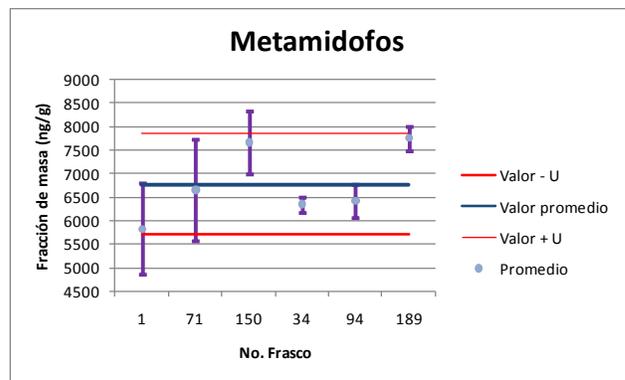


Figura 8. Fracción de masa de metamidofos en las muestras del CMR.

#### 4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La intención de probar varias metodologías de extracción fue asegurar que la extracción fuera lo más cercana al 100%, teniendo la mejor limpieza posible para evitar interferencias en la cuantificación.

Entre las variantes del método de extracción, se probó con cartuchos amino (-NH<sub>2</sub>), los cuales son empleados para la purificación de compuestos de carácter básico o como adsorbente polar sin embargo se podían observar las gotas de grasa en las paredes del tubo en donde se concentró el extracto; en otra de las pruebas se probó con cartuchos ciano (CN), los cuales son empleados en la extracción de compuestos polares, en este método el extracto tiene menos color que el obtenido con los cartuchos amino, pero sigue presentando un gran contenido de grasa, debido a éstas, aunado a esto, los cromatogramas presentaban picos deformados y no tenían la repetibilidad adecuada, debido a estas observaciones se decidió probar con un tubo de limpieza dispersiva, ya que el MgSO<sub>4</sub> ayuda a eliminar los remanentes de agua del extracto, la PSA sirve para la eliminación de pigmentos polares y azúcares, y el C18 para la eliminación de grasas, lípidos y componentes no polares, como se muestra en la Fig. 1 imagen (a), se puede apreciar a simple vista como los sorbentes retienen estas interferencias y se obtiene un extracto más claro Fig. 1 imagen (b), en donde no se aprecian las gotas de grasa como con los otros métodos; probando con distintos volúmenes de acetonitrilo, acetonitrilo con ácido acético, con agua desionizada se concluyó que el uso de acetonitrilo acidificado más agua desionizada en la primera extracción y puro acetonitrilo en la segunda extracción se obtienen casi la totalidad de los analitos, esto se corroboró haciendo tres extracciones a una misma muestra, y como se observa en la tabla II, que con la primera extracción se tiene una recuperación mayor al 90%, y que en la segunda extracción se tiene casi el 100% de la recuperación, por lo que se concluye que con dos extracciones es suficiente para la recuperación de los analitos.

El cromatograma del perfil de matriz obtenido de la inyección de la muestra blanco de aguacate libre de plaguicidas (Fig 4), muestra muy pocas interferencias, las cuales no coeluyen con ninguno de los mensurandos, lo que nos permite identificar y cuantificar los plaguicidas de interés en la muestra.

La Fig. 5 es un ejemplo de los cromatogramas obtenidos de los blancos adicionados, se puede apreciar fácilmente la presencia de nuestros 3 plaguicidas de interés, en el minuto 7.16 aparece el pico de metamidofos, en 8.50 aparece acefato y en 10.35 el dimetoato como estándar interno.

Como se puede apreciar en los resultados de cuantificación la fracción de masa de acefato de 1677 ng/g, con U= 202 ng/g, lo que da una incertidumbre relativa del 12 %; y la fracción de metamidofos de 6778 ng/g, con U= 1071 ng/g; lo que da una incertidumbre relativa del 16 %; considerando la complejidad de la matriz, se consideran adecuados estos valores, no obstante se pretende seguir trabajando para disminuir la incertidumbre de la medición.

Los valores cuantificados se encuentran arriba de los límites máximos permisibles, con el fin de garantizar que los materiales de referencia contengan estos mensurandos. Adicionalmente, se debe de calcular la cantidad de muestra necesaria para que se puedan cuantificar concentraciones debajo de los límites máximos permisibles, de acuerdo a los límites de cuantificación estimados.

#### 5. CONCLUSIONES

Aunque el aguacate es una matriz compleja de analizar, debido principalmente a su alto contenido de grasas, con los resultados obtenidos podemos concluir que el método de extracción desarrollado es eficiente y el hacer uso de la mezcla de materiales sorbentes se retiene la mayor parte de las interferencias, facilitando la medición de los analitos de interés. El método de análisis programado en el CG-FPD mostró ser el adecuado, pues tenemos una buena resolución de los compuestos, así como una buena definición de los mismos, y el tener ya establecidos estos métodos nos permitirá seguir con los análisis de homogeneidad y la cuantificación del acefato y metamidofos para la certificación del lote Candidato a Material de Referencia de acefato y metamidofos en aguacate.

#### AGRADECIMIENTOS

A Judith Sainz, Victor Maldonado y Liliana García, quienes prepararon el candidato a material de referencia.

A Rancho las Pilas, por su apoyo, comprensión y disposición para exponer algunos árboles de aguacate a plaguicidas para la elaboración del lote.

Al Instituto Tecnológico de Celaya por el apoyo a la estudiante que está realizando su tesis profesional.

## REFERENCIAS

- [1] SIAP. (08 de 2013). **SISTEMA DE INFORMACIÓN AGROALIMENTARIA Y PESQUERA. (SAGARPA)**, de [http://w6.siap.gob.mx/comercio/con\\_producto.p hp.Consulta](http://w6.siap.gob.mx/comercio/con_producto.p hp.Consulta) 10 de 09 de 2013
- [2] **MÉXICO: PUBLICACIÓN DE LISTA DE PLAGUICIDAS APROBADOS PARA USARSE EN LOS CULTIVOS POR LA SAGARPA Y LA SECRETARÍA DE SALUD.**
- [3] **TOLERANCES AND EXEMPTIONS FOR PESTICIDE CHEMICAL RESIDUES IN FOOD**, 2013; <http://www.law.cornell.edu/cfr/text/40/180.108>.
- [4] Health Canada; **MRL DATABASE FOR AVOCADO**; <http://pr-rp.hc-sc.gc.ca/mrl-lrm/index-eng.php>
- [5] EU pesticides database, **ACTIVE SUBSTANCES, REG. (EU) NO 899/2012**. Pesticides Web Version - EU MRLs; [http://ec.europa.eu/sanco\\_pesticides/public/?vent=substance.historic](http://ec.europa.eu/sanco_pesticides/public/?vent=substance.historic).
- [6] **THE JAPANESE POSITIVE LIST SYSTEM FOR AGRICULTURAL CHEMICAL RESIDUES IN FOODS**, 2006; Fuente: <http://www.m5.ws001.squarestart.ne.jp/foundation/search.html>
- [7] Sampedro MC, Gómez de Balugera Z, Goicolea A, Barrio RJ (1998) **DETERMINATION OF THE INSECTICIDE PYRIDAFENTHION IN RIVER WATER, SOILS AND WINE BY ADSORPTIVE STRIPPING VOLTAMMETRY**. Food Add Contam 15: 793-800.
- [8] Anastassiades M, Lehotay SJ, Stajnbaher D, Schenck FJ. 2003. **FAST AND EASY MULTIRESIDUE METHOD EMPLOYING MECN EXTRACTION/ PARTITIONING AND DISPERSIVE SOLID-PHASE EXTRACTION FOR THE DETERMINATION OF PESTICIDE RESIDUES IN PRODUCE**. J. AOAC 86:412-431.
- [9] F. J. Schenck and J. E. Hobbs (July 2004). **EVALUATION OF THE QUICK, EASY, CHEAP, EFFECTIVE, RUGGED, AND SAFE (QUECHERS) APPROACH TO PESTICIDE RESIDUE ANALYSIS**. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology (New York: Springer) 73 (1): 24-30.
- [10] Chamkasem N, Ollis LW, Harmon T, Lee S, Mercer G. 2013. **ANALYSIS OF 136 PESTICIDES IN AVOCADO USING A MODIFIED QUECHERS METHOD WITH LC-MS/MS AND CG-MS/MS**. Journal of Agricultural and Food Chemistry 61: 2315-2329.
- [11] Lehotay SJ, deKok A, Hiemstra M, van Bodengraven P (2005) J AOAC Int 88(2):595-614.
- [12] Hancock P, Dunstan J, Wauschkuhn C, Fügel D, Anastassiades M (2005) Waters Application Note 72001439EN. Waters, Milford, MA.
- [13] Hancock P (2006) Waters Application Note 720001607EN. Waters, Milford, MA.
- [14] European Committee for Standardization/Technical Committee 275 (Standards under development) (2007) **FOODS OF PLANT ORIGIN: DETERMINATION OF PESTICIDE RESIDUES USING GC-MS AND/OR LC-MS (MS) FOLLOWING ACETONITRILE EXTRACTION/PARTITIONING AND CLEANUP BY DISPERSIVE SPE-QUECHERS METHOD**. European Committee for Standardization, Brussels.
- [15] Watson D, **PESTICIDES, VETERINARY AND OTHER RESIDUES IN FOOD**. Cambridge, GBR (2004).
- [16] Bicchi C, D'Amato A, Bal C (1997) **MULTIRESIDUE METHOD FOR QUANTITATIVE GAS CHROMATOGRAPHIC DETERMINATION OF PESTICIDE RESIDUES IN SWEET CHERRIES**. J AOAC Int 80: 1281-1286.

# CUANTIFICACIÓN DE HOJA DE MAÍZ GENÉTICAMENTE MODIFICADA POR LA TÉCNICA DE PCR EN TIEMPO REAL Y DIGITAL

Lizbeth Gutiérrez A., Luis Castillo D., Felipe Arguijo P., Blanca Gómez C., Abraham Acatzi S.\*  
CNRDOGM-SENASICA  
Km 37.5 Carretera Federal México-Pachuca  
Estado de México, Tecámac de Felipe Villanueva Centro, C.P. 55740  
Tel. Conm. (55) 59 05 10 00, Ext. 53040  
[abraham.acatzi@senasica.gob.mx](mailto:abraham.acatzi@senasica.gob.mx)

**Resumen:** Para tener un método confiable en la cuantificación de organismos genéticamente modificados (OGM) con muestras de hojas de maíz en México, se evaluó la técnica de Reacción en Cadena de la Polimerasa digital (dPCR). Se cuantificaron dos materiales de referencia certificados (MRC) con el evento MON810, los cuales se utilizaron para verificar la plataforma OpenArray® Real-Time PCR System, obteniéndose resultados comparables. Una vez verificada la técnica se llevó a cabo la cuantificación de mezclas de ADN de maíz GM al (10, 1 y 0.1) % por PCR en tiempo real y digital, asociando la incertidumbre de la medición.

## 1. INTRODUCCIÓN

Actualmente la PCR es la técnica más utilizada para el análisis de los productos derivados de la biotecnología moderna. En particular la PCR en tiempo real o qPCR ofrece las características de ser una técnica sensible, rápida y cuantitativa, sin embargo, existen limitaciones como la necesidad de utilizar un calibrante, y para el caso de un laboratorio que trabaja bajo un Sistema de Gestión basado en la normativa internacional ISO/IEC 17025 se deben utilizar MRC por un instituto de metrología [1], lo cual, en muchos eventos con modificación genética no se encuentran disponibles de forma inmediata en México. Dichas limitaciones han sido superadas por la nueva técnica de dPCR, la cual permite realizar la amplificación desde una sola molécula de ADN, basada en el concepto de diluciones límite, utilizada para enriquecer secuencias minoritarias por un proceso de partición, permitiendo así y a través de una respuesta lineal la cuantificación sin necesidad de un calibrante como referencia, y además no presentará diferencias potenciales por efectos de la matriz entre el estándar y la muestra bajo investigación como ocurre en la qPCR [2]. La técnica de dPCR no ha sido aplicada para la cuantificación de muestra de hoja de maíz GM, por lo cual en este estudio se evaluó la cuantificación de mezclas conteniendo el evento MON810 en fracción masa.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

### 2.1. Cuantificación de MRC por dPCR.

Se realizó la medición de dos MRC en la plataforma OpenArray® Real-Time PCR System a fin de comparar el valor del certificado con el obtenido experimentalmente para validar la técnica de dPCR.

Se evaluó la concentración en número de copias del plásmido ERM®-AD413, el cual se analizó con y sin digestión enzimática [3]. La amplificación sólo se realizó con la secuencia MON810, ambos ensayos fueron evaluados en tres concentraciones nominales (50, 100 y 200) copias, correspondientes a (0.33, 0.66 y 1.32) copias por reacción, respectivamente. Se cuantificó también el MRC DMR436IIa en dos diferentes cantidades de ADN (0.1 y 1 ng) para la amplificación de la secuencia MON810. Para cada una de las mediciones, se realizaron cuadruplicados, en donde cada una incluyó el promedio de 11 subarreglos utilizados en la placa de dPCR y se consideró un subarreglo sin la adición de ADN como control de reactivos para cada concentración. El volumen por subarreglo, de acuerdo al manual del equipo, fue de 5 µL por reacción que contenían 2.5 µL de 1X TaqMan® OpenArray® Digital PCR Master Mix (Applied Biosystems Inc., Foster City, CA, USA), sonda y cebadores a una concentración final de 180 nM y 300 nM, respectivamente.

### 2.2. Procesamiento de hojas de maíz

**2.2.1. Toma de muestra.** A partir del permiso de liberación al ambiente 094/2010 [4], se recolectaron

aleatoriamente 51 hojas de maíz del cultivo GM, conteniendo el evento MON810 y 32 hojas de maíz convencional en las cuales se esperaba la ausencia de la modificación.

**2.2.2. Acondicionamiento.** Se cortó la punta de todas las hojas (convencionales y GM), sin exceder 3 cm, con el objetivo de verificar en cada una de ellas el evento MON810 o bien la ausencia de la modificación según correspondiera. Con el resto de cada hoja se formaron lotes de  $(1 \pm 0.05)$  g, se etiquetaron y almacenaron a  $-20$  °C.

**2.2.3. Liofilización** Las hojas que recibieron el proceso de liofilización, se almacenaron primero a  $-70$  °C durante 48 h, se colocaron en la liofilizadora (LABCONCO, Kansas City, MO, USA) y se activó el sistema de vacío (presión 0.22 mBar). Cuando el equipo llegó a las condiciones de trabajo ( $-52$  °C y 0.22 mBar de presión) se comenzó el registro de tiempo; las muestras se pesaron 3 veces (6, 24 y 48) h hasta que el peso fue constante, posteriormente se almacenaron a  $-20$  °C.

**2.2.4. Extracción de ADN.** La extracción de ADN genómico de las hojas se realizó con el uso del método comercial Fast ID Genomic DNA Extraction Kit (Genetic ID NA, Inc. Fairfield, IA, USA) de acuerdo con las instrucciones del fabricante. El ADN de las muestras se almacenó a  $-20$  °C.

**2.2.5. Identificación del evento específico MON810.** A fin de corroborar que las hojas modificadas tuvieran el evento de transformación, se realizó su identificación en el equipo de PCR tiempo real ABI7500 (ABI, ibid) usando TaqMan® Universal PCR Master Mix, cebadores y sondas TaqMan® (ABI, ibid) cuyas secuencias fueron tomadas del método validado por la Joint Research Center [5]. *hmgA*: (f) TTg gAC TAg AAA TCT CgT gCT gA, (r) gCT ACA TAg ggA gCC TTg TCC T, (s) FAM-CAA TCC ACA CAA ACg CAC gCg TA-TAMRA. MON810: (f) TCg AAg gAC gAA gA CTC TAA CgT, (r) gCC ACC TTC CTT TTC CAC TAT CTT, (s) FAM-AAC ATC CTT TgC CAT TgC CCA gC-TAMRA. Cada hoja se analizó por duplicado para la identificación del evento específico MON810 y un duplicado para el gen endógeno *hmgA*; cada pozo contenía los reactivos necesarios para una reacción final de 20  $\mu$ L, que incluía 10  $\mu$ L de Master Mix sonda y cebadores a una concentración final de 180 nM y 300 nM, respectivamente. Para cada análisis por PCR se cargaron controles negativos que contenían ADN de otra especie diferente a la de *Zea*

*mays L.* y un blanco de reactivos (sin adición de ADN), ambas por duplicado.

**2.2.6. Elaboración de mezclas.** Se prepararon mezclas GM al (10, 1 y 0.1) % a partir de hojas con humedad y liofilizadas (Tabla 1). Las mezclas GM se elaboraron con las hojas que fueron identificadas como positivas a la presencia del evento específico MON810 (GM) y negativas a la presencia del evento específico MON810 (convencionales), de la siguiente forma: para las hojas con humedad, se colocaron en un mortero, se trituraron agregando nitrógeno líquido hasta que el tamaño de partícula fue homogéneo.

Se pesó la cantidad de hoja GM correspondiente al porcentaje masa y se agregó hoja convencional hasta completar 10 g totales. Los 10 g totales de mezcla se dividieron en cuatro muestras de  $(2 \pm 0.2)$  g y cada fracción se colocó en un mortero limpio, el resto de los 10 g se desechó. El mismo procedimiento se realizó para las mezclas de 1 % y 0.1 %. Las mezclas se sometieron a un nuevo proceso de reducción de partícula con nitrógeno líquido en el mortero donde se colocó la mezcla de hojas hasta que el tamaño de partícula fue el más pequeño posible. Para el caso de las mezclas con hojas liofilizadas se realizó el mismo procedimiento utilizando 2 g cada una. La extracción de ADN se realizó después del acondicionamiento como se describió anteriormente.

**2.2.6 Cuantificación de mezclas por qPCR.** Con el fin de comparar los resultados obtenidos por la dPCR de la cuantificación de las mezclas, se realizó dicho ensayo por qPCR, que actualmente es la técnica validada. Se emplearon las plataformas LightCycler® 480 (LC480) (Roche) y con los equipos ABI7500 y ViiA 7 (ABI, ibid), correspondientemente se utilizó en cada reacción de PCR Light Cycler® 480 Probes Master (Roche Inc., Indianapolis, IN, USA) y TaqMan® Universal PCR Master Mix (ABI, ibid), en todos los casos cebadores y sondas TaqMan® (ABI, ibid) descritos, en un volumen final de 20  $\mu$ L y 100 ng de ADN para cada reacción, sonda y cebadores a una concentración final de 180 nM y 300 nM, respectivamente. Para cada análisis por PCR se incluyeron controles negativos que contenían ADN de otra especie diferente a la de *Zea mays L.* y un blanco de reactivos (sin adición de ADN), ambas por duplicado. Las condiciones de termociclado fueron 95 °C por 10 min y 40 ciclos de amplificación de 95 °C por 10 s, alineamiento de 60 °C por 30 s y elongación de 60 °C por 1 min.

**Tabla 1. Valores de mezclas GM.**

	Mezcla en % (m/m)	Hoja GM (g)	Hoja convencional (g)	Mezcla (g)	Mezcla % (m/m)
Hoja con humedad	10	1.0486	9.0429	10.0915	10.39
	1	0.1031	9.9320	10.0351	1.03
	0.1	0.0100	9.9860	9.9996	0.10
Hoja liofilizada	10	0.2010	1.7957	1.9967	10.07
	1	0.0260	1.9759	2.0019	1.30
	0.1	0.0024	1.9993	2.0017	0.12

Para obtener los resultados de cuantificación se buscó que la pendiente obtenida de la linealidad entre el Ct y el número de copias fuera en todos los ensayos entre -3.1 y -3.6. Una vez obtenidos los resultados se calculó la cantidad de OGM expresada en porcentaje (m/m) de acuerdo a la ecuación 1:

$$\% \text{ OGM} = \frac{\text{ng de secuencia GM}}{\text{ng de secuencia } hmgA} \times 100 \quad (1)$$

### 2.2.7 Cuantificación de mezclas por dPCR.

Para cada uno de los porcentajes de las mezclas, (10, 1 y 0.1) %, se realizaron diluciones seriales con factor 1:10 a partir de la solución de ADN estandarizada a 50 ng/μL hasta llegar a las concentraciones requeridas para obtener un número de copias de (0.6 a 1.6) copias, el cual es el establecido por el fabricante del equipo de dPCR. La cantidad de ADN de cada una de las concentraciones para la amplificación de la secuencia *hmgA* fue de 1 ng, mientras que para la secuencia GM al 10 % fueron 10 ng y para las mezclas al 1 % y 0.1 % fue de 100 ng. Para las concentraciones del evento MON810 se cargaron 11 subarreglos, 11 para *hmgA* y se consideró un subarreglo más como control de reactivos para cada concentración de cada una de las secuencias. El volumen por subarreglo, fue de 5 μL por reacción que contenían 2.5 μL de 1X TaqMan® OpenArray® Digital PCR Master Mix (ABI, *ibid*), sonda y cebadores (antes descritos) a una concentración final de 180 nM y 300 nM, respectivamente. Las condiciones de termociclado fueron 1 ciclo a 95 °C por 10 min, y 40 ciclos de amplificación de 95 °C por 20 s, alineamiento de 60 °C por 60 s y elongación de 72 °C por 30 s. Se calculó la cantidad de OGM expresada en porcentaje del número de copias, de acuerdo a la ecuación 2, tomando en cuenta los datos que se obtuvieron del equipo, basado en que

para cada muestra el programa genera el número de copias de cada subarreglo con un intervalo de

confianza del 95 %, por medio del conteo del número de reacciones positivas con relación al número de particiones utilizando la aproximación binomial de Poisson, basada en el número de particiones que contienen productos amplificados y el número total de particiones analizadas [2].

$$\% \text{ OGM} = \frac{\text{copias de secuencia GM}}{\text{copias de secuencia } hmgA} \times 100 \quad (2)$$

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1. Validación de la técnica de dPCR.

Se evaluó la concentración del MRC en número de copias (ERM®-AD413, plásmido), con y sin digestión enzimática, en tres diferentes concentraciones nominales donde se obtuvo que las de menor valor (0.33 y 0.66) copias por reacción, correspondientes a 50 copias y 100 copias, respectivamente, fueron comparables respecto al valor nominal esperado y con base en los valores del intervalo de confianza que genera el software del equipo OpenArray® Real-Time PCR (**Tabla 2**). Por su parte, los resultados no mostraron diferencia al evaluar el plásmido digerido y sin digerir, por lo cual se realizaron los ensayos utilizando el plásmido sin digerir. Los resultados de la cuantificación del MRC DMR-436II se muestran en la figura 1, en donde se encontró que al utilizar una cantidad de 0.1 ng por subarreglo (42.1 ± 3.6) % de OGM se observa un resultado comparable con el reportado en fracción masa, tomando en cuenta la incertidumbre expandida con un factor de cobertura de 2. Por lo cual se concluyó que la plataforma OpenArray® Real-Time PCR System puede ser utilizada en las cuantificaciones de mezclas GM al observarse valores equiparables en la medición de los MRC ERM®-AD413 y DMR-436IIa.

### 3.2. Análisis del material colectado.

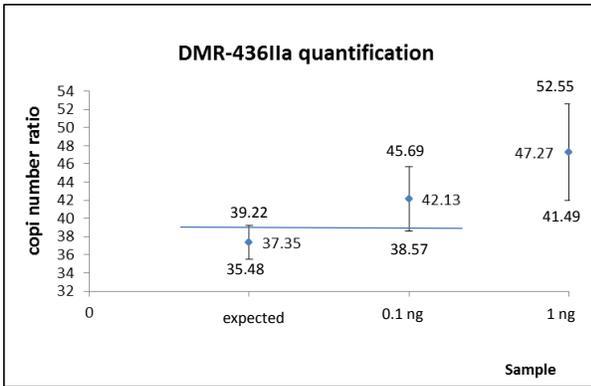
Se realizó la identificación del evento MON810 en cada una de las 51 hojas colectadas, dando

resultado positivo en 47 de ellas, mientras que en ninguna de las 31 hojas convencionales se detectó la modificación genética. Además, se realizó la amplificación de la secuencia endógena del maíz (*hmgA*), que sirvió como secuencia normalizadora

para los ensayos cuantitativos en qPCR. La amplificación de dicha secuencia fue positiva en todas las hojas, encontrando un valor experimental promedio de  $Ct_{hmgA} = 23.5$  y para la secuencia transgénica de  $Ct_{MON810} = 26.3$  (Figura 2).

**Tabla 2.** Promedio del número de copias por reacción (33 nL) obtenidas de la cuantificación de la secuencia E.E. MON810, en el plásmido sin digerir con concentraciones nominales de (100, 200 y 400) copias.

Conc. nominal (#de copias)	MRC	# de copias esperadas	# de copias obtenidas	Cota inferior	Cota superior	subarreglos considerados
100	EMR-	0.66	0.44	0.29	0.67	44
200	AD413	1.32	0.76	0.54	1.07	44
400		2.64	1.96	1.43	2.68	44

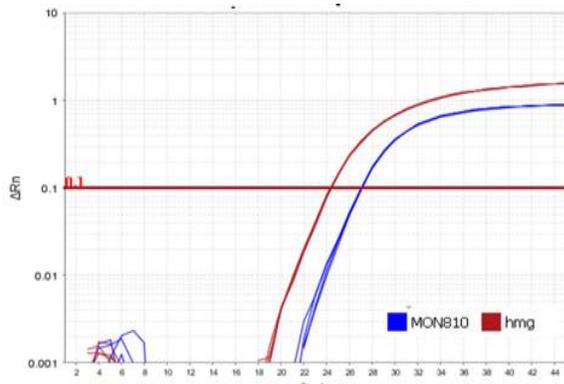


**Figura 1.** Resultados obtenidos de la cuantificación por dPCR en fracción masa del MRC DMR-436IIa. Las barras en la figura representan los valores de la incertidumbre expandida.

La diferencia de 2.8 ciclos entre la secuencia endógena y la GM, es mayor a lo esperado de sólo 1 Ct considerando la ecuación de la PCR ( $2^n$ ), donde "n" es el número de ciclos de amplificación y tomando en cuenta la fisiología de la hoja de maíz GM, donde el 50 % del material genético puede provenir de la herencia paterna o materna, en este caso, de manera comercial se utilizan líneas de herencia paterna, por lo que se esperaba que el número de copias GM en el tejido vegetal se observara en esa proporción, generando una reacción de qPCR donde el valor de Ct de amplificación del gen endógeno amplificara un ciclo antes que el Ct de la secuencia GM. Por tanto, se esperaba que las mezclas a cuantificar no presentaran un comportamiento típico, ya que el valor teórico esperado no correspondió al 50 %.

**3.3 Elaboración de mezclas GM y cuantificación por qPCR.**

Una vez identificadas las hojas GM, se procedió a realizar las mezclas GM al (10, 1 y 0.1) % (*m/m*) a partir de hojas con humedad y liofilizadas, los valores se muestran en la tabla 1. Para la cuantificación de las mezclas por qPCR, se realizó la construcción de una curva de calibración con un rango dinámico de 100 ng a 0.1 ng de ADN proveniente de una hoja verificada con la modificación genética de MON810 (100 % GM), para las mezclas con humedad los porcentajes *m/m* fueron de (0.10, 1.03 y 10.39) %, un total de 100 ng de ADN extraído de cada mezcla se utilizó como templado en cada reacción. Los resultados obtenidos de la cuantificación de estas mezclas no coincidieron con los valores teóricos, inclusive cuando se consideró la incertidumbre relativa asociada a los valores promedio esperados. Se observó una sobre estimación en la cantidad de OGM con relación a los valores teóricos. Se descartó que los factores analíticos fueran el origen de la desviación en los resultados de cuantificación debido a que los valores de eficiencia de amplificación en las curvas de calibración se encontraron dentro de los intervalos permitidos [5], 98.3 % y 90.3 % para *hmgA* y MON810, respectivamente y ambas con un  $R^2 \geq 0.98$ . Los valores calculados de la desviación estándar relativa bajo condiciones de repetibilidad (RSDr) muestran que el ensayo es preciso debido a que todas las desviaciones son menores al 25 %, de acuerdo con la normativa europea [5].



**Figura 2.** Amplificación de las secuencias MON810 y hmgA en la hoja 100 %GM.

De esta manera, se consideró que el origen de dicha variación podría deberse al porcentaje de humedad de las hojas con las que se elaboraron las mezclas. Por lo cual, se llevó a cabo la liofilización de las hojas y se elaboraron nuevamente las mezclas (Tabla 1) para realizar su cuantificación. Los resultados de cuantificación de las mezclas liofilizadas con relación a los valores en fracción masa mostraron resultados satisfactorios (Tabla 3), debido a que son comparables, precisos y repetibles, ya que la incertidumbre del componente de medición en condiciones de repetibilidad  $u(RSD_{IP})$  se redujo, acercándose al valor mínimo de manera proporcional al incremento en porcentaje de la mezcla GM.

El valor de la  $u(RSD_{IP})$  disminuyó y muestra que las condiciones de repetibilidad no afectan la precisión de los datos de la medición. Los resultados son precisos debido a que los valores de la  $RSD_r$  en todos los casos fue menor a 25 %.

**Tabla 3.** Resultados de cuantificación de mezclas GM liofilizadas.

	Mezclas % GM (m/m)		
Valor en fracción masa	0.12	1.3	10.07
Valor promedio experimental	0.083	1.01	11.31
S	0.025	0.139	0.925
RSDr	9.64	4.36	2.58
U(RSD <sub>IP</sub> )	0.008	0.044	0.292
U <sub>combinada</sub> ( $u_c$ )	0.008	0.044	0.292
U <sub>expandida</sub>	0.016	0.088	0.585
U <sub>relativa</sub>	18.94	8.80	5.17

**Tabla 4.** Resultados de la construcción de curvas de calibración con el MRC EMR AD-413.

Parámetro de aceptación	Secuencia blanco	
	hmgA	MON810
Eficiencia (90 %-110 %)	94.574	92.593
Pendiente (-3.1 a -3.6)	-3.459	-3.513
R <sup>2</sup> ≥ 0.98	1	0.999
Error (X)	0.024	0.032

Una vez cuantificadas las mezclas GM y a fin de generar trazabilidad en las mediciones al SI y con base en la normativa ISO/IEC 17511:2005, se evaluó la concentración de la hoja que sirvió como calibrante (material 100 % GM) y de las mezclas con el uso del plásmido certificado (EMR AD-413) (IRRM, 2007), al construir una curva de calibración con concentraciones nominales de ( $10^5$ ,  $10^4$ ,  $10^3$  y  $10^2$ ) copias. En la Tabla 4, se muestran los resultados de los parámetros evaluados de ambas curvas de calibración, los cuales se encontraron dentro de los valores (indicados en cada parámetro) de aceptación establecidos por la normatividad internacional [5].

A partir de la curva de calibración realizada con el MRC EMR AD-413 se cuantificó la cantidad de copias de la secuencia MON810, el gen endógeno hmgA, así como del calibrante. Una vez obtenido el número de copias se utilizó la ecuación 2 para obtener los valores en fracción masa correspondientes (Tabla 5). Se encontró el valor teórico esperado con base en la fisiología del maíz donde se espera obtener el 50 % del material genético modificado en los resultados experimentales. Así, los valores obtenidos son comparables a los esperados, al considerar la  $U_r$ , además de que los valores son precisos y reproducibles considerando la  $RSD_r$  menor a 25 %.

**Tabla 5.** Evaluación de las mezclas GM liofilizadas con calibrante certificado EMR AD-413.

	Mezclas (% GM)			
Valor % GM (m/m)	0.12	1.3	10.07	100
Valor teórico esperado	0.06	0.65	5.04	50.00
Valor promedio experimental	0.07	0.86	4.29	45.47
S	0.01	0.07	0.14	1.20
RSDr	0.01	0.03	0.07	0.60
U(RSD <sub>IP</sub> )				-

$U_{combinada} (u_c)$	0.01	0.03	0.07	0.60
$U_{expandida}$	0.01	0.07	0.14	1.20
$U_{relativa}$	14.88	7.91	3.35	2.65

**3.4 Cuantificación de las mezclas por dPCR.**

En la figura 3, se muestran las curvas y mapas de amplificación que se obtuvieron al realizar las cuantificaciones de las mezclas, tanto para la secuencia *hmgA* y la GM, en donde se observa claramente la disminución en el número de amplificaciones dependiendo del porcentaje de cada una de las mezclas para MON810. Los datos obtenidos para la cuantificación de las mezclas se muestran en la tabla 6 junto con los resultados obtenidos por qPCR. De los cuales se concluye que los valores obtenidos por dPCR son más precisos, ya que se observa una relación proporcional entre el porcentaje GM obtenido para la hoja denominada 100 % GM y las mezclas elaboradas a partir de ella, es decir, entre (41.87, 3.69, 0.3 y 0.031) % se muestra un factor de dilución cercano a 1:10,

correspondiente al factor de dilución utilizado en la elaboración de las mezclas de manera gravimétrica. Se logró obtener una incertidumbre menor para la mezcla con concentración más pequeña en comparación con la incertidumbre obtenida por qPCR. Sin embargo, los resultados de la cuantificación de la hoja 100 % GM y la mezcla 10 % GM por qPCR, se acerca más al valor esperado, resultando una cuantificación más exacta para esos dos materiales.

Como se puede observar en la tabla 6, los resultados de cuantificación obtenidos por dPCR y qPCR para la hoja 100 % GM son 41.87 % y 45.45 % respectivamente, los cuales son resultados próximos entre ellos y por lo tanto resultan comparables. En este caso la medición se realizó a partir del ADN obtenido de una sola hoja, a la cual se le determinó la presencia de la modificación genética de MON810, por lo cual los valores de 41.87 % y 45.45 % muestran que en ninguno de los casos se logró alcanzar el valor de 50 % teórico esperado.

**Tabla 6.** Comparación de los resultados obtenidos de la cuantificación de la hoja (100, 10, 1 y 0.1) % GM por las técnicas qPCR y dPCR.

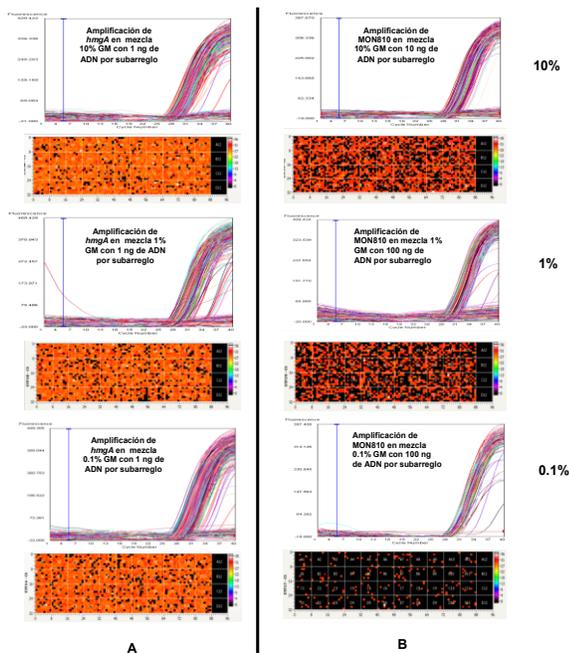
Muestra	dPCR		qPCR	
	% GM	$U_{relativa}$	% GM	$U_{relativa}$
<b>Hoja GM</b>	41.87	2.45	45.45	0.13
<b>Mezcla 10 %</b>	3.69	10.39	4.29	1.39
<b>Mezcla 1 %</b>	0.30	7.70	0.86	7.01
<b>Mezcla 0.1 %</b>	0.031	12.98	0.07	89.13

Esto puede atribuirse a la eficiencia de la amplificación de la secuencia evento específica de MON810, debido a que como se puede observar en la figura 2, la diferencia entre el ciclo de amplificación (Ct) para la secuencia *hmgA* y MON810 es de 2.66 ciclos, ambos conteniendo la misma cantidad de ADN (100 ng por reacción), es decir, el ensayo de amplificación para MON810 podría afectar la eficiencia requerida y generar una amplificación tal que el Ct no se presente exactamente un ciclo después que el de la secuencia endógena, esto de acuerdo a la relación que guarda el Ct con el factor de dilución (2n), donde n es la diferencia de Ct. De acuerdo al valor teórico del 50 % GM para la hoja de maíz, el factor de dilución entre la secuencia *hmgA* y MON810 es de 0.5, sustituyendo en la ecuación anterior, la diferencia de Ct esperada es de 1.

**4. CONCLUSIONES**

Se logró realizar la validación de la técnica de PCR digital a través del uso de materiales de referencia certificados, para realizar la cuantificación de hojas de maíz con el evento MON810, para obtener resultados comparables a los valores esperados.

De la caracterización de la hoja denominada 100 % GM y las mezclas elaboradas se obtuvieron resultados diferentes entre ambas técnicas. Sin embargo, con la dPCR se encontró una relación más cercana con el factor de dilución de las mezclas realizadas, así como un valor de incertidumbre menor asociado a bajas concentraciones.



**Figura 3.** Curvas y mapas de amplificación de Mezcla GM al 10, 1 y 0.1 %. Columna A, resultados de amplificación secuencias *hmgA*. Columna B, resultados de amplificación de secuencia *MON810*.

- [5] Disponible:  
[http://ihcp.jrc.ec.europa.eu/our\\_activities/gmo/gmo\\_analysis/compendium-reference-methods-gmo-analysis](http://ihcp.jrc.ec.europa.eu/our_activities/gmo/gmo_analysis/compendium-reference-methods-gmo-analysis).

## REFERENCIAS

- [1] Žel, J., Cankar, K., *et. al.*, 2006. **ACCREDITATION OF GMO DETECTION LABORATORIES: IMPROVING THE RELIABILITY OF GMO DETECTION.** *Accred Qual Assur* 10:531-536.
- [2] Corbisier, P., Bhat, S., *et. al.*, 2010. **ABSOLUTE QUANTIFICATION OF GENETICALLY MODIFIED MON810 MAIZE (ZEA MAYS L.) BY DIGITAL POLYMERASE CHAIN REACTION.** *Anal Bioanal Chem* 396:2143-2150.
- [3] Bhat, S., Hermann, J., *et. al.*, 2009. **SINGLE MOLECULE DETECTION IN NANOFUIDIC DIGITAL ARRAY ENABLES ACCURATE MEASUREMENT OF DNA COPY NUMBER.** *Anal Bioanal Chem* 394:457-467.
- [4] Disponible:  
<http://www.conacyt.gob.mx/cibiogem/index.php/resoluciones/permisos>

# CONSTRUCCIÓN DE UN RECUBRIMIENTO PROTECTOR CONTRA LA CORROSIÓN POR ROCIADO TÉRMICO DE PARTÍCULAS COMPÓSITAS FABRICADAS POR MECANOFUSIÓN

A. Molina-Díaz<sup>1</sup>., R. Cuenca-Álvarez<sup>1,\*</sup>, J. Delgado-Venegas<sup>1</sup>, F. Juárez-López<sup>1</sup>, G. Velázquez-García<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Centro de Investigación e Innovación Tecnológica, Cerrada de CECATI s/n, Col. Sta. Catarina, delegación Azcapotzalco, armodi\_89@hotmail.com, [rcuenca@ipn.mx](mailto:rcuenca@ipn.mx)

**Resumen:** Se realizó la construcción de un recubrimiento de partículas compósitas, aplicado por rociado térmico con el objetivo de proteger sustratos metálicos. La fabricación del compósito se realizó en un reactor de mecanofusión. Las partículas compósitas están conformadas de un núcleo de acero inoxidable AISI 316L, y un revestimiento de partículas cerámicas de alúmina  $\alpha$ . La limpieza e incremento de la rugosidad del sustrato se realizó por arenado (SiC), a fin de aumentar la adhesión del recubrimiento al sustrato. Posteriormente se monitoreó el comportamiento de las partículas dentro de la flama y al impacto por MO, MEB y EDS. Las probetas fueron sometidas a un ambiente salino, resultando en una menor degradación en los sustratos recubiertos con capas compósitas y cerámicas. Actualmente se realizan experimentos sobre el aumento de contenido gradual de fase cerámica hacia la superficie.

## 1. INTRODUCCIÓN

La corrosión representa una problemática tecnológica a nivel mundial que representa gastos, por lo que existe una necesidad de disminuir la degradación de los materiales por corrosión, se eligió la protección de acero al carbono, ya que es un material muy común en la construcción de dispositivos a nivel industrial.

La finalidad del desarrollo de este trabajo, es ofrecer una opción más para reducir el impacto de esta problemática a nivel industrial, ya que por medio de la aplicación del recubrimiento por rociado térmico, es posible proteger grandes superficies; por su movilidad, es fácil realizar la aplicación in situ, siendo esta una ventaja sobre algunas técnicas de recubrimiento. Actualmente los materiales usados para aplicarse por rociado térmico son metálicos o epóxicos, los primeros necesitan de una capa intermedia de unión entre el recubrimiento y el sustrato, por la naturaleza del material aún son susceptibles a reaccionar con el medio ambiente y los materiales epóxicos no presentan buen desempeño a altas temperaturas. La intención del recubrimiento es eliminar el uso de capas intermedias de

unión, ofrecer un buen desempeño a altas temperaturas y al desgaste por corrosión.

## 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

Para la construcción del recubrimiento anticorrosivo se usaron partículas compósitas con matriz metálica de acero inoxidable 316L y un revestimiento cerámico constituido por partículas de alúmina  $\alpha$ , con la finalidad de combinar las propiedades mecánicas, anticorrosivas y térmicas de ambos materiales.

El equipo empleado para producir las partículas recubiertas fue un reactor de mecanofusión diseñado y fabricado en las instalaciones del CIITEC.

Las partículas metálicas fueron tamizadas y posteriormente revestidas por mecanofusión. El equipo con el que se llevó a cabo la construcción del recubrimiento por rociado térmico es una pistola de flama marca Eutectic Castolin modelo Terodyn 2000.

Se recuperaron partículas en vuelo para observar el comportamiento que dichas partículas tienen en la flama, y se proyectaron splats (partículas individualmente depositadas sobre el sustrato), para analizar la interacción de las partículas con el sustrato.

Los recubrimientos fueron sometidos a corrosión en una cámara salina y se evaluó su pérdida de peso contra tiempo de exposición a la niebla salina.

### 3. RESULTADOS

#### 3.1. Recuperación de partículas en vuelo

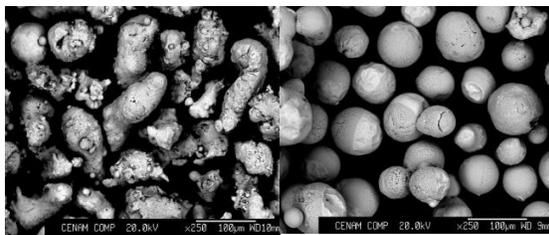
Se recuperaron partículas en vuelo para observar el cambio de forma y la formación de óxidos en la partícula debido a la atmosfera oxidante de la flama. Esta información se considera como parte del criterio para establecer las condiciones de tiro.

#### Cambio de forma

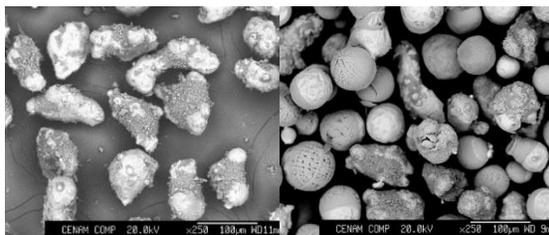
En la flama, los gases tienen una velocidad mayor que las partículas, provocando en ellas un movimiento convectivo. Así, la superficie de la partícula donde el material se encuentra en contacto con la flama, se funde y se desplaza hacia el centro de la partícula renovándose el material en la superficie conforme dicho movimiento toma lugar. Esto provoca que la forma de la partícula tienda a ser esférica. Al recuperarlas en agua, se solidifican súbitamente (temple) conservando la forma que adoptan dentro de la flama.

Originalmente...

Después de la exposición a la flama oxiacetilénica...



Acero inoxidable 316L



Partículas recubiertas

Figura 1. Forma de partículas

Se observa una gran diferencia en el cambio de forma en las partículas antes y después de ser expuestas a la flama, lo que significa que la esferoidización, se llevó a cabo. La siguiente grafica describe el comportamiento en el cambio en la forma a través de la siguiente expresión.

$$\text{Factor de forma} = \frac{D_{\text{mayor}}}{d_{\text{menor}}} \approx 1 \text{ :: forma esferica}$$

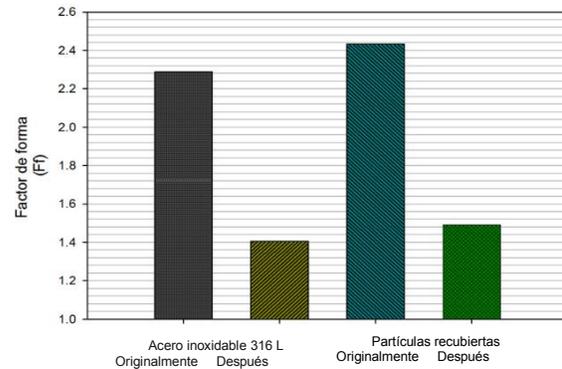
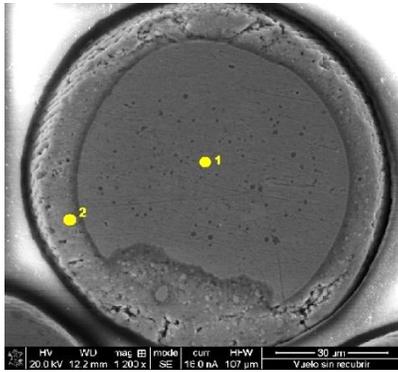


Figura 2. Grafica de comparación entre partículas antes y después de la exposición a la flama oxiacetilénica.

La esferoidización de las partículas es un punto importante para la posterior construcción del recubrimiento, ya que favorece la homogeneidad en cuanto al espesor del recubrimiento y la distribución de fases. Se observa que la mayoría de las partículas llegan al estado pseudo plástico requerido para la adherencia al sustrato y que las fases en las partículas recubiertas viajan juntas a través de la flama.

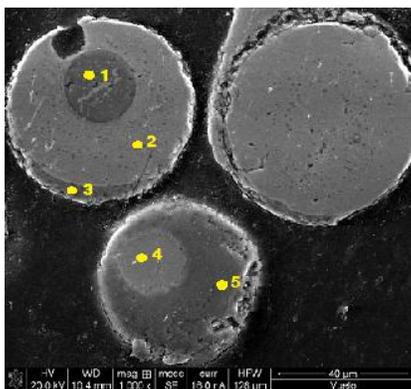
Se realizó un análisis puntual por medio de la técnica de análisis EDS. Y se detectó que el oxígeno solo se encontró en la parte más externa de la partícula, la que está en contacto directo con la flama y no en los nodulos que se observan dentro de la partícula.



	C	O	Cr	Fe	Ni
P 1	49.6	-	10.5	39.8	-
P 2	36.8	60.1	2.25	0.84	0.0
	6	8	3	1	9

Figura 3. Imagen y resultados de análisis puntual partículas acero inoxidable 316L [%at.]

Los nódulos en el centro de las partículas tienen alta concentración en carbono, la presencia de este elemento puede fragilizar al material generando puntos críticos de falla. Los efectos de la aparición de dichos nodulos que podrían disminuir las propiedades mecánicas y la resistencia a la corrosión. El aumento en la presencia de dicho elemento se debe a la interacción con la flama oxiacetilénica



	C	O	Al	Cr	Fe	Ni
P 1	27.1	40.0	12.9	11.9	7.11	0.7
P 2	36.8	14.9	3.08	5.27	31.4	8.3
	5	3	9	3	9	8

P 3	60.6	24.8	3.15	4.33	5.83	1.1
	8	9				2
P 4	36.0	16.5	3.97	6.02	30.7	6.6
	6				7	9
P 5	27.4	40.3	17.4	10.1	4.29	0.3
	3	5	3	2		9

Figura 4. Resultados de análisis puntual partículas recubiertas [%at.]

### 3.2. Proyección de splats

Se realizó la aplicación de splats (partículas individuales depositadas sobre el sustrato), para observar la influencia de la distancia de proyección en la morfología de las partículas al impacto.

La forma idónea de deposición es un disco debido a que de esta forma se controlará el espesor y la distribución de fases.

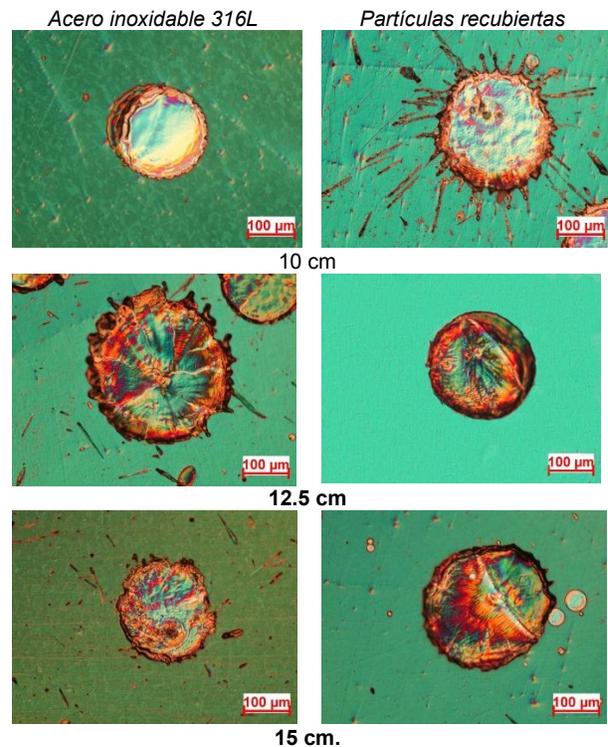


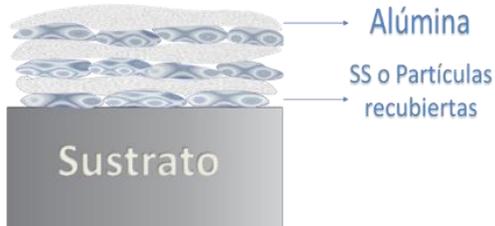
Figura 5. Influencia de la distancia de proyección en la formación de splats.

Es deseable la forma de un disco de altura homogénea ya que al llegar a impactarse otra partícula encima, habrá menor cantidad de huecos a llenar, en el caso contrario la rugosidad del sustrato deberá ser mayor y de esta manera habrá más área superficial que

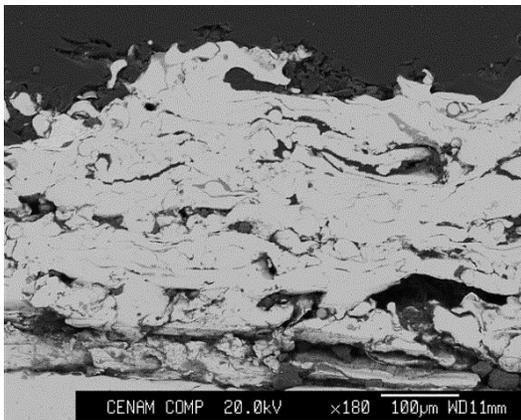
favorecerá el anclaje de partículas a la superficie.

**3.3. Construcción de recubrimientos**

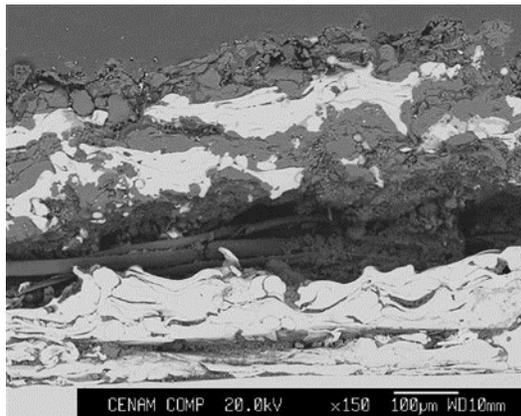
Se realizaron depósitos de partículas de acero inoxidable sobre el sustrato de acero al carbono, recubrimientos de acero inoxidable con capas de alúmina y recubrimientos de partículas compósitas con capas de alúmina como se esquematiza a continuación.



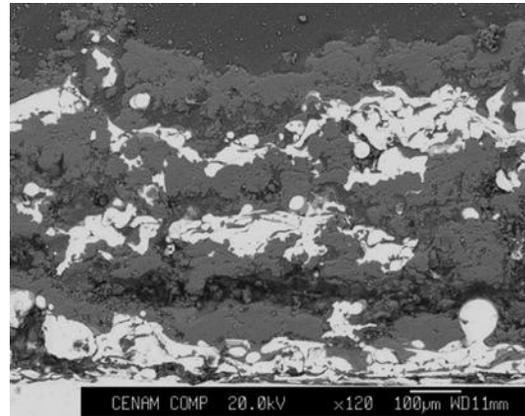
**Figura 6.** Esquema de la construcción del recubrimiento en capas.



Acero inoxidable 316 L



Acero inoxidable 316 L +capas de alúmina



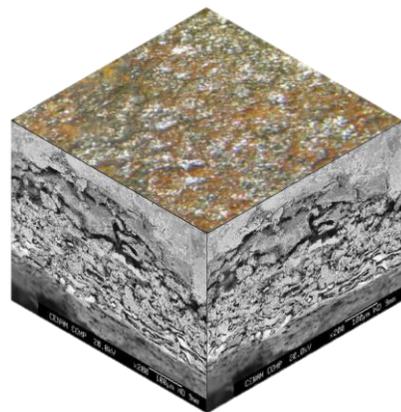
**Figura 7.** Partículas compósitas +capas de alúmina

Las capas de alúmina fueron adicionadas con la intención de aumentar el contenido cerámico en el recubrimiento y que esta fase quedara atrapada entre las partículas metálicas logrando así un buen anclaje entre las capas.

**3.4. Exposición de probetas a ambiente salino.**

Los recubrimientos fueron sometidos a una prueba en cámara salina de acuerdo a los parámetros marcados en la norma ASTM B-117 7a, durante 168 horas y se realizaron lavados con una solución de HNO<sub>3</sub> al 10%v cada 24 horas según lo marca la norma ASTM designación G1-03

Las imágenes presentadas a continuación muestran la degradación que presentó el material al finalizar la prueba.



**Figura 8.** Acero inoxidable 316 L

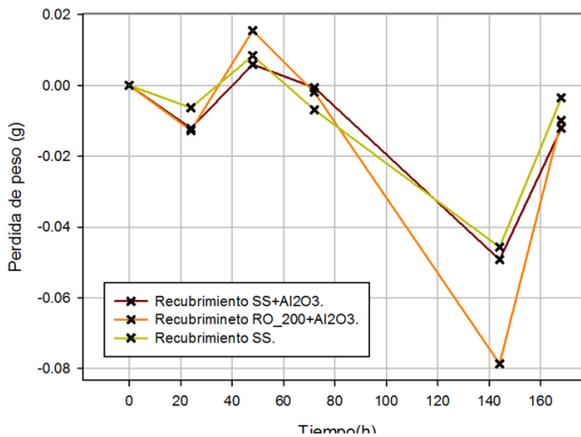
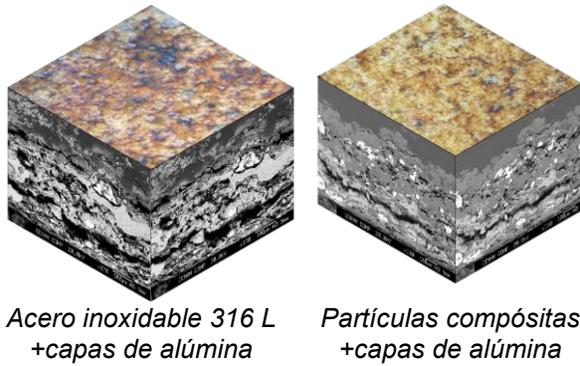


Figura 9. Gráfico de pérdida de peso vs ciclos de lavado

#### 4. DISCUSIÓN

El recubrimiento de partículas recubiertas con capas de alúmina se presentó mayor ganancia de peso. Debido a que al ser expuesto el recubrimiento a la niebla, el oxígeno difundió y formó óxidos en el interior del recubrimiento que no fueron removidos durante los ciclos de lavado. Contrario a lo mostrado en la gráfica de pérdida de peso vs ciclos de lavado, el desempeño de dicho recubrimiento fue el que presentó menor degradación, se puede observar en la micrografía correspondiente a dicho recubrimiento después de la exposición en la niebla salina, se observa una degradación menor comparándola contra los recubrimientos mostrados en las micrografías de los recubrimientos de acero y acero con capas de alúmina, en las micrografías permite apreciar el efecto de la penetración de la niebla, como se degradaron dichos recubrimientos, hasta que capa se vieron

afectados por acción de la niebla y en su defecto, si hubo algún daño provocado en el material del sustrato, ya que el objetivo es proteger dicha superficie.

#### 5. CONCLUSIONES

- Los parámetros sugeridos por el fabricante no son adecuados para realizar un recubrimiento homogéneo y de calidad, ya que se encontró que la distancia de proyección de partículas en el intervalo de distancia sugerido, la forma en la que se depositan las partículas se ve muy distorsionada y el estado pseudo plástico requerido no se logra alcanzar.
- El recubrimiento con capas de alúmina y partículas compósitas, ofrece un mejor desempeño comparado con el de solo acero 316L, en el sentido de que hubo menor pérdida de material metálico en el recubrimiento construido.
- El desempeño anticorrosivo del recubrimiento mejoró al adicionar las capas de alúmina.
- La adherencia del recubrimiento al sustrato puede mejorar aumentando la rugosidad en la preparación del sustrato, usando un abrasivo que proporcione mayor rugosidad a la superficie a recubrir.
- Cuando el tiempo de exposición a la cámara salina se interrumpe, el peso de las muestras disminuye debido a que la humedad absorbida en la muestra se evapora en el caso de los recubrimientos sin capas de alúmina.
- La adherencia entre las capas de alúmina y las capas de acero y/o partículas compósitas, debido al exceso de material cerámico aplicado, no permitió la unión entre lamelas, provocando disminución de las propiedades de adherencia del recubrimiento.

#### REFERENCIAS

- [1] Fontana, M. G. (1983). **CORROSION ENGINEERING**. Tokyo, Japan: Mc. Graw Hill.
- [2] García, J. J. (2009). **FABRICACION DE DEPÓSITOS COMPÓSITOS POR ROCIADO TÉRMICO DE PARTICULAS RECUBIERTAS POR MECANOFUSIÓN**. México, D. F.: IPN- CIITEC.

- [3] Orłowsky, P., & Cauchetier, J. (1963). **PROTECCION POR PROYECCION A PISTOLA DE METALES, MATERIAS PLASTICAS Y MATERIALES REFRACTARIOS.** Barcelona: José Montesó.
- [4] Jaramillo, A. R. (2010). **DISEÑO Y CONSTRUCCION DE UN REACTOR DE MECANOFUSIÓN DE PROCESO SEMI-CONTINUO PARA PRODUCIR POLVOS COMPOSITOS.** México, D. F. IPN-CIITEC.
- [5] Gamboa Poveda, E., & Alvarez Martinez, R. (2011). **ACERO INOXIDABLE 316 Y 316L PROPIEDADES Y CARACTERÍSTICAS.** Fundación universitaria los libertadores
- [6] Honeycombe, R. (s.f.). **STEELS, MICROSTRUCTURE AND PROPERTIES.** American Society for Metals.
- [7] Chacón, R. R. (2007). **LA ALÚMINA COMO MATERIAL AISLANTE EN LA FUSIÓN TERMONUCLEAR. EFECTO DE LA INCORPORACION DE CARBONO EN LAS PROPIEDADES FISICAS.** Madrid: Universidad Carlos III de Madrid.
- [8] Eutectic, C. (2006). **PARAMETERS FOR METACERAM 29XXX ALLOYS.** En C. Eutectic, Eutectic Terodyn system 2000 Process manual (pág. 52). Menomonee Flats, USA: Eutectic Corporation.
- [9] Hernandez, G. J. (2010). **OBTENCIÓN DEL MINERAL MULLITA POR ROCIADO TÉRMICO A PARTIR DEL MINERAL CIANITA.** México, D. F.: Instituto Politecnico Nacional.
- [10] GalvInfoNote. (2007). **ENSAYO DE NIEBLA SÁLINA.** GalvInfoNote 3.4, 1-2.
- [11] ASTM International. (2005). **CORROSION TESTS AND STANDARDS: APLICATION AND INTERPRETATION** 2nd. edition. Baltimore: ASTM International.
- [12] Douglas C., M. (1991). **DISEÑO Y ANALISIS DE EXPERIMENTOS.** Mexico, D. F. Grupo Editorial Iberoamericana.
- [13] G. Castro, F. A. (2001). **MICROESTRUCTURA DE MATERIALES COMPUESTOS WC-CO/NI-W-CR RECUBIERTOS POR HVOF .** Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales,, 50-55.
- [14] Martínez Pérez , F., & Gordon Cintra, J. (1990). **TEORÍA Y TECNOLOGÍA DEL TRATAMIENTO TÉRMICO.** La Habana: Pueblo y educación.
- [15] Montoya, J. E., Vargas, F., & Calderón, J. (2009). **EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD PROTECTORA DE RECUBRIMIENTOS NI-SIC Y NI-CO-W DEPÓSITADOS POR PROYECCION TÉRMICA.** Redalyc, 195-206.
- [16] Murarka, S. P. (1993). **METALLIZATION THEORY AND PRACTICE FOR VLSI AND ULSI.** Stonreham, USA: Butterworth-Heinemann.
- [17] Randall M. , G. (1994). **POWDER METALLURGY SCIENCE.** Princeton: Pennsylvania State University.
- [18] Ricardo Cuenca-Alvarez, C. M.-B. (2012). **THE INFLUENCE OF DRY PARTICLE COATING.** En H. S. Jazi, Advanced Plasma Spray Applications (págs. 39-60). Rijeka, Croatia: INTECH.
- [19] Vardelle, P. F. (2012). **THERMAL SPRAYED COATINGS USED.** En H. S. Jazi, Advanced Plasma Spray Applications (págs. 3-38). Rijeka, Croatia: INTEC.

# EVALUACIÓN DE UN SISTEMA DE CAPTURA DE ADN DE ORGANISMOS GENÉTICAMENTE MODIFICADOS (SeqGMOCap) PARA EL SISTEMA DE PIROSECUENCIACIÓN

Valeria Ortega Mendoza, Zhaila I. Santana Hernández, Salvador Angel Romero, Abraham I. Acatzi Silva\*  
Centro Nacional de Referencia en Detección de Organismos Genéticamente Modificados  
Km 37.5 de la Carretera Federal México-Pachuca  
C.P. 55740, Municipio de Tecámac, Estado de México  
Tel. (55) 5905-1000 Ext. 53040  
[abraham.acatzi@senasica.gob.mx](mailto:abraham.acatzi@senasica.gob.mx)

**Resumen:** El SeqGMOCap se empleó como paso previo a la pirosecuenciación mediante sondas de ARN que permitió la captura de ADN de varios eventos MG contenidos en una matriz de ADN genómico de 5 especies diferentes de vegetales. Se optimizó la matriz a una concentración de 1 µg de ADN total y se determinó que se requieren de 17 ciclos de amplificación antes de la hibridación y 14 para después de ella, con un cpb de 0.5, al final la captura fue eficaz obteniendo el 77 %, después se corroboró la funcionalidad del protocolo generado, repitiendo el experimento con la misma matriz.

## 1. INTRODUCCIÓN

El Sistema de Enriquecimiento Específico (Target-Enrichment System) o Sistema de Captura (SeqCap) se desarrolló para enfocarse en regiones específicas del genoma y mejorar el costo-eficiencia del proceso de secuenciación independientemente de la plataforma usada, ya que una corrida de secuenciación genera una gran cantidad de información que se necesita analizar, mover y almacenar, ésto junto con la falta de especificidad en las muestras de interés, resultan en un problema de practicidad en el manejo de la información [1].

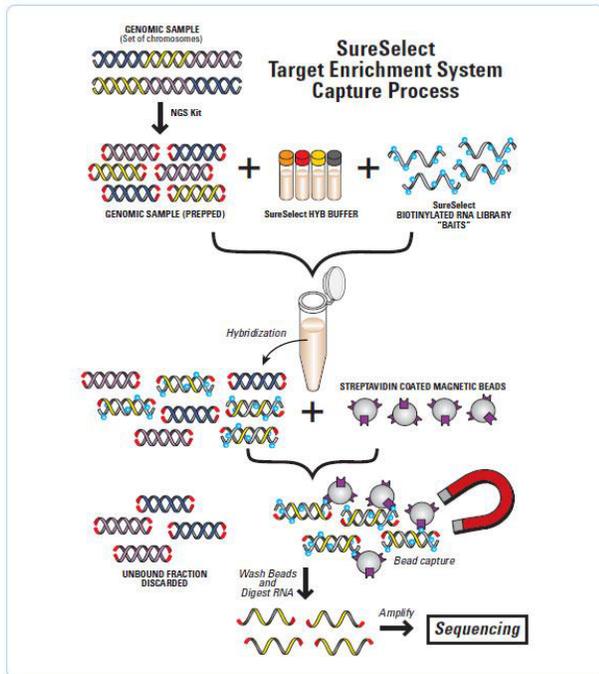
El fundamento de estos SeqCap es la hibridación de ácidos nucleicos en solución, es decir, la asociación parcial de dos hebras procedentes de distinta especie o distinto ácido nucleico. Para cualquier hibridación se requieren dos elementos, secuencia diana o de la muestra y un fragmento corto de ácido nucleico marcado o sonda, los cuales se ponen en contacto y si son complementarias forman híbridos los cuales son aislados o identificados para posteriores análisis [2].

Estos sistemas combinan la simplicidad y robustez de la hibridación de las sondas con la ventaja de que las sondas son amplificadas en arreglos (eArray) y la selección de las secuencias se da en una solución, estas ventajas permiten que estos sistemas sean eficientes, tanto para segmentos cortos, como para segmentos largos [3].

Los sistemas SureSelect® de la compañía Agilent® han probado ser ideales en la captura de secuencias genómicas no conocidas que contienen

mutaciones. Este sistema utiliza sondas de RNA, que tienen mayor afinidad por el ADN y esto aumenta la eficiencia en la captura de las secuencias de interés con o sin inserciones y/o deleciones [1,4]. La característica de estas sondas de RNA es que se encuentran biotiniladas, lo que permite el aislamiento de los híbridos formados por medio de perlas magnéticas (Fig 1) [3].

Los diseños o sistemas de captura disponibles hasta la fecha y sus validaciones son para ratón, el exoma de la soya y determinadas regiones genómicas humanas, incluyendo un panel integral del cáncer y un panel de la enfermedad neurológica [5] que han sido validados por lo que su uso no ha generado preocupación, debido a que cada sistema se compone de un solo juego de sondas optimizadas para el método seleccionado y la región del genoma elegida [1]. No se han encontrado reportes de algún SeqCap enfocado en OGM, ni enfocado para ensayos de más de una especie, por ello al desarrollar un SeqCap dirigido a estos organismos se podrán caracterizar los eventos transgénicos y se obtendrá información suficiente que ayudaría en los análisis que se realizan actualmente para detección, identificación y cuantificación de OGM como la reacción en cadena de la polimerasa en tiempo real o qPCR.



**Figura 1.** Proceso del sistema de captura SureSelect® de la compañía Agilent® [3]

Estos sistemas usan una técnica eficiente de hibridación de ácidos nucleicos en solución, es decir, la asociación parcial de dos hebras procedentes de distinta especie o distinto ácido nucleico. Para esta hibridación se requieren dos elementos, la secuencia diana o de la muestra y un fragmento corto de ácido nucleico marcado o sonda, las cuales se ponen en contacto y si son complementarias forman híbridos que son aislados o identificados para posteriores análisis.

En el caso del sistema utilizado en este estudio la muestra de ADN es la secuencia diana y las sondas de ARN (u oligonucleótidos de ARN) biotinilados son los fragmentos cortos de ácido nucleico, así los híbridos formados son de ARN-ADN, que se capturan y separan por medio de perlas electromagnéticas recubiertas con estreptavidina [2].

**2. MATERIALES Y MÉTODOS**

Como primer paso se logró diseñar el sistema de captura de ADN de OGM utilizando para ello bases de datos públicas de las cuales se recopilaban las secuencias de 196 eventos transgénicos (promotores, transgenes, terminadores, señales de acceso regulatorio) de 30 eventos GM en total, usando 25 materiales de referencia (MR) de los promoventes y materiales de referencia certificados

(MRC). Algunos de los MR y MRC usados son apilados (tienen más de un evento) de cinco especies diferentes: maíz, trigo, algodón, soya y papa (Tabla 1).

**2.1. Evaluación analítica de las sondas**

El diseño y validación del sistema de captura se realizó en paralelo y como parte del estudio en el cual se diseñaron sondas de ARN complementarias a diferentes eventos GM, promotores, terminadores y genes representativos de diferentes especies. Se buscaron las secuencias de diferentes eventos GM, promotores, terminadores y genes representativos en diferentes bases de datos públicas y se redujo la complementariedad entre secuencias mediante el uso del software eArray de la compañía Agilent®.

**2.2. Extracción de ADN**

Para la optimización del protocolo experimental se preparó una matriz de ADN, para ello se empleó el método FAST ID Genomic DNA extraction, utilizando el Sistema de Genetic-ID® extraído por el Sistema Genetic ID®, el cual se basa en la ruptura de la membrana celular por medio de detergentes iónicos y su posterior purificación con una membrana de sílica. El ADN extraído se cuantificó usando un espectrofotómetro Nanodrop 2000®.

**2.3. Elaboración de Matriz**

Para tener una cantidad similar de ADN por evento usado durante el experimento, se generó una matriz (pool de eventos), una vez que se extrajo el ADN de cada MR, la matriz se elaboró mezclando 34 ng de ADN por evento de cada MR. Se realizaron diluciones 1:25 de cada ADN extraído y se realizaron los cálculos para determinar la concentración de las diluciones generadas y el volumen de ADN correspondiente a 34 ng por evento de cada MR. Se tomó el volumen calculado, se concentró a 65 °C por 30 min, se llevó a un volumen final de 100 µL usando disolución amortiguadora TE.

**2.4. Preparación de la genoteca**

Se prepararon bibliotecas de la matriz siguiendo el protocolo para la plataforma de pirosecuenciación GS FLX Titanium General Library Preparation Method Manual” utilizando el sistema 454 GS FLX Titanium Rapid Library Preparation Kit® de la compañía ROCHE®. La calidad de las genotecas fue verificada por medio de una electroforesis en “chip” de alta sensibilidad con un intervalo de medición de 50 bp -700 bp usando el equipo Agilent 2100 Bioanalyzer® de la compañía Agilent Technologies®.

**Tabla 1. Elementos transgénicos por evento GM que contiene cada material de referencia usado para la elaboración de la MATRIZ y elementos capturados (color verde) por el SeqGMOCap.**

ESPECIE	MR ó MRC	IDENTIFICADOR UNICO DEL OGM	PROMOTOR	TRANSGEN	TERMINADOR	COBERTURA TOTAL (%)		COBERTURA DE INTERSECCIÓN (%)	
						CORRIDA 1	CORRIDA 2	CORRIDA 1	CORRIDA 2
Maíz (Zea mays)	MR	MON-00603-6	Rice actin 1 gene p / CaMV enhanced 35S p	5-enolpyruvylshikimate-3-phosphate synthase (proteína CP4 EPSPS)	Nopaline Synthase Gene t	77	90	94	91
	MR	DAS-01507-1	Ubiquitin gene p / CaMV 35S p	Cry1F / phosphinothricin N-acetyltransferase gene	ORF25 PolyA t sequence / CaMV 35S t	88	72	91	77
	MR	MON-87460-4	Rice actin 1 gene p / CaMV 35S p	Cold shock protein gene / Neomycin phosphotransferase II	Nopaline Synthase Gene t	NC	NC	NC	NC
	MR	MON-89034-3 X MON-88017-6	Rice actin 1 gene p / CaMV Enhanced 35S p / FMV 35S p	5-enolpyruvylshikimate-3-phosphate synthase / Cry3Bb1 / Cry1A.105 / Cry2Ab2	Nopaline Synthase Gene t / t of the wheat heat shock protein 17.3	95	83	100	80
						94	71	100	72
	MR	DAS-59122-7	Ubiquitin gene p / Peroxidase gene p / CaMV 35S p	Cry34Ab1 / Cry35Ab1 / Phosphinothricin N-acetyltransferase gene	Proteinase inhibitor II gene t / CaMV 35S t	88	61	92	70
	MR	MON-0021-9	Rice actin 1 gene p	5-enolpyruvylshikimate-3-phosphate synthase	Nopaline Synthase Gene t	75	75	80	80
	MR	SYN-BT011-1	CaMV 35S p	Cry1Ab / Phosphinothricin N-acetyltransferase gene	Nopaline Synthase Gene t	84	79	78	75
	MR	SYN-IR162-4	Ubiquitin gene p	Vegetative insecticidal protein 3Aa20 / Phosphomannose Isomerase gene	CaMV 35S t / Nopaline Synthase gene t	NC	NC	NC	NC
	MR	SYN-IR604-5	Metallothionein-like gene p / Ubiquitin gene p	mCry3A / Phosphomannose Isomerase gene	Nopaline Synthase Gene t	67	83	82	96
	MR	MON-00810-6	CaMV Enhanced 35S p	Cry1Ab	NE	96	85	100	76
MRC	MON-00863-5	CaMV 35S p / CaMV 35S p plus four repeats pf activating sequence	Neomycin Phosphotransferase II / Cry3Bb1	Nopaline Synthase Gene t / t of the wheat heat shock protein 17.3	81	66	57	53	
Trigo (Triticum aestivum)	MR	rd29a-DREB1A	CaMV 35S p	DREB1A: dehydration responsive element binding	NE	NC	NC	NC	NC
	MR	lip9-DREB1A	CaMV 35S p	DREB1A	NE	36	13	41	25
	MR	osnac6-DREB1A	CaMV 35S p	DREB1A	NE	23	38	26	48
	MR	ubi-DREB1A	CaMV 35S p	DREB1A	NE	70	89	NA	NA
	MR	ubi-SnRK2C	NE	NE	NE	48	57	66	61
	MR	ubi-AtGolS2	NE	NE	NE	2	13	21	7
	MR	osnac6-osnac6	NE	NE	NE	NC	NC	NC	NC
Algodón (Gossypium hirsutum)	MR	MON-88913-8 X MON-15985-7	FMV 35S p / Elongation factor EF-1alpha p / Actin 8 promoter / CaMV Enhanced 35S p	5-enolpyruvylshikimate-3-phosphate synthase 0.00 kb / Cry2Ab2 0.00 kb / Cry1Ac 0.00 kb / Neomycin Phosphotransferase II 0.00 kb / Beta-glucuronidasa 0.00 kb	rbcS-E9 gene t / Nopaline Synthase Gene t / a' subunit of beta-conglycinin gene t	69	62	100	78
						69	68	75	75
	MR	BCS-GH002-5 X BCS-GH004-7 X BCS-GH005-8	Histone H4 gene p / 5' e1 p / CaMV 35S p / XYZ gene p / CaMV 35S p	Double Mutant 5-enolpyruvylshikimate-3-phosphate synthase 1.34 kb / Cry1Ab 1.85 kb, Ps7s7 1.04 kb / Bialaphos resistance gene 0.55 kb / Cry2Ae 1.90 kb	Nopaline Synthase Gene t / CaMV 35S t	NC	NC	NC	NC
	MR	MON-00531-6	CaMV Enhanced 35S p / CaMV 35S p	Cry1Ac 3.50 kb / Neomycin Phosphotransferase II 0.79 kb	a'subunit of beta-conglycinin gene t / Nopaline Synthase Gene t	73	79	72	80
	MR	MON-01445-2	FMV 35S p / CaMV 35S p	5-enolpyruvylshikimate-3-phosphate synthase 1.36 kb / Neomycin Phosphotransferase II 0.79 kb	rbcS-E9 gene t / Nopaline Synthase Gene t	89	92	99	99
	MRC	DAS-24236-5 X DAS-21023-5	Ubiquitin gene p, 4ocsAMas2 promoter / 4ocsAMas2' promoter, Ubiquitin gene p	Phosphinothricin N-acetyltransferase gene 0.00 kb, Cry1F 0.00 kb / Cry1Ac 0.00 kb / Phosphinothricin N-acetyltransferase gene 0.00 kb, Cry1Ac	ORF25 PolyA t sequence / ORF25 PolyA t sequence	33	26	36	30
8						2	9	9	
Soya (Glycine max)	MRC	MON-04032-6	CaMV Enhanced 35S p	5-enolpyruvylshikimate-3-phosphate syntase 1.36 kb	Nopaline Synthase Gene t	38	24	33	12
Papa (Solanum tuberosum)	MRC	BPS-25271-9	Granule bound starch synthase gene p	Neomycin Phosphotransferase II	NE	NC	NC	NC	NC

## 2.5. Amplificación e hibridación de las genotecas. Calidad de bibliotecas capturadas

Para alcanzar la concentración de la genoteca indicada en este protocolo, se **amplificó** la matriz de dicha genoteca siguiendo el método SureSelect Target Enrichment System for Roche 454 GS FLX and GS Junior Sequencing Platforms Protocol utilizando el sistema SureSelect Target Enrichment Kit RCH Hyb Module Box # 2 y el sistema Herculanase II Fusion DNA Polymerase de la compañía Agilent Technologies®.

En este paso se evaluaron los siguientes ciclos de amplificación: primeros 12 ciclos; 17 ciclos, 22 ciclos 24 ciclos y 26 ciclos después. Las condiciones de amplificación fueron: un ciclo a 98 °C por 2 minutos; seguido del número de ciclos a evaluar de 98 °C durante 20 s, 60 °C durante 45 s y 72 °C durante 1.5 min; seguido de un ciclo de 72 °C por 5 min y un ciclo final de 4 °C. Después fueron purificadas y seleccionadas por su tamaño por medio de perlas magnéticas Agencourt AMPure XP de la compañía Beckman Coulter® [6].

Se determinó la calidad de las bibliotecas por medio de una electroforesis en "chip" de 7 500 con un intervalo de medición de 100 bp -7500 bp y 0.5 ng/μL - 50 ng/μL usando el equipo Agilent 2100 Bioanalyzer®.

Para la captura de los eventos GM en cuestión, se procedió a la hibridación de la genoteca amplificada se siguió el método SureSelect Target Enrichment System for Roche 454 GS FLX and GS Junior Sequencing Platforms Protocol utilizando el sistema SureSelect Reagent Kit Contents de la compañía Agilent Technnologies®.

La hibridación se realizó con 500 ng de genoteca amplificada, 24 h de incubación a 65 °C y utilizando tubos de 0.2 mL, sellado con Parafilm®. Para capturar los híbridos formados (ARN-DNA), se utilizó un tipo de perlas electromagnéticas Dynabeads MyOne Streptavidine T1 de la compañía Invitrogen®. De cada lavado se tomaron alícuotas para tener evidencia de que no se perdió genoteca capturada durante estos pasos.

Después de la captura de los eventos GM o hibridación, la muestra disminuyó su concentración por lo cual se amplificaron las bibliotecas capturadas siguiendo el método SureSelect Target Enrichment System for Roche 454 GS FLX and GS

Junior Sequencing Platforms Protocol utilizando el sistema SureSelect Target Enrichment Kit RCH Hyb Module Box # 2 y el sistema Herculanase II Fusion DNA Polymerase de la compañía Agilent Technologies®. En este paso se corrió el siguiente programa de amplificación: un ciclo a 98 °C por 2 min; seguido de 14 ciclos de 98 °C durante 20 s, 60 °C durante 45 s y 72 °C durante 1.5 min; seguido de un ciclo a 72 °C por 5 min y un ciclo final de 4 °C. Después son seleccionadas por su tamaño por medio de perlas magnéticas Agencourt AMPure XP de la compañía Beckman Coulter®. Finalmente se eluyeron con 33 μL de agua libre de nucleasas.

La calidad de las genotecas fue verificada por medio de una electroforesis en "chip" de alta sensibilidad con un intervalo de medición de 50 bp -700 bp usando el equipo Agilent 2100 Bioanalyzer®.

## 2.6. Cuantificación de la genoteca

Se cuantificó la genoteca capturada y amplificada para realizar la solución de trabajo (Working solution), por medio de una reacción en cadena de la polimerasa en tiempo real (qPCR) usando el método KAPA Library Quantification Kits for ROCHE 454 GS FLX platform con el sistema KAPA 454 GS Titanium Library Quantification Kit de la compañía KAPABIOSYSTEMS®.

## 2.7. Emulsión pequeña (emPCR SV) de genotecas capturadas y amplificadas

Para conocer la concentración adecuada de la genoteca por perla (cpb) con la cual se obtuviera un enriquecimiento (perlas en las que ha sido anclado un solo fragmento de biblioteca y amplificado clonalmente) entre 3 % y 20 %, se prepararon diferentes emulsiones pequeñas (emPCR SV) evaluando varios cpb: 0.15 cpb, 0.4 cpb, 0.5 cpb, 0.6 cpb, 0.62 cpb, 1.23 cpb, 1.85 cpb y 2.47 cpb. Para esto, se ocuparon las bibliotecas capturadas y amplificadas de HYB I y se siguió el método emPCR Method Manual- Lib-L SV adaptado por el Centro Nacional de Referencia en Detección de Organismos Genéticamente Modificados (CNRDOGM).

## 2.8. Emulsión grande (emPCR LV) de genotecas capturadas y amplificadas

Con el cpb seleccionado se procedió a realizar la PCR en emulsión grande (emPCR LV), para generar clonas o copias idénticas de las bibliotecas ancladas a perlas de captura de ADN y obtener un enriquecimiento cercano al 8 % (enriquecimiento óptimo). Se preparó la emPCR LV de las genotecas

capturadas y amplificadas usando el cpb 0.5 junto con el método emPCR Method Manual- Lib-L LV adaptado por el CNRDOGM.

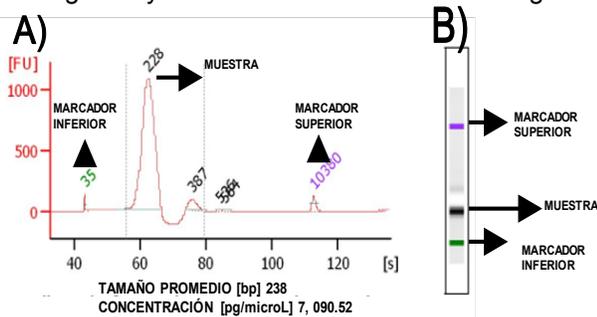
**2.9. Corrida de Secuenciación**

Se preparó la corrida de secuenciación con el cpb de 0.5 de las perlas enriquecidas de la genoteca capturada y amplificadas. Se siguió el método Sequencing Method Manual adaptado por el CNRDOGM con el sistema GS FLX Titanium Control Bead Kit, el sistema GS FLX Titanium Sequencing Kit XLR70 y el sistema GS FLX Titanium PicoTiterPlate Kit 70 x 75 de la compañía ROCHE®

**3. RESULTADOS**

**3.1 Evaluación analítica de las sondas de ARN sintetizadas.**

Las sondas de ARN de cadena sencilla diseñadas in silico para generar el sistema de captura de ADN de OGM, son suficientes para capturar 196 elementos transgénicos de 30 especies [7]. El tamaño predominante en las sondas analizadas fue de 228 bp (Fig. 2) observándose picos de menor tamaño; sin embargo, el pico de interés muestra un tamaño homogéneo y las sondas se encontraron íntegras.



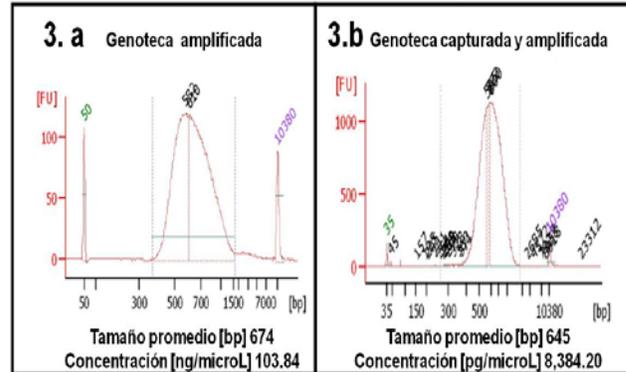
**Figura 2.** Evaluación del tamaño de las sondas de ARN. En la imagen A se muestra la gráfica tiempo vs fluorescencia de la electroforesis. En la imagen B se muestra un gel electroforético en chip. La muestra tiene un tamaño promedio de 238 bp. Los marcadores control son los picos de 35 bp y 10 380 bp.

**3.2 Evaluación de la genoteca y emPCR (SV y LV)**

Para la selección de los MR y MRC que integraron la matriz se buscó que cada evento no se encontrara apilado o "stack"; sin embargo hay eventos de maíz y algodón que solo se encontraron de esta forma (Tabla 1), por lo anterior se adicionó dos o tres veces más ADN del evento apilado para poder tener una equimolaridad de eventos en la matriz final. Se preparó con 34 ng de ADN por

evento transgénico presente en el material de referencia (especie GM).

Dentro del proceso de amplificación se observó que 17 ciclos (Fig. 3.a) son suficientes para obtener los 500 ng de genoteca necesarios para iniciar con la hibridación, los controles tomados entre cada lavado demostraron que no hubo pérdida de genoteca.



**Figura 3.** Proceso de amplificación.

En la amplificación de las bibliotecas capturadas y amplificadas se observó que 14 ciclos (Fig. 3.b) fueron suficientes para observar una concentración adecuada. Se logró obtener la concentración de la genoteca por medio de una PCR en tiempo real siendo  $4.31 \times 10^9$  moléculas/ $\mu$ L la concentración final. Hasta este punto se observó que existió captura de ADN por medio del sistema SeqGMOCap, por lo que se procedió a evaluar las bibliotecas capturadas para la corrida de pirosecuenciación.

En la titulación emPCR SV, el cpb de 0.5 obtuvo un porcentaje de enriquecimiento apegado al intervalo de 3 %- 20 % por lo que se procedió a realizar la emPCR LV el cual presentó un porcentaje de enriquecimiento del 7.2 % (siendo 8 % el óptimo), por lo cual se procedió a realizar la corrida de secuenciación.

**3.3. Evaluación de la corrida de secuenciación**

Se realizó la corrida de secuenciación en la cual se buscó obtener lecturas de alta confianza, perlas enriquecidas se cargaron en una pico placa (PTP) con dos regiones, cada región correspondió a las perlas enriquecidas con un cpb de 0.5. Una vez terminada la corrida y obtenidas las secuencias por medio de flujogramas, se analizaron estas secuencias por medio del Software del equipo 454 GS FLX de la compañía ROCHE® (Tabla 2) y el Software CLC Genomic Workbench 5.5.2® de la

compañía CLC Bio® donde se evaluaron los parámetros de calidad de las secuencias obtenidas.

**Tabla 2.** Lecturas obtenidas de las corridas de secuenciación obtenidas con el sistema SeqGMOCap.

		Corrida
Número de lecturas REGIÓN 1.	de en	578 247
Número de lecturas REGIÓN 2.	de en	503 297
Número total de lecturas obtenidas		1 081 544

Los resultados obtenidos permitieron visualizar cuales elementos de cada evento específico fueron capturados (Tabla 1), la captura fue de 77 % para el ensayo.

#### 4. DISCUSIÓN

Al comparar el rendimiento en la captura de secuencias obtenidas utilizando el sistema implementado en el presente estudio (SeqGMOCap) contra los sistemas de captura comerciales, se observó que nuestro sistema capturó un menor porcentaje (77 %), mientras que con los rendimientos de los sistemas comerciales para exoma de humano y ratón se logra capturar más del 90 % de los genes analizados [8].

No obstante, en la matriz realizada se incluyeron secuencias de varias especies en un mismo sistema además la naturaleza de los MRC apoyaron a la captura de los elementos presentes en el evento específico (Tabla 1). Además los elementos capturados que no muestran un porcentaje de cobertura ni de intersección entre cada elemento se relaciona a la proporción que tiene el evento como tal, ya que en un inicio se tenía la hipótesis de que se encontraban equimolarmente; sin embargo, los resultados del análisis bioinformático realizado hasta el momento muestran que algunos promotores, transgenes, terminadores, no se lograron capturar en la corrida de secuenciación, lo cual se puede atribuir a que no todos los eventos transgénicos tienen el mismo tamaño y por lo tanto, la construcción no se logró amplificar completamente después de la captura, o bien la cantidad de lecturas producidas es baja.

#### 5. CONCLUSIONES

Por medio de la evaluación del SeqGMOCap se obtuvo un sistema de captura de ADN enfocado a OGM. Con la información obtenida se podrá realizar una mejor generación de MRC, conocer y/o generar los criterios necesarios para establecer la estabilidad de las secuencias de ADN en este tipo de materiales.

#### REFERENCIAS

- [1] Ernani, F. & LeProust, E., Agilent's sureselect target enrichment system: bringing cost and process efficiency to next-generation sequencing, Agilent Technologies, Marzo 16, 5990-3532EN, pág. 1 – 8.
- [2] Luque, J. & Herráez, A., Texto ilustrado de biología molecular e ingeniería genética. Conceptos, técnicas y aplicaciones en ciencias de la salud. Madrid: Elsevier-Harcourt, pág.163 - 170, 2006.
- [3] Agilent Technologies Genomics, 2012. Agilent sureselect target enrichment. <http://www.genomics.agilent.com>. Fecha de consulta: Abril 2014.
- [4] Gnirke, A., Melnikov, A., Maguire, J., Rogov, P., M. LeProust, E., Brockman, W., Fennerll, T., Giannoukos, G., Fisher, S., Russ, C., Gabriel, S., Jaffe, D., Lander, E. & Nusbaum, C., Solution hybrid selection with ultra-long oligonucleotides for massively parallel targeted sequencing. Nature America Inc. Nature Biotechnology, 27(2), pag.182 - 189, 2009.
- [5] ROCHE NimbleGen, INC., Seqcap ez library, <http://www.nimblegen.com/seqcapez/>. Fecha de consulta: Abril 2014.
- [6] Ortega, Valeria., implementación del sistema de captura de and de organismos genéticamente modificados por sondas de arncopladas a perlas electromagnéticas para el sistema de pirosecuenciación. Tesis Licenciatura, México D.F., Facultad de Química, CU, pág. 31-33, 2013.
- [7] Romero, S., 2012. Application of integrated bioinformatic and next-gen dna sequencing methodologies for the analysis and characterization of genetically modified

organisms. Tesis Licenciatura. Cuernavaca:  
Instituto de Biotecnología IBT, UNAM.

- [8] Agilent Technologies Inc., 2011. Sureselect target enrichment from sample to analysis, <http://www.youdobio.com/wpcontent/uploads/2011/08/SureSelect-Brochure-5990-8747EN.pdf>.  
Fecha de consulta: Mayo 2014

# MÉTODO DE SEPARACIÓN DE CADMIO POR INTERCAMBIO ANIÓNICO PARA SU MEDICIÓN POR DILUCIÓN ISOTÓPICA CON ESPECTROMETRÍA DE MASAS

María del Rocío Arvizu Torres, Edith Valle Moya y Gustavo Pedraza Aboytes  
Centro Nacional de Metrología (CENAM)  
km. 4.5 Carr Los Cués, 76241, El Marqués, Querétaro  
(442) 2110500 (Ext 3902), [marvizu@cenam.mx](mailto:marvizu@cenam.mx)

**Resumen:** El desarrollo de las nuevas tecnologías en el mundo, y la erosión de la superficie terrestre, son fuentes de contaminación de metales pesados como el cadmio (Cd), que se mueve a través del ciclo del agua, y una vez contenido en la naturaleza en contenidos bajos, es considerado un contaminante antropogénico, que una vez presente en el ambiente, entra a la cadena alimenticia; afectando primero los organismos vivos y finalmente se acumula en el ser humano, siendo un agente carcinógeno. La medición de Cd requiere de métodos analíticos de alta sensibilidad, como dilución isotópica con plasma inductivamente acoplado a espectrometría de masas (DI-ICP-MS), para su aplicación es necesario separarlo de diversos elementos interferentes. En este trabajo se describe el desarrollo y aplicación del método de separación de Cd por intercambio aniónico (IA), y su medición empleando DI-ICP-SFMS en sedimento marino, hierba *eclipta* y camarón. Los resultados fueron evaluados en comparaciones internacionales entre Institutos Nacionales de Metrología, validándose el método de separación.

## 1. INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas el riesgo de la contaminación en los diferentes compartimentos ambientales se ha incrementado. Entre los contaminantes se encuentra el cadmio (Cd), el cual es emitido por fuentes naturales y antropogénicas; en esta última se destaca la actividad minera, la combustión de combustibles fósiles, la aplicación inadecuada de fertilizantes, la disposición inadecuada de aguas residuales provenientes de zonas urbanas y de la industria, entre otras. Estas emisiones introducen el Cd al suelo a través del ciclo del agua hasta llegar al agua superficial, el mar, agua subterránea y por lo tanto a los productos agropecuarios y organismos benthicos. Estos últimos entran en contacto con los organismos terrestres, acuáticos y marinos respectivamente, que acumulan Cd en contenidos bajos, sin embargo a través de la cadena alimenticia se bioacumulan y llegan al ser humano. Las formas tóxicas de Cd en el cuerpo humano son acumuladas en el riñón e hígado y pueden permanecer por casi veinte años. El Cd también se clasifica como agente carcinógeno [1].

La medición de Cd en contenidos bajos en muestras naturales, como el sedimento marino, vegetales, alimento marino es analíticamente un reto por la complejidad de su matriz. Para la medición de Cd en muestras naturales, existen diversas técnicas analíticas espectroscópicas [2, 3, 4]; por su excelente sensibilidad y exactitud se encuentra el

método de dilución isotópica con plasma inductivamente acoplado a espectrometría de masas (DI-ICP-MS) e igualación de la relación isotópica [5], el cual es considerado potencialmente un método primario por el Comité Consultivo de Cantidad de Sustancia-Metrología en Química (CCQM) del BIPM [6]; sin embargo para su aplicación es necesario que el Cd se encuentre libre de interferencias. El problema analítico principal en muestras de matriz natural, está relacionado con la producción en el sistema de introducción de muestra del ICP-MS, de interferencias poliatómicas e isobáricas en los isótopos del Cd, provenientes del molibdeno (Mo), niobio (Nb), zirconio (Zr) y estaño (Sn), por lo que es necesario separar el Cd de los elementos interferentes, lo cual a contenidos bajos de Cd, es un reto analítico en una matriz natural compleja.

En este trabajo, se desarrolló un método de separación de Cd en sedimento marino, el cual fue aplicado recientemente a dos nuevas matrices para confirmar su robustez, a hierba *eclipta* y camarón empleando intercambio aniónico (IA), para su medición por dilución isotópica con plasma inductivamente acoplado a espectrometría de masas (DI-ICP-SFMS) e igualación de la relación isotópica, con las siguientes relaciones isotópicas  $^{111}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$ ,  $^{111}\text{Cd}/^{112}\text{Cd}$ ,  $^{111}\text{Cd}/^{113}\text{Cd}$  y  $^{111}\text{Cd}/^{114}\text{Cd}$ . Para la evaluación del método de separación y medición de Cd, los resultados se compararon para el sedimento marino con el valor certificado del

material SRM 2702 y con el valor de referencia asignado (KCRV) a este material utilizado durante la comparación internacional CCQM-K13.1; para su aplicación en las nuevas matrices de hierba *eclipta* con la comparación CCQM-K89 y para el camarón con la comparación (Asia Pacific Metrology Programme) APMP.QM-S5 realizadas entre Institutos Nacionales de Metrología (INM) en el marco de CCQM-BIPM [7, 8, 9].

## 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para el desarrollo del método de separación de Cd primero se preparó una disolución sintética de Cd con los elementos interferentes presentes en los tres materiales de referencia empleados, posteriormente se realizó la optimización del método de separación en columnas con resinas de intercambio iónico, el método instrumental de medición, en el cual involucra la evaluación de la separación de las interferencias espectrales; finalmente se desarrollaron los métodos de digestión ácida de muestras en sistema cerrado de reacción acelerada asistido por microondas y los parámetros instrumentales óptimos del ICP-MS para la medición de los isótopos de Cd en sedimento marino, hierba *eclipta* y camarón, así también, se diseñó el experimento para la realización de las mediciones de relación isotópica en el instrumento.

### 2.1. Materiales y equipos

Para realizar la digestión del sedimento marino se utilizó un horno de microondas MLS-ETHOS 1600, MLS GmbH. En la medición de Cd se usó un espectrómetro de masas con sector magnético y plasma acoplado inductivamente (ICP-SFMS), Element 2, Thermo Finnigan. Material de referencia certificado (MRC) puro (DMR-85) con 0.999995 g/g de Cd, con el que se preparó una disolución de referencia primaria de Cd por diluciones seriales, materiales de referencia certificados (MRC) de matriz para evaluación del método de separación, sedimento marino (SRM 2702), hojas de tomate (SRM-1573), tejido de mejillón (SRM-2976); para la validación del método de separación se utilizaron materiales de referencia de las comparaciones internacionales, CCQM-K13 sedimento marino, CCQM-K89 hierba *eclipta* y la comparación APMP.QM-S5 camarón seco. El isótopo de Cd enriquecido utilizado fue el  $^{111}\text{Cd}$  (0.965 g/g de pureza), fue adquirido de Isoflex. Para la separación del Cd por intercambio aniónico, se utilizó una resina base fuerte tipo 1, aniónica (Dowex 1-X8) con

la forma química  $\text{NO}_3^-$ . El ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), ácido fluorhídrico ( $\text{HF}$ ) y ácido perclórico ( $\text{HClO}_4$ ) utilizados fueron grado alta pureza. En el experimento se empleó agua de alta pureza con una resistividad de 18  $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$  (Sistema de purificación Milli-Q).

### 2.2. Desarrollo del método de separación de Cd por intercambio aniónico

La separación por intercambio iónico se basa en el equilibrio de intercambio entre una fase sólida que contiene grupos funcionales, como sulfónicos, carboxílicos, etc., que permiten la separación de cationes o grupos funcionales, como amino cuaternarios, secundarios o terciarios para la separación de aniones. El Cd forma complejos con iones cloruro ( $\text{Cl}^-$ ),  $[\text{CdCl}_4]^{2-}$ , que son estables en presencia de  $\text{HCl}$  y se espera que los elementos interferentes no formen complejos estables, de esta manera se propone en este proyecto, con base a la siguiente reacción química de intercambio aniónico la separación del Cd, donde se emplean grupos funcionales amino-cuaternarios con el contraión  $\text{NO}_3^-$ .



Para identificar los posibles elementos interferentes que forman complejos y que podrían existir en la muestra, se realizaron revisiones bibliográficas donde se identifican las posibles interferencias del Cd que se presentan en las muestras [10], revisándose también las constantes globales de formación de complejos para cada una de las posibles interferencias.

Después se realizaron estudios preliminares, para confirmar la existencia de interferencias y su nivel de fracción de masa ( $w_B$ ), empleando un análisis semicuantitativo en ICP-MS, con un método de calibración de interpolación con un punto de calibración. Posteriormente se inició el desarrollo del método de separación del Cd, con base al método descrito por Diemer J. et al. [11] se inició el desarrollo de la separación de Cd por intercambio aniónico, en una muestra acuosa sintética multielemental, que simula una muestra natural representativa de los MRC de matriz que ha sido preparada con digestión ácida y que ha sido aforada a una masa total como se describe en sección 2.3, esta fue preparada con los contenidos típicos de los elementos químicos de los MRC de matriz de sedimento marino, hojas de tomate y camarón que

contienen los elementos interferentes que producen las interferencias poliatómicas e interferencias isobáricas; así como los metales alcalinos que se sabe de antemano que al estar presentes en

contenidos altos, ocasionan ruido instrumental en el plasma para la señal del Cd con un contenido bajo de 10 µg/kg.

**Tabla 1.** Parámetros empleados en el desarrollo del método de separación de Cd.

Etapa 1 Acondicionamiento	Etapa 2 Carga muestra	Etapa 3 Elusión interferentes	Etapa 4 Elusión de Cd
7 % HCl	7 % HCl	(0.1 a 1) % HCl	1 % HNO <sub>3</sub>
2.5 % HNO <sub>3</sub>	7 % HCl + 3 % HClO <sub>4</sub> 7 % HCl + 0.5 % HClO <sub>4</sub>	(0.5 a 2.5) % HNO <sub>3</sub> 12% HCl +13% HF	2.5 % HNO <sub>3</sub>
(10 a 25) mL	(3) mL	(10 a 20) mL	(10 a 15) mL

El desarrollo del método de separación se planteó, empleando ácido HCl a diferentes contenidos, con base a la realización del diagrama de distribución de especies de Cd con las constantes de formación global de complejos de Cd con Cl<sup>-</sup> [12]. Los parámetros estudiados en el desarrollo del método de separación se muestran en la tabla 1, donde se muestran 4 etapas: acondicionamiento de resina, carga de muestra, elusión de los elementos interferentes y elusión del Cd. Durante el proceso de separación se recolectaron fracciones de 4 mL. Para cada experimento empleando la disolución sintética, se realizaron mediciones analíticas por triplicado de Cd y elementos interferentes para cada fracción, analizándose los resultados estimando el recobro de cada elemento y realizando gráficos de fracciones vs recobro.

Una vez desarrollado el método de separación en la disolución sintética, el método fue aplicado a los MRC de matriz, sedimento marino, hojas de tomate y tejido de mejillón. Las fracciones recolectadas de los MRC de matriz fueron medidas en Cd y en los elementos interferentes para determinar en qué fracciones fueron separados y demostrar la separación del Cd en las diferentes matrices, a través de estimar el recobro de cada uno.

### 2.3. Aplicación del método de separación de Cd en sedimento marino, hierba *eclipta*, camarón y medición por DI-ICP-MS

Se prepararon pares de mezclas de muestras de hierba *eclipta* y camarón, de acuerdo a lo que muestra el diagrama de la figura 1. Para la aplicación del método de medición de dilución isotópica, los MR de sedimento marino, la hierba *eclipta* y el camarón, así como la disolución de Cd puro fueron preparados pesando 0.15 g de

sedimento, 0.3 g de hierba *eclipta* y 0.5 g de camarón; esto de acuerdo a recomendación de uso del material de referencia certificado, identificándose como mezclas  $R_{bx}$  a las muestras (pares de mezclas), se les adicionó una cantidad apropiada del isótopo enriquecido <sup>111</sup>Cd, posteriormente se aplicó una digestión ácida previamente optimizada, en un sistema cerrado de reacción acelerada asistido por microondas, empleando los siguientes reactivos: para el sedimento marino 10 mL HNO<sub>3</sub>, 3 mL de HF, 0.5 mL HClO<sub>4</sub> y 4 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, para la hierba *eclipta* se utilizó 10 mL HNO<sub>3</sub> y 0.2 mL de HF y para el camarón 8 mL HNO<sub>3</sub>, 2 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y 0.2 mL HF.

Posterior a la digestión por microondas se aplicó un proceso de evaporación en sistema abierto para minimizar la presencia de ácidos. Las muestras evaporadas finalmente fueron llevadas a disolución en 10 g para sedimento marino y camarón, 100 g para hierba *eclipta* a obtener aproximadamente 10 µg/kg de Cd en 7 % de HCl, para asegurar la formación del complejo aniónico del cloruro de cadmio. Consecutivamente se aplicó el método de separación de Cd por intercambio aniónico, realizándose mediciones de Cd, y de los elementos identificados como interferentes para cada una de las fracciones obtenidas, confirmándose así la fracción donde el Cd se separa. La medición del Cd en la fracción donde se separa, empleando el método de dilución isotópica, donde los principios de DI-ICP-MS son conocidos y han sido descritos detalladamente por Bièvre et al. y Arvizu R. et al. [13, 14] y se basa en la medición de la relación isotópica de un par de isótopos del elemento a medir, una vez que se ha realizado la adición de una cantidad conocida de uno de los isótopos. Para este caso el isótopo enriquecido <sup>111</sup>Cd (spike) fue adicionado en una cantidad conocida a las mezclas

preparadas. Para minimizar la incertidumbre del método de DI-ICP-MS, las relaciones isotópicas de las mezclas  $R_{bx}$  y  $R_{bz}$  fueron preparadas de tal forma, que fueran tan similares en su valor como fue posible. Las relaciones isotópicas medidas en el ICP-MS se utilizan en la ecuación 1 de dilución isotópica, con la cual se determinó la fracción de masa ( $\mu\text{g/g}$ ) de Cd en los MRC de matriz.

$$w_{(Cd,x)} = w_{(Cd,z)} \cdot \left( \frac{m_z m_{yx}}{m_{yz} m_x w_{dry}} \right) \cdot \left[ \frac{R_y - R_{bx}}{R_{bx} - R_x} \right] \cdot \left[ \frac{R_{bz} - R_z}{R_y - R_{bz}} \right] \quad (1)$$

En la ecuación 1,  $w_{(Cd,x)}$  es la fracción de la masa del Cd en el sedimento marino en base seca ( $\mu\text{g/g}$ ),  $w_{(Cd,z)}$  la fracción de masa de Cd en la disolución primaria de referencia ( $\mu\text{g/g}$ ),  $m_x$  la masa (g) del sedimento usada en la mezcla de la muestra-

isótopo enriquecido,  $m_{yx}$  la masa (g) de la disolución del isótopo enriquecido en la mezcla de la muestra-isótopo enriquecido,  $m_{yz}$  la masa (g) de la disolución isótopo enriquecido en la mezcla de la referencia primaria-isótopo enriquecido,  $m_z$  la masa (g) de la disolución de referencia primaria usada en la mezcla de la referencia primaria-isótopo de enriquecido;  $R_{bx}$  y  $R_{bz}$  son las relaciones isotópicas medidas en las mezclas: la cantidad del isótopo enriquecido ( $^{111}\text{Cd}$ ) adicionado en la muestra y en la disolución de referencia primaria respectivamente;  $R_x$ ,  $R_z$  y  $R_y$  son las relaciones isotópicas naturales en la muestra [15], en la disolución de referencia primaria y en el isótopo enriquecido ( $^{111}\text{Cd}$ ) respectivamente. El factor  $w_{dry}$  es el factor derivado de la pérdida de humedad al secar la muestra, para obtener resultados de Cd en base seca.

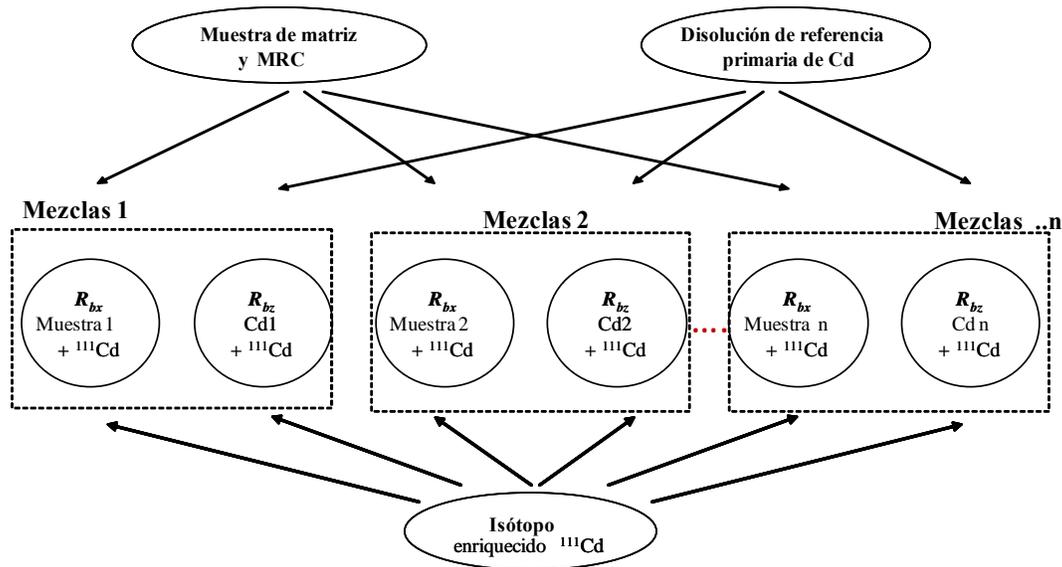


Fig. 1. Diagrama esquemático de la preparación de mezclas.

Para la determinación de Cd empleando el método de dilución isotópica se realizó empleando la medición de las siguientes relaciones isotópicas ( $R_{bx}$ ),  $^{111}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$ ,  $^{111}\text{Cd}/^{112}\text{Cd}$ ,  $^{111}\text{Cd}/^{113}\text{Cd}$  y  $^{111}\text{Cd}/^{114}\text{Cd}$ , de acuerdo al protocolo descrito por Rienitz O. [5]. Las relaciones isotópicas  $^{111}\text{Cd}/^{112}\text{Cd}$  y  $^{111}\text{Cd}/^{114}\text{Cd}$  requirieron una corrección debida a la presencia significativa de Sn, esto debido a que presenta las interferencias isobáricas  $^{112}\text{Sn}$  y  $^{114}\text{Sn}$ , que afectan la medición de los isótopos de Cd. El método utilizado para la corrección de interferencia se basó en la medición de la relación isotópica de los isótopos de estaño  $^{117}\text{Sn}$  y  $^{119}\text{Sn}$ , de acuerdo a lo

descrito por Park Ch. J. [2], cuyo fraccionamiento de masa fue corregido con base a Ley de Rayleigh [16], para obtener mejor exactitud.

La incertidumbre asociada al resultado de la medición de Cd en los MRC de matriz se estimó con base a lo descrito en la Guía de EURACHEM [17], empleando el método numérico aproximado de diferenciación. En este caso, el cómputo de las derivadas parciales consistió en sustituir los gradientes ascendentes de la tangente por los gradientes ascendentes de la secante apropiada. Esta aproximación es adecuada, mientras las

incertidumbres de las magnitudes involucradas sean lo suficientemente pequeñas. Para cada magnitud de la ecuación 1, la contribución de incertidumbre fue estimada, adicionalmente se incluyó una contribución de incertidumbre debida a la preparación de muestra. La incertidumbre estándar combinada fue calculada como la raíz cuadrada de la suma de los cuadrados de los componentes individuales de la incertidumbre. La incertidumbre expandida fue obtenida multiplicando la incertidumbre estándar combinada con un factor de la cobertura  $k = 2$ , con un nivel de confianza aproximado del 95 %.

**3. RESULTADOS**

El desarrollo del método de separación de Cd por intercambio aniónico fue realizado para las tres matrices y para la medición de las cuatro relaciones isotópicas planteadas de los isotopos de Cd, los resultados se describen a continuación.

En el estudio de evaluación de interferencias del Cd, se encontró que durante el proceso de medición justo en el sistema de introducción de muestra del ICP-SFMS, se forman interferencias poliatómicas e isobáricas (tabla 2), produciéndose de un nivel significativo de óxidos, hidróxidos e hidruros de Mo, Nb y Zr, que causan interferencia a los isotopos del Cd. También, el Sn proporciona interferencias isobáricas en dos de los isótopos del Cd, por lo que es necesario separar el Cd de los interferentes.

*Tabla 2. Interferencias poliatómicas e isobáricas de los isótopos del Cd en el sedimento marino.*

Isótopo	Interferencias de los isótopos de Cd									
<sup>110</sup> Cd:	<sup>94</sup> Mo <sup>16</sup> O	<sup>92</sup> Mo <sup>18</sup> O	<sup>94</sup> Zr <sup>16</sup> O	<sup>92</sup> Zr <sup>18</sup> O	<sup>93</sup> Nb <sup>17</sup> O					
<sup>111</sup> Cd:	<sup>95</sup> Mo <sup>16</sup> O	<sup>93</sup> Nb <sup>18</sup> O								
<sup>112</sup> Cd:	<sup>96</sup> Mo <sup>16</sup> O	<sup>94</sup> Mo <sup>18</sup> O	<sup>97</sup> Mo <sup>15</sup> N	<sup>98</sup> Mo <sup>14</sup> N	<sup>97</sup> Mo <sup>14</sup> N <sup>1</sup> H	<sup>95</sup> Mo <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H	<sup>94</sup> Zr <sup>18</sup> O	<sup>96</sup> Zr <sup>16</sup> O	<sup>93</sup> Nb <sup>18</sup> O <sup>1</sup> H	<sup>112</sup> Sn
<sup>113</sup> Cd:	<sup>97</sup> Mo <sup>16</sup> O	<sup>95</sup> Mo <sup>18</sup> O								
<sup>114</sup> Cd:	<sup>98</sup> Mo <sup>16</sup> O	<sup>96</sup> Mo <sup>18</sup> O	<sup>114</sup> Sn							

**3.1. Resultados del desarrollo de método de separación de intercambio aniónico**

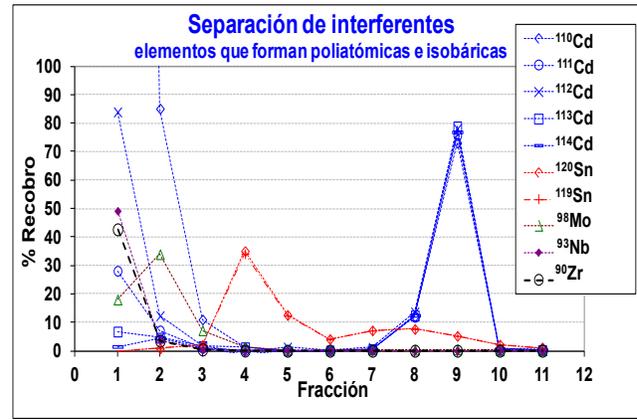
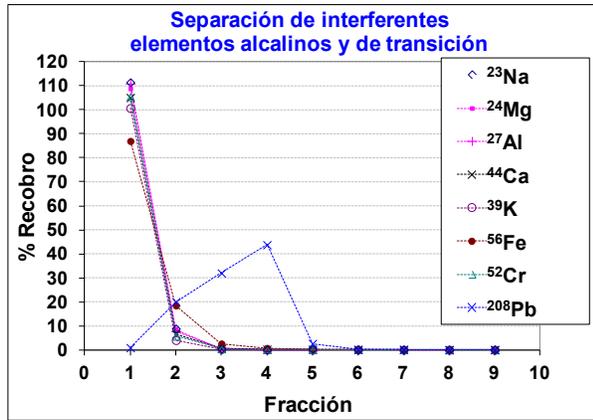
El desarrollo del método de separación de intercambio aniónico fue laborioso, ya que se realizaron diversos experimentos para obtener la separación óptima de Cd. Los parámetros óptimos obtenidos para el método de separación de Cd por intercambio aniónico empleando una resina Dowex 1-X8 fueron: carga de muestra 3 g en 7 % de HCl, las interferencias de matriz presentes en altos contenidos, como algunos metales alcalinos y de transición fueron eluidos empleando 10 mL de HCl al 2,5 %, 10 mL de HCl al 0,25 % y finalmente con 10 mL de HNO<sub>3</sub> al 1 %; el Cd fue eluido empleando 10 mL de HNO<sub>3</sub> al 2,5 %, recolectando 11 fracciones de 4 mL (Fig. 2b). El resultado de la medición de la composición química de cada fracción, se muestra en la figura 2, donde en el eje de las "x" se muestran las fracciones obtenidas y en el eje de las "y" los recobros de cada elemento en cada fracción; se observa que la mayoría de los elementos interferentes Zr, Nb, Mo y Sn, fueron separados en

las fracciones 1 a 4, el Cd se separa para la dilución sintética de sedimento marino en la fracción 9. En esta fracción, se observa un contenido significativo de Sn, que no se separó totalmente del Cd.

De acuerdo a la tabla 2, los elementos interferentes Zr, Nb, Mo y Sn de los isótopos de Cd, fueron medidos en la fracción 9 de la muestra sintética, donde el Cd es separado, los resultados fueron comparados con los valores de la muestra sintética, ver los resultados en la tabla 3. La tabla 3a muestra que el método de separación de intercambio aniónico obtuvo un recobro de 91 %, que es bastante aceptable, en la tabla 3b también se muestra que después de la aplicación del método de separación de IA, una cantidad significativa de Sn aún sigue estando presente en la muestra; esto se explicó, una vez realizado y analizado el diagrama de distribución de especies del Sn y Cd (Fig. 3), empleando las constantes de formación global de complejos de Cd y Sn con Cl<sup>-</sup> [12], donde se observó que ambos elementos tienen comportamientos químicos similares, por lo que su

separación total no es factible empleando este método. Podría investigarse la aplicación de

métodos de enmascaramiento del Sn para minimizar su presencia.



(a)

(b)

**Fig.2.** Empleando la disolución sintética, se muestra en (a) que los elementos interferentes de matriz, elementos alcalinos y de transición se separan en la fracción 1, en (b) se muestra que el Cd es separado en la fracción 9.

**Tabla 3.**

a) Contenido de los elementos que interfieren al Cd antes y después del método de separación de IA.

	Zr	Nb	Mo	Sn	Cd
	mg/kg				
Fracción de masa en muestra sintética	5.3	1.0	0.20	0.51	0.010
Fracción de masa después de separación	0.00084	0.00012	0.00094	0.027	0.0088
Recobro en fracción 9 (n = 3)	0.02 %	0.01 %	0.5 %	5 %	91 %

b) Relación de intensidad de estaño con respecto al cadmio.

	$^{112}I_{Sn}/^{112}I_{Cd}$	$^{114}I_{Sn}/^{114}I_{Cd}$
Corrección de Cd en intensidad	18 %	10 %

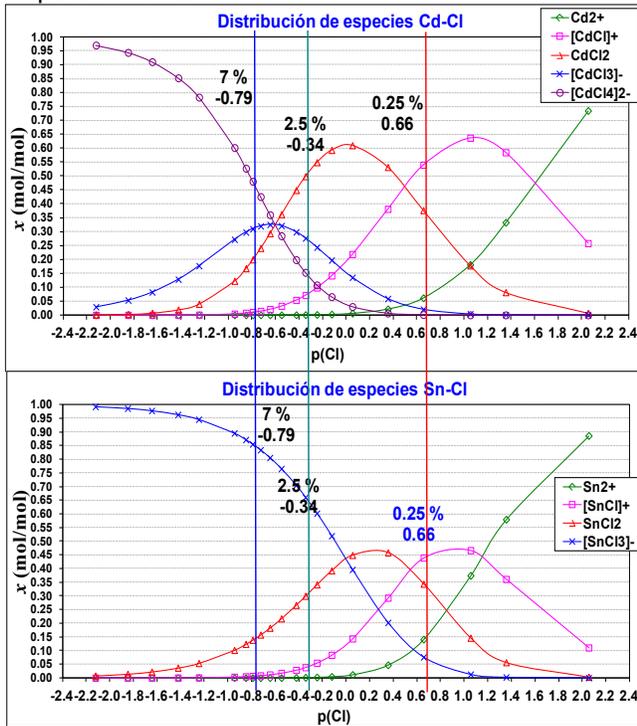
Debido a la presencia significativa del Sn, que en términos de intensidad (señal del instrumento) es del orden de 18 % para el  $^{112}Cd$  y de 10 % para  $^{114}Cd$  (Tabla 3), se determinó que es factible aplicar la corrección durante la medición de Cd en los MRC de matriz, a las relaciones isotópicas ( $R_{bx}$ )  $^{111}Cd/^{112}Cd$  y  $^{111}Cd/^{114}Cd$  medidas por la presencia de las interferencias isobáricas del  $^{112}Sn$  y  $^{114}Sn$  respectivamente. Para la corrección del Sn, fue necesario medir en las muestras (MRC) la relación isotópica del par libre de isótopos  $^{117}Sn/^{119}Sn$  en la misma secuencia de medición que las relaciones isotópicas de los correspondientes isótopos de Cd,

cuyo fraccionamiento de masa fue corregido con base a Ley de Rayleigh [16], posteriormente las intensidades interferentes de  $^{112}Sn$  y  $^{114}Sn$ , fueron estimadas y utilizadas para corregir las intensidades del  $^{112}Cd$  y  $^{114}Cd$  [2].

### 3.3. Aplicación del método de separación de Cd en hierba *eclipta*, camarón y medición por DI-ICP-MS

El método de separación de IA desarrollado en la muestra sintética, se aplicó a MRC de matriz de sedimento marino, camarón y hierba *eclipta*,

observándose su excelente robustez para las tres matrices. En las figuras 4, 5 y 6 se muestran los resultados de la separación del Cd en los MRC de matriz, en la fracción 8 para sedimento, en la fracción 9 para camarón y hierba *eclipta* respectivamente.

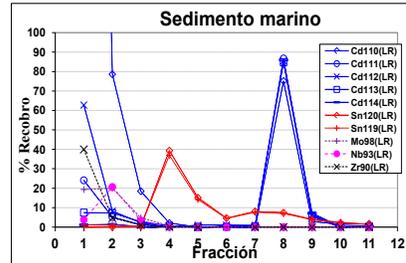


**Fig. 3.** Diagrama de distribución de especies Cd-Cl y Sn-Cl, muestran comportamiento químico similar.

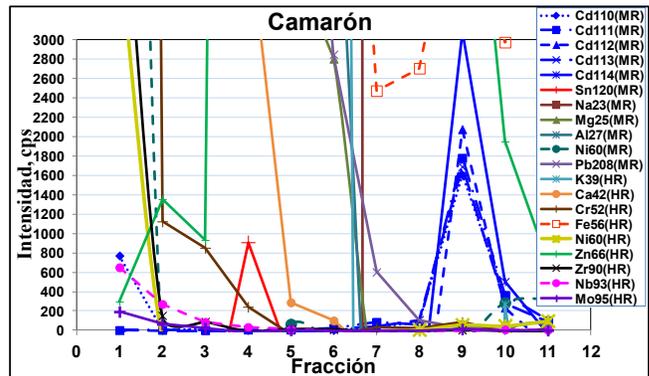
Se puede observar que los MRC de camarón y hierba *eclipta* que contienen matriz orgánica el Cd se separa en la fracción 9, con la presencia de Zn y Fe donde estos últimos no son interferencias, por lo que no es de cuidado. Para el sedimento marino por tener matriz inorgánica se separa en la fracción en la fracción 8, esto puede deberse a efectos de la capacidad de la resina que involucra interacciones entre los elementos presentes en la matriz inorgánica y el contraion  $\text{NO}_3^-$  de los grupos funcionales amino-cuaternarios; sin embargo se separa adecuadamente.

La medición de Cd en los MRC de matriz empleando DI-ICP-MS con igualación de la relación isotópica se realizó empleando el protocolo descrito por Rienitz O. [5]. Los resultados del contenido de Cd medido en el sedimento marino, en camarón y hierba *eclipta*, para las cuatro relaciones isotópicas  $^{111}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$ ,  $^{111}\text{Cd}/^{112}\text{Cd}$ ,  $^{111}\text{Cd}/^{113}\text{Cd}$  y  $^{111}\text{Cd}/^{114}\text{Cd}$  se resume en la tabla 4. En las figuras 7, 8 y 9; se

muestra gráficamente el valor asignado de Cd de las comparaciones internacionales CCQM-K13.1 [7], APMP.QM-S5 [9] y CCQM-K89[8] y los resultados indicados con una flecha roja de medición de Cd en los MRC de matriz, empleando el método de separación de IA con medición de DI-ICP-MS.



**Fig. 4.** Separación de Cd en sedimento marino, los elementos interferentes se separan en fracciones 1 a 7, el Cd es separado en la fracción 8.



**Fig. 5.** Separación de Cd en camarón, los elementos interferentes se separan en fracciones 1 a 7, el Cd es separado en la fracción 9.

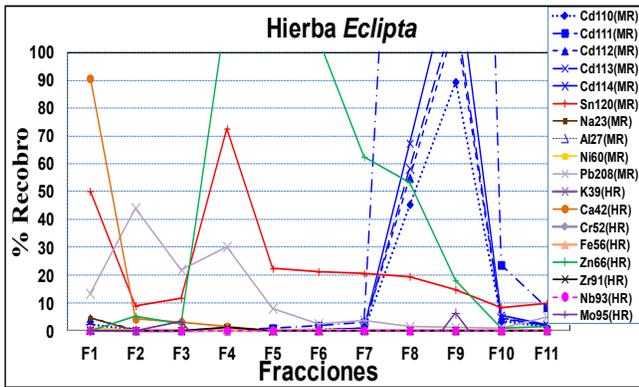


Fig. 6. Separación de Cd en hierba eclipsta, los elementos interferentes se separan en fracciones 1 a 7, el Cd es separado en la fracción 9.

Tabla 4. Resultados de  $w_{Cd}$  en MRC de matriz ( $\mu\text{g/g}$ ) y valores de referencia asignados en comparaciones internacionales CCQM-K13.1 (sedimento marino), APMP.QM-S5 (camarón) y CCQM-K89 (hierba eclipsta).

	CCQM-K13.1			APMP.QM-S5			CCQM-K89		
	$w_{(Cd,x)}$	$Uw_{(Cd,x)}$	$U_{rel}$	$w_{(Cd,x)}$	$Uw_{(Cd,x)}$	$U_{rel}$	$w_{(Cd,x)}$	$Uw_{(Cd,x)}$	$U_{rel}$
Valor asignado	0.819	0.025	3.1%	0.224	0.011	4.8 %	4.12	0.056	1.4 %
$^{111}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$	0.8296	0.0069	0.84 %	0.2248	0.0047	2.0 %	4.083	0.044	1.1%
$^{111}\text{Cd}/^{112}\text{Cd}$	0.834	0.021	2.5 %	0.2256	0.0053	2.4 %	4.087	0.058	1.4%
$^{111}\text{Cd}/^{113}\text{Cd}$	0.828	0.020	1.2 %	0.2248	0.0060	2.6 %	4.084	0.061	1.5%
$^{111}\text{Cd}/^{114}\text{Cd}$	0.831	0.041	2.5 %	0.2255	0.0062	2.8 %	4.086	0.066	1.6%

Nota:  $Uw_{(Cd,x)}$  incertidumbre expandida, con un factor de cobertura  $k = 2$  con aproximadamente un 95 % de nivel de confianza.

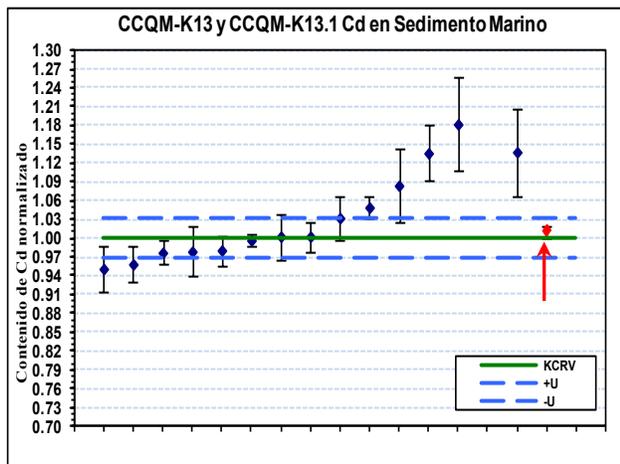


Fig. 7. Resultados normalizados de comparación CCQM-K13 y CCQM-K13.1, Cd en sedimento marino.

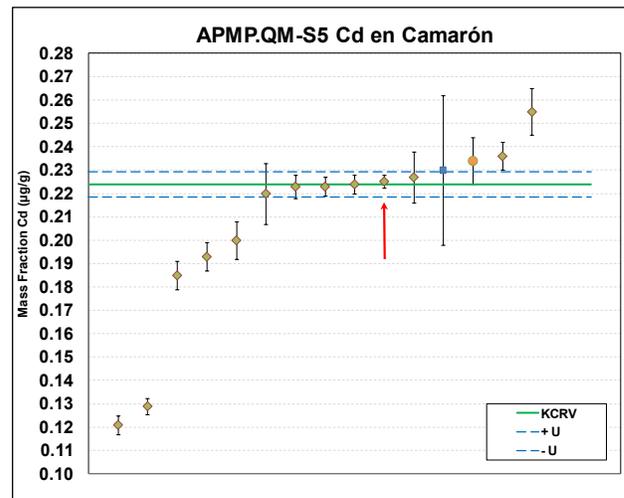
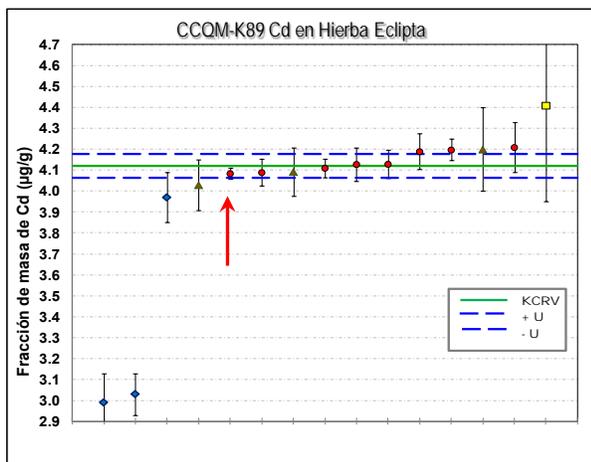


Fig. 8. Resultados de comparación APMP.QM-S5, Cd en Camarón.



**Fig. 9.** Resultados de comparación CCQM-K89, Cd en Hierba Eclipta.

Se observa que los valores medidos de Cd son comparables con los valores asignados en las comparaciones internacionales correspondientes.

#### 4. DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

El método desarrollado de separación de Cd en sedimento marino, camarón y hierba *eclipta* empleando intercambio aniónico (IA), obtuvo un recobro del 91 %, estimado con el método semicuantitativo, que es satisfactorio para la determinación de Cd empleando ID-ICP-SFMS en las muestras seleccionadas, por lo que se ha demostrado que es un método robusto para la separación de Cd en muestras ambientales, de origen vegetal y de alimentos. Este método permite la separación del Cd tanto de los elementos alcalinos y algunos de transición que producen efecto de matriz durante el sistema de atomización en el plasma, como de los elementos que producen interferencias espectrales instrumentales, como las poliatómicas e isobáricas. La incertidumbre relativa de los valores medidos de la fracción de masa del Cd ( $w_{Cd}$ ) para este tipo de muestras durante las comparaciones internacionales respectivas, es del (0.8 a 2.8) % y los valores de referencia de las comparaciones internacionales son comparables con los resultados obtenidos en las mismas, por lo que el método de separación en los MRC de matriz ha sido validado en el intervalo de fracción de masa de Cd de (0.2 a 4) mg/g (ver Tabla 4), una vez que las muestras son preparadas con digestión ácida y aforadas como se describió en sección 2.3.

Este método de separación es simple desde el punto de vista que no incluye equipo sofisticado y utiliza cantidades pequeñas de reactivos, remueve los elementos interferentes que producen interferencias espectrales poliatómicas de los iones moleculares (óxidos e hidróxidos) provenientes del Nb, Mo y del Zr. Sin embargo, una cantidad significativa de Sn presente después de la separación, presenta interferencia isobárica del  $^{112}\text{Sn}$  al  $^{112}\text{Cd}$  y del  $^{114}\text{Sn}$  al  $^{114}\text{Cd}$ , la cual puede ser corregida, sin embargo se observa en la tabla 4, para los resultados de estimación de incertidumbre asociada a la medición de Cd en sedimento marino (CCQM-K13.1) que contiene estaño, que para las mediciones de Cd empleando las relaciones isotópicas  $^{111}\text{Cd}/^{112}\text{Cd}$  y  $^{111}\text{Cd}/^{114}\text{Cd}$ , la incertidumbre se incrementa al doble. Como perspectiva a este proyecto, podría investigarse la aplicación de sistemas de enmascaramiento del Sn durante la separación del Cd para evitar su presencia; no obstante los resultados de Cd corregidos por Sn muestran un buen acuerdo entre los valores medidos empleando IA-DI-ICP-SFMS y el valor de referencia asignado en las comparaciones internacionales correspondientes. Por lo que se concluye que el método desarrollado de separación de cromatografía de intercambio iónico para el Cd, remueve los elementos Nb, Mo, Zr que producen interferencias espectrales poliatómicas (óxidos e hidróxidos de los mismos), así como también elementos alcalinos y de transición que producen efectos de matriz en el plasma y que afectan la estabilidad de la señal instrumental y por lo tanto, es factible emplearlo en la medición de Cd empleando ID-ICP-SFMS en muestras marinas, de tejido vegetal y alimento marino usando las siguientes relaciones isotópicas  $^{111}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$ ,  $^{111}\text{Cd}/^{112}\text{Cd}$ ,  $^{111}\text{Cd}/^{113}\text{Cd}$  y  $^{111}\text{Cd}/^{114}\text{Cd}$ .

#### AGRADECIMIENTOS

Agradecimientos al PTB (Physikalisch-Technische Bundesanstalt) Instituto Nacional de Metrología de Alemania) por el apoyo financiero y técnico, a SIDEPRO (Sistema de Desarrollo Profesional) del CENAM por el apoyo financiero en este trabajo. Agradecimientos especiales al Dr. Yoshito Mitani N. y a la I.Q. J. Velina Lara M. por su apoyo en la realización de este trabajo en PTB, también por su apoyo al proyecto, al grupo de trabajo de Métodos Espectrométricos del Área de Análisis Inorgánico del CENAM.

## REFERENCIAS

- [1] ATSDR, 1999, Toxicological profile for cadmium. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, GA, USA (see <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp5.pdf>, last accessed March 27<sup>th</sup>, 2008).
- [2] Park Ch. J., Cho K. H., Suh J. K. and Han M.S., 2000, Determination of cadmium in sediment reference materials by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry with correction of tin isobaric interference using mass bias equations, *J. Anal. At. Spectrom.*, vol.15, pp. 567 – 570.
- [3] Cesur H., Bati B., 2001, Determination of cadmium by FAAS after solid-phase extraction of its 1-Benzilpiperazinedithiocarbamate complex on microcrystalline Naphthalene, *Turk J. Chem.*, vol. 26, pp. 29 – 35.
- [4] Sato H., Ueda J., 2001, Coprecipitation of trace metals ions in water with bismuth (III) diethyldithiocarbamate for an electrothermal atomic absorption spectrometric determination, *Analytical Sciences*, vol.17, pp. 461 – 463.
- [5] Rienitz O., 2001, Development of analytical chemistry Primary Method for the determination of physiologically relevant inorganic components in human serum, PTB-Report. PTB-ThEx-19, Braunschweig, De.
- [6] Consultative Committee for Amount of Substance (CCQM), 1999, Report of the 5th Meeting, Bureau International des Poids et Mesures, Sèvres, France, ISBN-92-822-2169-5.
- [7] Greenberg R., 2005, CCQM-K13.1 Subsequent Key Comparison Cadmium and Lead in Sediment, Final Report, National Institute of Standards and Technology (NIST), Gaithersburg, MD 20899-8395, USA.
- [8] Wai-mei S. D., Mok Ch., Wong S., 2013, CCQM-K89 Trace and Essential Elements in Herba Ecliptae, Final Report, Government Laboratory, Hong Kong, China.
- [9] Wai-mei S. D., Mok Ch., Wong S., 2013, APMP.QM-S5, Essential and Toxic Elements in Seafood, Final Report, Government Laboratory, Hong Kong, China.
- [10] Arvizu T. M.R., 2007, Desarrollo de un método de separación de Cd en sedimento marino por cromatografía iónica, Tesis para obtención del grado de Maestría en Ciencias Ambientales, Universidad Autónoma de Querétaro, Querétaro, Qro. Mex.
- [11] Diemer J., Vogl J., Quétel C.R., Linsinger T., Taylor P., Lamberty A., Pauwels J., 2001, SI-Traceable certification of the amount content of cadmium below the ng g<sup>-1</sup> level in blood samples by isotope dilution ICP-MS applied as a primary method of measurement, *Fresenius Journal Analytical Chemistry*, vol. 370, pp. 492 – 498.
- [12] Ringbom A., 1979, Formación de complejos en química analítica, 1<sup>a</sup> Edición, Ed. Alambra, S.A., Madrid, pp. 225 – 300.
- [13] Bièvre P., Stoepler H. M., 1994, Trace Element Analysis in Biological Specimens. R.F.M. Techniques and instrumentation in analytical chemistry- *Elsevier*, vol 15.
- [14] Arvizu R, Valle E. y Reyes A, 2006, Implementación del método de dilución Isotópica de dos etapas en la medición de Cd y Zn en tejido de molusco, Simposio Metrología 2006, Queretaro, Qro. Mex.
- [15] Laeter J. R., Böhlke J. K., Bièvre P., Hidaka H., Peiser H. S., Rosman K. J. R., and Taylor P. 2003, Atomic Weights of the Elements: IUPAC Technical Report, *Pure and Applied Chemistry*, vol.75, no. 6, pp. 683 – 800.
- [16] Hart S. R., Zindler A., 1989, Isotope Fractionation Laws: A Test Using Calcium, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, vol. 89, pp. 287-301.
- [17] EURACHEM-CITAC, 2012, *Guide CG 4: Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*, 3<sup>rd</sup>. Edition, ISBN 978-0-948926-30-3.

# MÉDICIÓN DE ARSÉNICO EN TEJIDO MARINO EMPLEANDO EL MÉTODO DE CALIBRACIÓN CON MATERIAL DE REFERENCIA CERTIFICADO INTERNO Y ADICIÓN DE MATERIAL DE REFERENCIA CERTIFICADO

Edith Valle Moya, María del Rocío Arvizu Torres y J. Velina Lara Manzano  
Centro Nacional de Metrología, Dirección de Análisis inorgánico.  
km 4,5 carretera a los Cués, Mpio. El Marqués Querétaro  
Teléfono: (42) 11-05-00 Ext. 3910, 3902, y 3901; Fax: (42) 11-05-69  
[evalle@cenam.mx](mailto:evalle@cenam.mx), [marvizu@cenam.mx](mailto:marvizu@cenam.mx), [vlaras@cenam.mx](mailto:vlaras@cenam.mx)

**RESUMEN:** La contaminación de los diferentes compartimentos ambientales se ocasiona por las actividades antropogénicas, aumentando la presencia de elementos químicos tóxicos que ha concentrado la atención en la calidad e inocuidad de los alimentos que se consumen. En los últimos años, la normatividad internacional y nacional, se ha vuelto más estricta en los límites permisibles de los diferentes elementos tóxicos en los alimentos. México es un importante exportador de alimento marino: camarones, langostinos y crustáceos congelados, por lo anterior es de gran importancia identificar y cuantificar los diferentes contaminantes presentes en estos productos de consumo humano para asegurar su inocuidad, especialmente en elementos tóxicos como el arsénico (As) que pueden ser altamente tóxico. En este trabajo se presenta el desarrollo e implementación del método de medición para As en camarón, empleando el método de calibración de material de referencia interno con adición de material de referencia certificado con la técnica de espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS), se describe la validación del método de medición, estimación de incertidumbre, donde se evalúan las fuentes de incertidumbre involucradas en la medición, identificando las fuentes significativas para su control durante la medición, con la finalidad de alcanzar la más alta calidad metrológica para la certificación de materiales de referencia.

## 1. INTRODUCCIÓN

México se ha convertido en el principal país exportador del producto acuícola (camarón), en el año 2013 exportó más de 32 mil toneladas de camarones, langostinos y demás crustáceos con valor de 315 millones de dólares, de los cuales 24 mil toneladas fueron camarones, langostinos y otros crustáceos congelados equivalentes a casi 3 billones de pesos [1].

Los elementos contaminantes han sido emitidos y distribuidos en los ambientes terrestres, acuáticos y en el aire, a través de material de desperdicio de la manufactura industrial, minería, productos de la combustión; la industria química inorgánica manufacturera, es una fuente potencial de desechos metálicos. En los ecosistemas acuáticos, los elementos contaminantes entran a la biota debido a procesos naturales tales como la actividad volcánica, la erosión o a procesos antropogénicos como desechos industriales y depósitos de aguas residuales [2]. Así tenemos el caso del arsénico, el cual produce alteraciones de la piel, inicia con un oscurecimiento de la misma, así como la aparición de pequeños callos o verrugas en la palma de las

manos, la planta de los pies y el torso, a menudo asociados con alteraciones en los vasos sanguíneos de la piel, puede desarrollar cáncer de la piel. Diversas instituciones han investigado que la ingestión de arsénico aumenta el riesgo de desarrollar cáncer del hígado, vejiga y pulmones, por lo que es reconocido como sustancia carcinogénica en seres humanos [3].

En los últimos años se han desarrollado diversos métodos analíticos para la medición de As en alimentos, como son los métodos que utilizan la técnica de espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES), la técnica de espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) [5], la técnica de absorción atómica con generador de hidruros (EAA-GH) es la más utilizada [4]. En los últimos años se ha desarrollado métodos de medición de As empleando técnicas analíticas como ICP-MS, con métodos de calibración como el de Material de Referencia Certificado (MRC) interno con adición de MRC. El instituto de metrología de Estados Unidos de América National Institute of Standard and Technology (NIST) ha empleado ampliamente este método de calibración de MRC interno con adición

de MRC en la certificación elementos químicos en materiales de referencia de matriz natural [6][7]. La normatividad mexicana establece los límites máximos permisibles y métodos de medición del contenido de metales, especialmente para productos del mar [8][9][10][11][12][13][14].

Debido a la creciente demanda de análisis y trabajos de investigación orientados en la identificación y cuantificación de arsénico, CENAM preocupado por la regulación nacional e internacional, que genera necesidades en la medición de arsénico en muestras del tipo alimento marino en México, en este trabajo se presenta la implementación del método de medición de As en diversos tejidos marinos, como camarón, tejido de mejillón y tejido de ostra, empleando el método de calibración de Material de Referencia Certificado (MRC) interno con adición de MRC [6][7][16], empleando ICP-MS, con la finalidad de certificar materiales de referencia de este tipo. La validación del método se confirma a través de demostrar capacidad de medición a nivel internacional en este campo, con la participación en la comparación clave en la región Asia Pacific Metrology Programme APMP.QM-S5 [15].

**2. MARCO TEÓRICO**

**2.1 Método de calibración de MRC interno con adición de MRC.**

Este método de calibración se aplica para todas aquellas mediciones donde existe efecto e interferencias de matriz, puede ser aplicado en técnicas analíticas como EAA-GH, ICP-OES, y ICP-MS. Su principio de medición está basado en la medición de la relación isotópica ( $R_{by}$ ) de la señal en intensidad del isótopo del mensurando y la señal en intensidad del isótopo del MRC interno, en una mezcla  $b$  de dos disoluciones. La primera de ellas llamada "mezcla ( $b_y$ ) sin adición de MRC" es la muestra ( $x$ ) y contiene una cantidad conocida del MRC interno, la segunda disolución llamada "mezcla  $b_{(y+MRC)}$  con adición de MRC", contiene la mezcla de la muestra con MR interno más la adición de una cantidad conocida del elemento químico B a medir. En la figura 1 se presenta el diagrama del proceso del y en la ecuación 1 el modelo del método analítico de cuantificación de MRC interno con adición de MRC del mensurando[17].

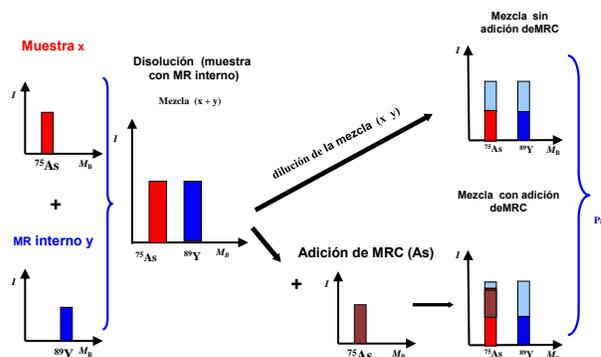


Figura 1. Método de calibración de MRC interno con adición de MRC.

$$w_{(As,x)} = \frac{\left( \frac{R_{by}}{R_{b(y+s)}} - R_{by} \right) \cdot \left( \frac{m_s \cdot w_{As,s} \cdot m_{d1}}{m_{x1}} \right) - m_{As,Blk}}{m_x \cdot w_{H_2O}} \quad Ec \dots 1$$

Dónde  $w_{(As,x)}$  fracción de masa de arsénico en la muestra,  $R_{by}$  relación ( $I_{As}/I_Y$ ) del elemento de interés con respecto al estándar interno, en la muestra sin adición de MRC,  $R_{b(y+s)}$  relación ( $I_{As}/I_Y$ ) del elemento de interés con respecto al estándar interno en la muestra con adición de MRC,  $m_s$  masa de la alícuota de la disolución del MRC adicionada,  $w_{As,s}$  fracción de masa de arsénico en la disolución de la mezcla de la muestra con adición de MRC,  $m_{x1}$  masa de la alícuota de la muestra en la disolución final,  $m_{d1}$  masa de aforo de la disolución final,  $m_{As, Blk}$  fracción de masa de arsénico en la muestra blanco,  $m_x$  masa de la muestra y  $w_{(H_2O)}$  fracción de masa de agua (humedad) en la muestra.

Este método tiene las ventajas[18]: No requiere el valor exacto de la fracción de masa del MRC interno; el MRC interno se adiciona en la última dilución a medir, por lo que el resultado no se ve afectado por dilución o almacenamiento de las disoluciones. Se miden las relaciones del mensurando con respecto al MR interno; por lo tanto, posibles cambios causados por el instrumento de medición se cancelan a un cierto grado.

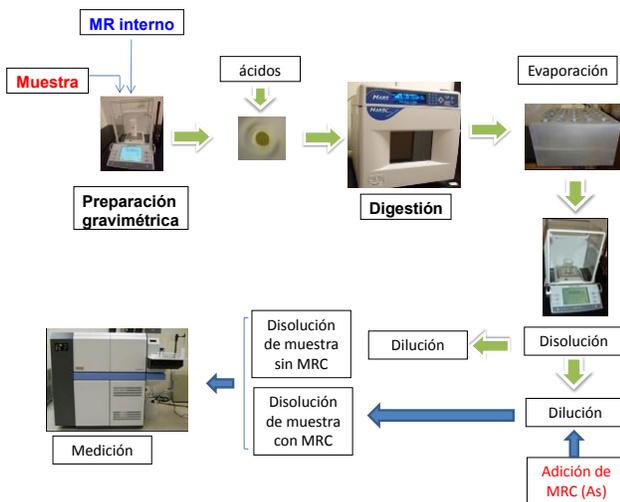
**2.2 Desarrollo experimental.**

El procedimiento analítico para el desarrollo del método de medición de As, incluye una preparación gravimétrica en donde se adiciona el MRC interno empleando digestión ácida en sistema cerrado de reacción acelerada asistida por microondas, evaporación de ácidos, adición de material de referencia certificado y la medición empleando

espectrometría de masas de sector magnético con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-SFMS).

**2.3. Reactivos, materiales de referencia e instrumentación.**

Reactivos: Ácido nítrico grado reactivo, ácido nítrico doblesudestilado producido en CENAM, peróxido de hidrógeno y ácido clorhídrico grado alta pureza. Materiales de referencia certificados (MRC): DMR-312a Disolución espectrométrica de arsénico CENAM; SRM-3167 empleado como MRC interno, materiales de referencia certificados de control: SRM-1566 y SRM-2976 de NIST, EUA.



**Figura 2.** Diagrama de proceso de preparación de muestras.

Instrumentos: Balanza electrónica, marca Mettler Toledo, sistema de digestión de reacción acelerada asistida por microondas (MW), modelo Mars x. Espectrómetro de masas de sector magnético con plasma acoplado inductivamente (ICP-SFMS), ELEMENT 2 (Thermo Scientific, Bremen, Alemania). La preparación de las muestras se realizó dentro de un sistema de cuarto limpio híbrido con filtros HEPA clase ISO 5/7 (VECO). El agua utilizada para la preparación de todas las disoluciones, fue doblemente subdestilada y fue obtenida a partir del sistema de purificación de dos subdestiladores de cuarzo en serie, en una área limpia con filtro HEPA clase ISO 5 (VECO) [19].

**2.4. Evaluación de interferencias.**

Se hizo una medición preliminar de la muestra, con la siguiente finalidad, evaluar el contenido aproximado del analito a medir, identificar y seleccionar el MRC interno a emplear en las

mezclas y evaluar las posibles interferencias poliatómicas que podrían afectar la medición de Y y As, en las muestras empleando el ICP-SFMS. En la tabla 1, se presentan las interferencias que se revisaron para los isótopos de As e Y, utilizados en la medición en media resolución (MR). De la medición preliminar se observó que la muestra presentaba altos contenidos de potasio (K), sodio (Na), hierro (Fe), cromo (Cr) y aluminio, (Al), del orden desde (100 hasta 50 000) mg/kg. Del análisis de las interferencias especificadas en la tablas 1, se debe hacer énfasis en la importancia de realizar una optimización en el ICP-SFMS, de tal manera que en el plasma, se minimice la formación de las especies doblemente cargadas, así como las especies del tipo molecular, llamadas también poliatómicas, para asegurar que se ha minimizado la producción de interferencias.

**Tabla 1.** Interferencias identificadas para la medición de arsénico

<sup>75</sup> As(MR)		<sup>89</sup> Y(MR)	
<sup>149</sup> Sm <sup>++</sup>	<sup>39</sup> K <sup>36</sup> Ar	<sup>177</sup> Hf <sup>++</sup>	<sup>73</sup> Ge <sup>16</sup> O
<sup>59</sup> Co <sup>16</sup> O	<sup>58</sup> Ni <sup>17</sup> O	<sup>51</sup> V <sup>38</sup> Ar	<sup>72</sup> Ge <sup>17</sup> O
<sup>35</sup> Cl <sup>40</sup> Ar	<sup>40</sup> Ca <sup>17</sup> O <sup>18</sup> O	<sup>53</sup> Cr <sup>36</sup> Ar	<sup>71</sup> Ga <sup>18</sup> O
<sup>37</sup> Cl <sup>38</sup> Ar	<sup>150</sup> Sm <sup>++</sup>	<sup>49</sup> Ti <sup>40</sup> Ar	<sup>178</sup> Hf <sup>++</sup>
	<sup>150</sup> Nd <sup>++</sup>		<sup>179</sup> Hf <sup>++</sup>

**2.5. Preparación gravimétrica de mezclas.**

Se realizó la preparación gravimétrica de 6 mezclas con las muestras de camarón APMP y MRC de control, con una masa de 0.5 g de muestra y 1 g de una disolución del MRC interno. A todas las mezclas preparadas, tanto para muestras, como para MRC de control, se les adicionaron 8 mL de HNO<sub>3</sub> y 2 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, se sometieron a un proceso de digestión en sistema de reacción acelerada en horno de microondas.

**2.6. Método de digestión de las muestras.**

El método de digestión ácida de la matriz de tejido vegetal en sistema de reacción acelerada por microondas (MW), involucra una etapa de predigestión y tres etapas de digestión, en la tabla 2 se presenta un resumen de los parámetros que se aplicaron para la digestión.

**Tabla 2. Método de digestión ácida por MW empleado para la muestra de tejido vegetal**

Etapa	Tiempo de rampa (min)	Temperatura (°C)	Tiempo de permanencia (min)	Presión (kPa)
1	15	140	45	180
	-	22	12 h	101
2	30	150	25	180
3	25	190	30	200
4	20	200	20	225

**2.7 Proceso de evaporación de ácidos del proceso de la digestión.**

Las muestras fueron sometidas a un proceso de evaporación en sistema abierto de bloque caliente, para eliminar los ácidos a un volumen de 2 a 3 gotas de aproximadamente 0.6 mL. Las muestras fueron aforadas en una fracción de masa de 1 % de HNO<sub>3</sub>.

**2.8. Optimización instrumental.**

En la optimización del ICP-SFMS para la medición de As se realizó en media y alta resolución, tratando de obtener la mayor sensibilidad de la señal de As con un compromiso en obtener un coeficiente de variación menor al 2 % durante un periodo de 4 horas aproximadamente que es el tiempo que tarda la secuencia de medición.

**2.9. Secuencia de medición.**

Es importante que durante la secuencia de medición se realice en el orden siguiente: agua doble subdestilada, disolución blanco reactivo (agua con HNO<sub>3</sub>), blanco de muestra (BCOi+Y), blanco de muestra con adición de MRC (BCOi+Y+As), posteriormente se miden las mezclas de submuestras de cada mezcla sin adición (APMP-Xi+Y) y con adición de MRC (APMP-Xi+Y+As), mezclas del material de referencia empleados como control (SRM-1566-Xi y SRM-2976-Xi), se termina con la medición del blanco de muestra, blanco reactivo y agua. La secuencia de medición de las muestras se hizo de manera aleatoria [14].

**2.10. Cuantificación de la fracción de masa de As.**

Los valores de la medición de la fracción de masa de As  $w_{(As, x)}$  en µg/g, obtenidos para cada una de las muestras, blancos y material de control se obtuvieron empleando la ecuación 1.

**2.11. Estimación de incertidumbre de la fracción de masa de As.**

La estimación de incertidumbre se realizó con base al uso de métodos numéricos de diferenciación, de acuerdo a lo que establece la Guía de Estimación de Incertidumbre de EURACHEM[20] y la GUM[21]. En la estimación de la incertidumbre se consideraron las fuentes mostradas en el modelo matemático representado por la ecuación 1, adicionalmente se incluyó el factor debido a la reproducibilidad (D), como se observa a continuación:

$$w_{(As, x)} = \left\{ \left[ \frac{\left( \frac{R_{by}}{R_{b(y+s)} - R_{by}} \right) \cdot \left( \frac{m_s \cdot w_s \cdot m_{dl}}{m_{x1}} \right) - m_{bcv}}{m_x \cdot w_{dry}} \right] \cdot D \right\} \quad (2)$$

**3. RESULTADOS**

**3.1. Resultados de evaluación de interferencias.**

Como resultado de la evaluación de las interferencias (tabla 1), se concluyó que el As no presentaba interferencias significativas del tipo poliatómicas de <sup>35</sup>Cl<sup>40</sup>Ar por lo se corroboró que en media resolución es posible separar las interferencias.

**3.2. Resultados del proceso de digestión.**

El método de digestión ácida desarrollado para las muestras de matriz de tejido vegetal en sistema de reacción acelerada por microondas (MW) es robusto para la digestión completa de las diferentes muestras: camarón, tejido de mejillón y tejido de ostra.

**3.3. Resultados de la optimización instrumental.**

En la tabla 3 se presenta un resumen de los parámetros instrumentales óptimos empleados para la medición de los isótopos de los elementos de interés: <sup>75</sup>As y <sup>89</sup>Y.

**Tabla 3. Condiciones instrumentales para la medición de As.**

Parámetro	As
Resolución	4000 y 10000
Potencia de la radiofrecuencia /w	1290
Flujo de gas de muestra/Lmin <sup>-1</sup>	0.783
Flujo de gas de enfriamiento/Lmin <sup>-1</sup>	15.10
Flujo del gas auxiliar/Lmin <sup>-1</sup>	0.74

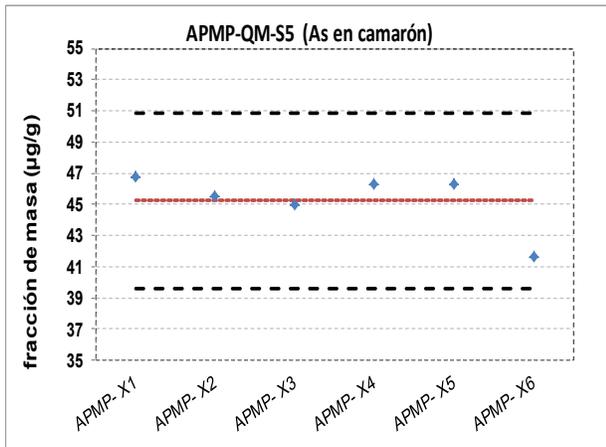
Ancho de ventana (%)/ ventana de integración	100/ 80
Número de picos por muestra	20
Corridas/pases	5/1
Tiempo muerto (ns)	25

**3.4 Resultados de la medición de As.**

En la tabla 4 y figura 3 se presentan los valores de la fracción de masa de As  $w_{(As)}$  en  $\mu\text{g/g}$  obtenidos para la muestra de camarón. En la figura 3 se observa variabilidad entre los resultados de la fracción de masa de As de cada una de las seis muestras, las líneas punteadas representan la incertidumbre estimada.

**Tabla 4. Resultados de  $w_{(As)}$ .**

Muestra	$w_{(As)}$ ( $\mu\text{g/g}$ )
APMP-x1+y	46.74
APMP-x2+y	45.49
APMP-x3+y	44.93
APMP-x4+y	46.26
APMP-x5+y	46.27
APMP X6+y	41.64
<b>promedio</b>	<b>45.2</b>
<b>Incertidumbre expandida (k=2)</b>	<b>5.7</b>



**Figura 3. Resultados de  $w_{(As)}$  por muestra**

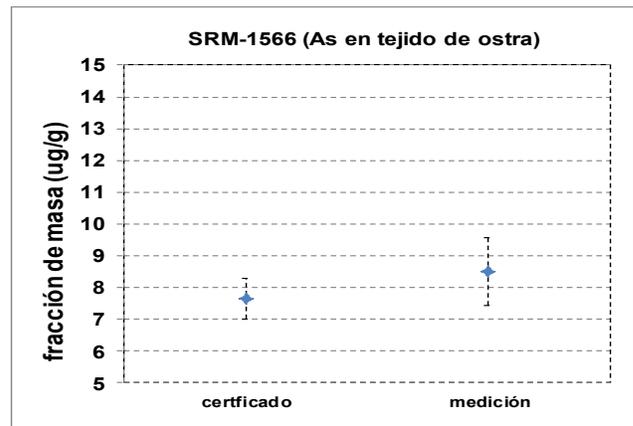
**3.5 Resultados de la medición de As en el MRC de control**

Los resultados obtenidos para el material de referencia, SRM-1566 (Valor certificado  $(7.650 \pm 0.650)$  mg/kg, se presentan en la tabla 5 y figura 4.

**Tabla 5. Resultados de  $w_{(As)}$  para SRM-1566**

SRM-1566	$w_{(As)}$ ( $\mu\text{g/kg}$ )
SRM 1566b-x1	8.423
SRM 1566b-x2	8.564
<b>Promedio</b>	<b>8.5</b>
<b>Incertidumbre expandida (k=2)</b>	<b>1.1</b>

Los resultados obtenidos para el material de referencia de control, SRM-2976 (Valor certificado  $(13.30 \pm 1.80)$  mg/kg, se presentan en la tabla 6 y en la figura 5. Con base a los resultados obtenidos para el As medido en el SRM-1566 y SRM-2976 de control, se puede concluir que el valor de la medición de As en aceptable, existe comparabilidad entre el valor medido y el valor de certificado.



**Figura 4. Grafica de resultados de  $w_{(As)}$  en el SRM-1566 Tejido de ostra.**

**Tabla 6. Resultados de  $w_{(As)}$  en el SRM-2976.**

SRM-2976	$w_{(As)}$ ( $\mu\text{g/kg}$ )
SRM-2976- X1	14.17
SRM-2976- X2	14.94
<b>Promedio</b>	<b>14.6</b>
<b>Incertidumbre expandida (k=2)</b>	<b>1.8</b>

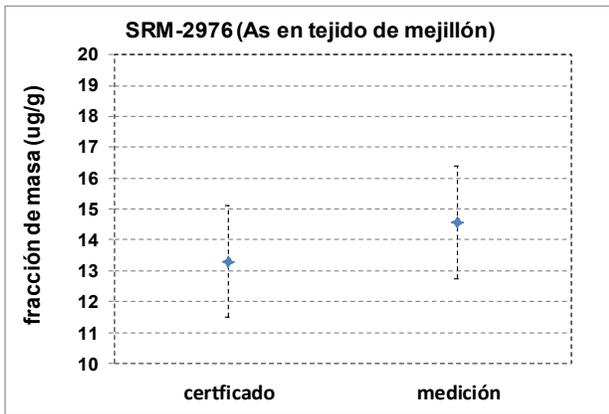


Figura 5. Gráfica de resultados de  $w_{(Zn)}$  en el SRM-2976 tejido de mejillón.

**3.6 Contribución de las magnitudes en la estimación de incertidumbre.**

De la estimación de incertidumbre se observó que las magnitudes más significativas fueron: el método  $D$ , las relaciones de las muestras sin adición de MRC  $R_{by}$  y la relación de las muestras con adición de MRC  $R_{b(y+MRC)}$ . En la figura 6 se presenta el diagrama de la contribución de cada una de las magnitudes de influencia.

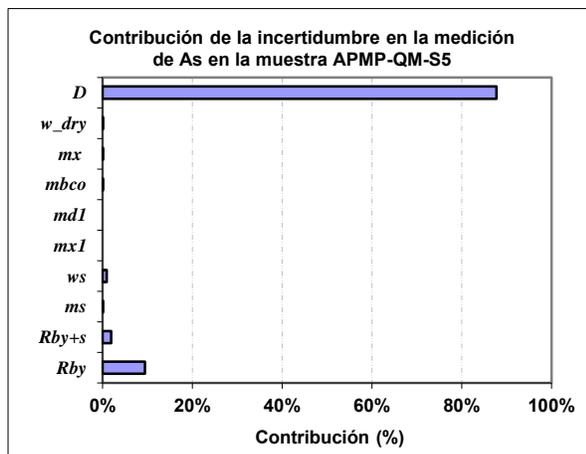


Figura 6. Contribución de  $w_{(As)}$  en la muestra de camarón APMP

**3.7. Resultados de As en la muestra de camarón en la comparación APMP.QM-S5.**

Los resultados obtenidos fueron comparados con los de otros INM y laboratorios reconocidos internacionalmente, a través de la comparación internacional APMP.S5 Essential and Toxic Elements in Seafood, donde los Laboratorios Nacionales de Metrología participantes fueron: INTI (Argentina), ANSTO (Australia), INMETRO (Brazil), BIM (Bulgaria), CMQ (Chile), NIM (China), NIS

(Egipto), LNE (Francia), EIM (Grecia), GLHK (China), NPLI (India), NMIJ (Japón), KRISS (Corea), SIRIM (Malasia), CENAM (México), HSA (Singapur), JSI (Eslovenia) and TISTR (Tailandia) [15].

Los resultados de As de la comparación se presentan en la figura 7, la línea horizontal sólida de color rojo representa el valor de referencia asignado de la comparación clave (KCRV), las líneas horizontales segmentadas de color rojo representan la incertidumbre estándar del KCRV. El resultado del CENAM, están representados en un óvalo de color azul.

El valor obtenido para As, es comparable con respecto a los valores obtenidos por otros INM y consistente al valor de referencia asignado de la comparación clave (KCRV), la incertidumbre expandida relativa para As de 6 % es adecuada, al nivel de un método implementado, para una matriz natural compleja.

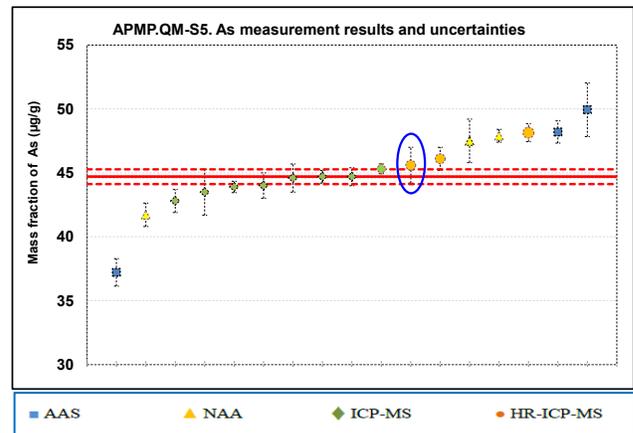


Figura 7. Resultados de la comparación APMP.QM-S5, para As en camarón.

**5. CONCLUSIONES**

El método de digestión y medición desarrollado para la matriz de tejido marino: muestra camarón, tejido de mejillón y tejido de ostra, es robusto como se pudo observar con la digestión completa de la muestra, corroborándose con los resultados de medición obtenidos en la muestra camarón, así como en los materiales de referencia certificados empleados como control. Los resultados obtenidos por CENAM fueron comparados con los resultados de otros INM, donde se obtuvo consistencia con el valor de referencia de comparación clave (KCRV) y la incertidumbre asignada al KCRV en la comparación APMP-QMS5, por lo que demostró

capacidad del CENAM para la medición de As empleando el método de (EI+AMRC-ICP-SFMS).

## AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a la Dra. Laura Wood del Instituto Nacional NIST de Estados Unidos de América, por su apoyo durante las mejoras realizadas en el CENAM para la aplicación del método de calibración. También agradecemos a la I.Q. Faviola Alejandra Solís, I.Q. Judith Velina Lara Manzano y al Dr. Yoshito Mitani por su apoyo en el desarrollo y mejoras.

## REFERENCIAS

- [1] SAGARPA, 2013. **COMERCIO EXTERIOR: BOLETÍN DE CIFRAS PRELIMINARES DE EXPORTACIONES AGROALIMENTARIAS**. Disponible en: <http://www.sagarpa.gob.mx/agronegocios/comercio/Paginas/Comercio-Exterior.aspx>.
- [2]. Paez F, **METALES EN CAMARÓN SILVESTRE Y DE CULTIVO IMPORTANCIA, EFECTOS Y TRANSFERENCIA TRÓFICA**. 1ª ed. Serie Lagunas Costeras de Sinaloa 5. Universidad Nacional Autónoma de México 2011.
- [3] Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades (ATSDR), Departamento de Salud y Servicios Humanos de EE. UU., Servicio de Salud Pública, División de Toxicología y Medicina Ambiental, 2007, Resumen de Salud Pública, **ARSÉNICO, CAS#: 7440-38-2**. Disponible en: [http://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es\\_phs2.pdf](http://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs2.pdf).
- [4] Navoni, J., Olivera Nancy, y Villaamil L. **CUANTIFICACIÓN DE ARSÉNICO POR INYECCIÓN EN FLUJO-GENERACIÓN DE HIDRUROESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA (IF-GH-EAA) PREVIA DERIVATIZACIÓN CON L-CISTEÍNA. VALIDACIÓN Y COMPARACIÓN INTERMETODOLÓGICA UTILIZANDO DOS TÉCNICAS DE REFERENCIA**, Diciembre 2010.
- [5]. Martínez L. y Gasquez J. **DETERMINACIÓN DE ARSÉNICO EN AGUAS: DIFERENTES TÉCNICAS Y METODOLOGÍAS**. IIº Seminario Hispano-Latinoamericano sobre temas actuales de hidrología subterránea, octubre de 2005.
- [6]. Wood L., Sharpless K., et al. **,CHARACTERIZATION OF THREE BERRY STANDARD REFERENCE MATERIALS FOR NUTRIENTS** J Agric Food Chem. Author manuscript; available in PMC 2012 July 13.
- [7]. Wood L., Stephen L., et al. **,CERTIFICATION OF NIST STANDARD REFERENCE MATERIAL 1515A PINE NEEDLES AND RESULTS OF AN INTERNATIONAL LABORATORY COMPARISON**. June 2004.
- [8] NORMA Oficial Mexicana **NOM-027-SSA1-1993, BIENES Y SERVICIOS. PRODUCTOS DE LA PESCA. PESCADOS FRESCOS-REFRIGERADOS Y CONGELADOS. ESPECIFICACIONES SANITARIAS**.
- [9] NORMA Oficial Mexicana **NOM-028-SSA1-1993, BIENES Y SERVICIOS. PRODUCTOS DE LA PESCA. PESCADOS EN CONSERVA. ESPECIFICACIONES SANITARIAS**.
- [10] NORMA Oficial Mexicana **NOM-029-SSA1-1993, BIENES Y SERVICIOS. PRODUCTOS DE LA PESCA. CRUSTÁCEOS FRESCOS-REFRIGERADOS Y CONGELADOS. ESPECIFICACIONES SANITARIAS**.
- [11] NORMA Oficial Mexicana **NOM-030-SSA1-1993, BIENES Y SERVICIOS. PRODUCTOS DE LA PESCA. CRUSTÁCEOS EN CONSERVA. ESPECIFICACIONES SANITARIAS**.
- [12] NORMA Oficial Mexicana **NOM-031-SSA1-1993, BIENES Y SERVICIOS. PRODUCTOS DE LA PESCA. MOLUSCOS BIVALVOS FRESCOS-REFRIGERADOS Y CONGELADOS. ESPECIFICACIONES SANITARIAS EN LA MEDICIÓN DE CD Y ZN EN TEJIDO DE MOLUSCO**. Simposio de Metrología (2006).
- [13] NORMA Oficial Mexicana **NOM-032-SSA1-1993, BIENES Y SERVICIOS. PRODUCTOS DE LA PESCA. MOLUSCOS BIVALVOS EN**

**CONSERVA. ESPECIFICACIONES  
SANITARIAS.**

- [14] NORMA Oficial Mexicana **NOM-129-SSA1-1995, BIENES Y SERVICIOS. PRODUCTOS DE LA PESCA: SECOS SALADOS, AHUMADOS, MOLUSCOS CEFALÓPODOS Y GASTERÓPODOS FRESCOS-REFRIGERADOS Y CONGELADOS.** Disposiciones y especificaciones sanitarias.
- [15] Liliana Valiente, John W. Bennett, et al **REPORT OF APMP.QM-S5 APMP.S5 ESSENTIAL AND TOXIC ELEMENTS IN SEAFOOD** (Coordinated by GLHK), Hong Kong China, Mar, 2013.
- [16] NMX-Z-005-IMNC-2009 **VOCABULARIO INTERNACIONAL DE METROLOGÍA-CONCEPTOS FUNDAMENTALES Y GENERALES, Y TÉRMINOS ASOCIADOS** (VIM).
- [17] Hauswaldt, A., Riniz O., Fisher N., et al. **UNCERTAINTY OF STANDARD ADDITION EXPERIMENTS: A NOVEL APPROACH TO INCLUDE THE UNCERTAINTY ASSOCIATED WITH THE STANDARD IN THE MODEL EQUATION.** Springer Verlag 2011.
- [18] Cuadros L, Gracia L., Almansa E., López J. **CALIBRATION IN CHEMICAL MEASUREMENT PROCESSES. II. A METHODOLOGICAL APPROACH.** Trends in analytical chemistry, vol. 20, no. 11, 2001.
- [19] ISO 14644-1. Part 1: 1999 **CLASSIFICATION OF AIR CLEANLINESS.**
- [20] EURACHEM-CITAC, Guide: **QUANTIFYING UNCERTAINTY IN ANALYTICAL MEASUREMENT**, 2nd. Edition (2000), ISBN 0 948926 15-5.
- [21] ISO-GUM, **GUIDE TO THE EXPRESSION OF UNCERTAINTY IN MEASUREMENTS**, ISBN 92-67-10188-9, 1st Ed., International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland, (1995).

## MEJORAS EN EL SISTEMA PRIMARIO DE CONDUCTIVIDAD ELECTROLÍTICA DEL CENAM

Erik O. Torrecillas N.\*<sup>1</sup>, Luis G. Espitia P.<sup>1</sup>, José M. Juárez G.<sup>1</sup>, Adrián Reyes D.<sup>1</sup>,  
René Antaño L.<sup>2</sup>, Aarón Rodríguez L.\*<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Centro Nacional de Metrología. Km 4.5 Carretera a Los Cués, Municipio El Marqués, Querétaro. C. P. 76246, México. <sup>2</sup> Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, S. C., Parque Tecnológico Querétaro – Sanfandila, C.P. 76703, Pedro Escobedo, Querétaro, México. Tel. 442-2-11-05-00  
erik\_tntn@hotmail.com, [arodrigu@cenam.mx](mailto:arodrigu@cenam.mx)

**Resumen:** Se caracterizaron electroquímicamente electrodos de titanio puro mediante espectroscopía de impedancia electroquímica y voltamperometría de barrido lineal con el fin de obtener información de su comportamiento en el sistema primario de conductividad electrolítica del CENAM. Las técnicas aplicadas indicaron algunas condiciones óptimas para la medición de conductividad electrolítica, tales como, amplitud de perturbación sinusoidal menor a 200 mV e intervalo de frecuencias optimas de 0.5 a 5 kHz. La información obtenida demostró que los resultados de medición son comparables con los valores certificados por sistemas primarios extranjeros.

### 1. INTRODUCCIÓN

La conductividad electrolítica (CE) es un parámetro no específico que es utilizado para la estimación de sustancias ionizadas en una muestra líquida. La CE es utilizada ampliamente en numerosos campos de la ciencia, algunos ejemplos son la producción de agua ultra-pura en farmacéutica, el estudio de compuestos orgánicos en equipos cromatográficos y en la industria química se utiliza para evitar numerosos y complejos análisis químicos.

La CE, denominada  $\kappa$ , es definida como el radio de densidad de corriente iónica en un campo eléctrico aplicado. En la práctica,  $\kappa$  es usualmente calculada de la medición de una resistencia electrolítica  $R_e$  ( $\Omega$ ), en una celda electroquímica con una constante de celda conocida  $K_{cell}$  ( $m^{-1}$ ). La relación entre estas variables es representada en la Ec.1 [1-5]

$$\kappa = \frac{K_{cell}}{R_e} \quad (1)$$

Para una celda electroquímica ideal que consta de dos electrodos paralelos y circulares de área  $A$  separados por una longitud  $l$ ,  $K_{cell}$  se calcula de acuerdo a la Ec.2 [1-5]

$$K_{cell} = \frac{l}{A} \quad (2)$$

La resistencia de un electrolito ( $R_e$ ) en una disolución de interés es determinada en la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS

por sus siglas en inglés) realizando una medición a diferentes distancias  $l_i$ .

Un procedimiento de medición de referencia primaria se define como aquel que es utilizado para obtener un resultado de medición sin relacionarlo con un estándar de medición para una cantidad del mismo tipo.[6]

En el Centro Nacional de Metrología (CENAM), la celda primaria de CE es una celda tipo pistón con  $K_{cell}$  precisamente conocida por su calibración dimensional [1]. Mediante un dispositivo de separación con escalones calibrados, dos resistencias  $R_2$  y  $R_1$  son medidas a dos diferentes distancias entre los electrodos. De esta manera,  $\kappa$  puede ser estimada [1] como se muestra en la Ec.3

$$k = \frac{4\Delta l}{\pi\phi^2(R_2-R_1)} \quad (3)$$

En la Ec. 3,  $\Delta l$  es el escalón calibrado y  $\phi$  representa el diámetro interno de la celda. La ecuación 3 aplica estrictamente solo en el caso de una celda primaria.

Dado que ambos diámetro y separación de los electrodos son conocidos por sus calibraciones respectivas, la evaluación debe enfocarse en  $R_e$ , lo cual necesita de estudios fundamentales para cada condición experimental. Al utilizar la EIS como una técnica de medición para la estimación de  $R_e$ , se deben tener consideraciones especiales en los efectos de polarización del electrodo como son la

capacitancia de doble capa y la resistencia por transferencia de carga. Es conocido que el rango de frecuencia y la linealidad son dos importantes variables cuando se ejecuta una medición de EIS [7]. También, estas variables dependen fuertemente de interferencias electroquímicas, lo cual hace necesario llevar a cabo estudios básicos para cada situación.

En el caso de una celda convencional tipo pistón los electrodos son construidos de platino y alúmina, materiales que han demostrado una gran afinidad con las disoluciones estándares de medición de CE (KCl), repetibilidad y confiabilidad en los resultados de medición. Sin embargo, la construcción de electrodos de platino representa una fuerte inversión para los diferentes INMs que pretenden certificar a nivel primario sus materiales de referencia (MR).

Con el fin de obtener información básica del comportamiento electroquímico de la celda primaria de CE del CENAM, se realizaron numerosos experimentos de voltamperometría y EIS para comparar el funcionamiento de electrodos de titanio puro en las determinaciones de conductividad electrolítica, el presente trabajo pretende encontrar una solución a los problemas que evitan la certificación primaria de dicho MR en el CENAM.

## 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

### 2.1 Sistema electroquímico.

Fue utilizado el sistema primario de conductividad electrolítica (CE) del CENAM para las pruebas. El volumen de disolución utilizado en la celda fue de 120 mL. Con el fin de evaluar la influencia de los electrodos en los resultados de CE, el electrolito utilizado como control en las pruebas fue disolución acuosa de KCl 0.01 mol/kg, con un valor certificado de CE de  $(1411.4 \pm 4.4) \mu\text{S/cm}$ , trazable al NIST (instituto nacional de metrología de los estados unidos de Norteamérica). Un baño termostático (Fluke Hart Scientific modelo 7008, Everett, WA, USA) fue utilizado para controlar la temperatura a  $(25 \pm 0.001)^\circ\text{C}$ . La temperatura fue medida por un puente de resistencia de platino (Automatic Systems Laboratory, modelo F250, Andover, Hampshire, UK). Un separador cerámico con dimensiones certificadas de  $(6.228 \pm 0.010)$  mm se utilizó para ajustar la diferencia de distancia entre los electrodos y así obtener las resistencias  $R_2$  y  $R_1$ .

El sistema comprende dos electrodos de 4.8951 cm de diámetro con una varilla concéntrica externa que

trabaja como punto de contacto. En cada etapa los electrodos fueron pulidos con suspensión de diamante de  $1 \mu\text{m}$  y lavados con el fin de evitar aportaciones erróneas en los resultados.

Los electrodos fueron caracterizados por microscopía electrónica de barrido (SEM JSM-6390LV, JEOL, Tokyo, Japón).



**Figura 1.** Electrodo de titanio puro de dimensiones certificadas.

### 2.2 Caracterización electroquímica.

Las caracterizaciones fueron llevadas a cabo por voltamperometría lineal utilizando un potencióstato/galvanostato VoltaLab (PGP201, Radiometer Analytical SAS, Villeurbanne, Francia); las voltamperometrías fueron realizada en ambos sentidos (catódico y anódico) a baja velocidad de barrido ( $0.2 \text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ) para hacerlas comparables a los experimentos de EIS, los cuales se realizan en estado estable.

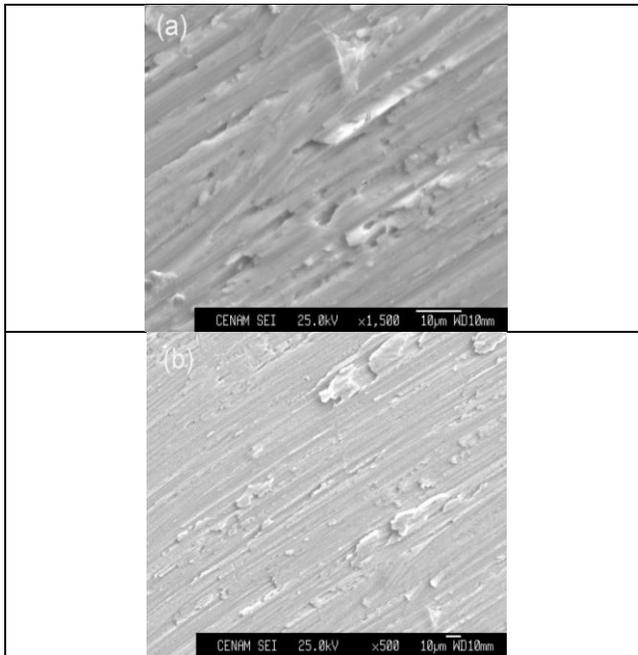
Para los estudios de espectroscopia de impedancia, se analizaron barridos de frecuencia desde 0.5 hasta 10 kHz utilizando un puente de impedancia de alta precisión (HP 4284A, Agilent, Santa Clara CA, USA).

Los análisis se realizaron sobre los resultados de medición de conductividad electrolítica y se analizaron los espectros de impedancia en el software Z-view (Zplot<sup>®</sup>, Scribner Associates Incorporated, Southern Pines, NC, USA).

## 3. RESULTADOS

### 3.1 Caracterización de los electrodos.

La figura 2 muestra imágenes de la microscopía electrónica de barrido (SEM).



**Figura 2.** Micrografías de los electrodos de titanio a diferentes resoluciones de imagen.

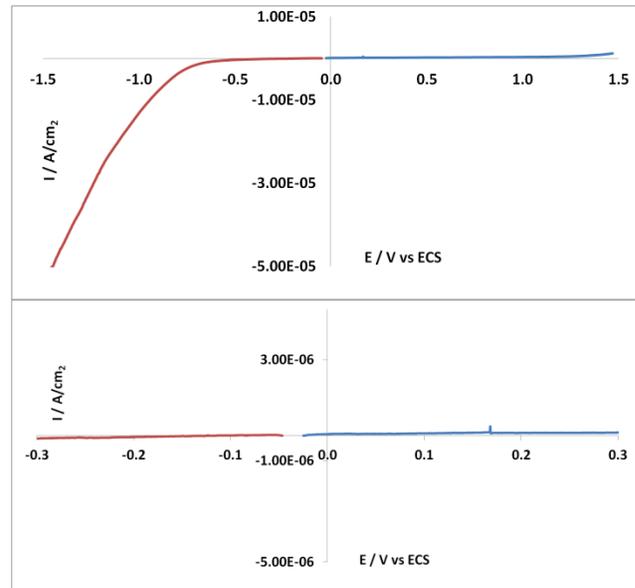
En la SEM se observa que la superficie presenta líneas irregulares, sin embargo, se espera que no sean de gran influencia en los resultados de medición puesto que serían eliminadas mediante el pulido que se realizó previo a cada tratamiento.

### 3.2 Voltamperometría lineal

Estos experimentos fueron llevados a cabo para conocer los procesos electroquímicos que se presentarían al someter el titanio al sistema durante la perturbación. La figura 3 muestra los voltamperogramas de la disolución electrolítica en ambos sentidos anódico y catódico, comenzando a potencial de circuito abierto, cerca de los 0 mV. Los barridos fueron realizados hasta  $\pm 1.5$  V.

Como se observa en la figura 3, existen reacciones a partir de los  $\pm 500$  mV de perturbación, de tal modo que la región capacitiva es predominante y presenta densidades de corriente muy pequeñas, se requieren más estudios para asociar las reacciones presentes en este comportamiento, sin embargo, para los fines del presente estudio se esperó que dichas reacciones no tuvieran influencia significativa durante las mediciones de impedancia electroquímica.

Con el fin de realizar experimentos lo más cercanos al estado estable, la amplitud de la perturbación sinusoidal se mantuvo por debajo de los 100 mV.



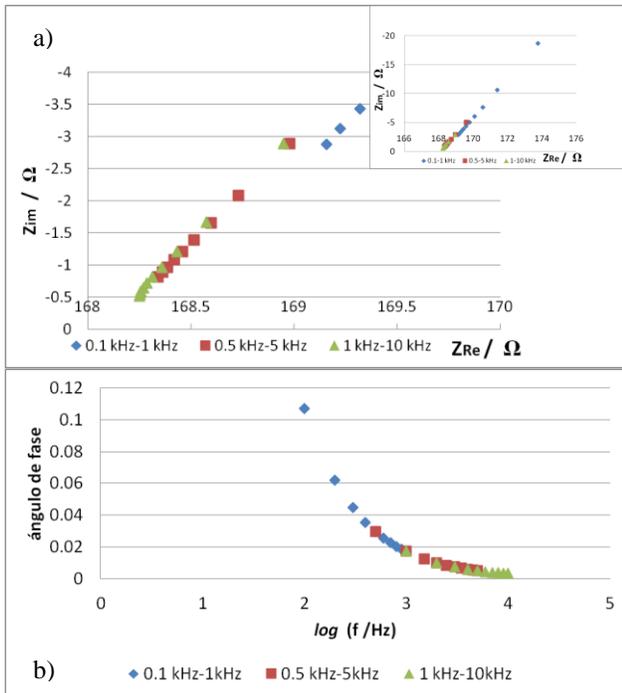
**Figura 3.** Voltamperograma obtenido en sentido catódico y anódico. KCl 0.01 mol kg<sup>-1</sup>. Velocidad de barrido 0.2 mV s<sup>-1</sup> (el gráfico inferior muestra un acercamiento de la región capacitiva)

### 3.3 EIS: Estudio de frecuencias

Para este estudio fueron seleccionados tres rangos de frecuencias aplicando una amplitud de señal sinusoidal de 100 mV en todos los casos. La figura 4 muestra diagramas de Nyquist (Parte real de la impedancia  $Z_{Re}$  en abscisas y parte imaginaria  $Z_{Im}$  en ordenadas) y Bode-fase (logaritmo de la frecuencia en abscisas y ángulo de fase en ordenadas), los cuales se obtuvieron para cada intervalo de frecuencias definido. En los espectros se observa claramente que existe una mayor contribución de la reactancia para los intervalos de frecuencia altos alcanzando hasta los 20 $\Omega$ , y aunque el desfase resulta ser pequeño, dicho intervalo mantiene los ángulos de fase más bajos, mientras que los intervalos de frecuencia pequeños se presentan como espectros muy ruidosos. El intervalo de frecuencias medias demostró tener un comportamiento lineal y una influencia capacitiva muy pequeña.

Tras el análisis de frecuencias se eligió un intervalo de 0.5 a 5.0 kHz por demostrar menor contribución capacitiva y menor desfase para las

determinaciones de  $R$  con el puente de impedancias.

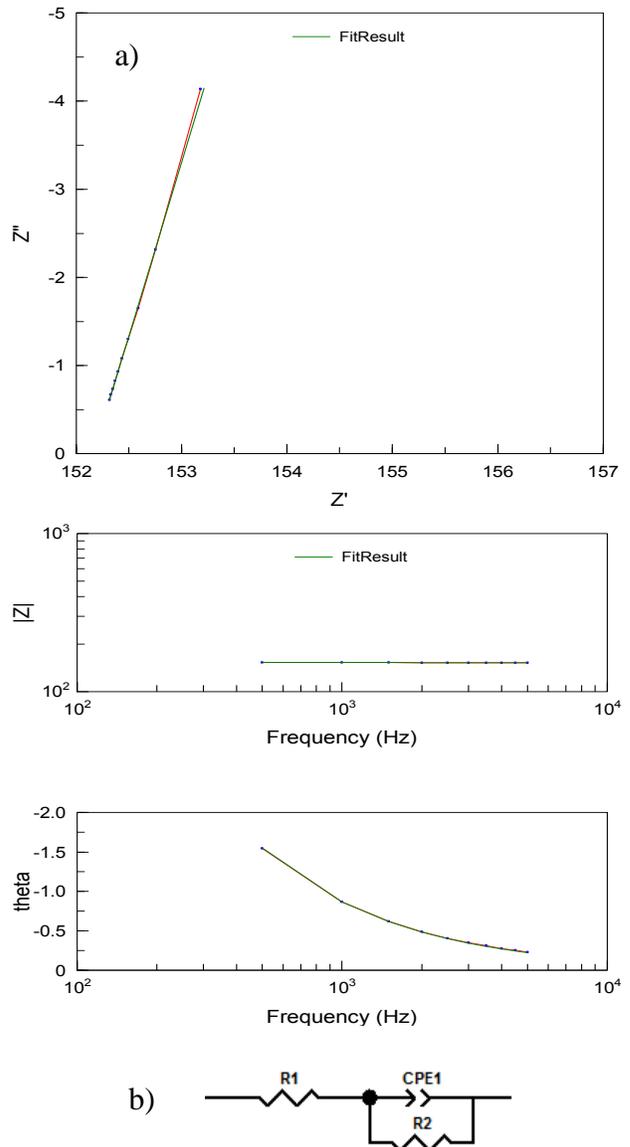


**Figura 4.** Espectros de impedancia obtenidos a diferentes intervalos de frecuencia en amplitud de perturbación sinusoidal de 100mV a) Nyquist con inset en los intervalos de frecuencias alto y medio b) Bode-fase.

**3.4 EIS: Mediciones de impedancia.**

Una vez definidas las condiciones experimentales se realizaron las mediciones de impedancia. Se llevó a cabo el ajuste de los espectros en Zview para obtener la resistencia mediante extrapolación lineal. La figura 5 muestra los ajustes correspondientes al espectro monitoreado durante las mediciones, del mismo modo incluye el circuito eléctrico equivalente que se utilizó para realizar dicho ajuste. Las resistencias obtenidas fueron utilizadas para obtener el valor de conductividad electrolítica mediante la ec.3. El ajuste por temperatura se llevo a cabo con la ec.4

$$\kappa T = \kappa 25 * (1 - 0.02 * (T - 25)) \tag{4}$$

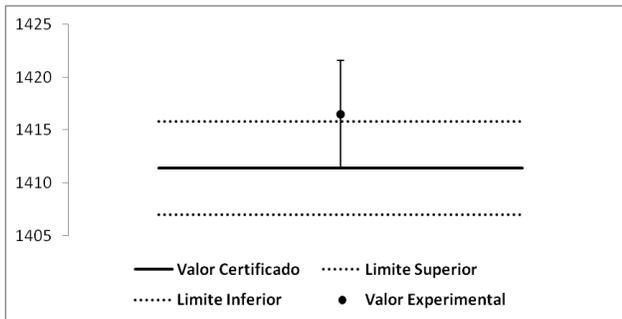


**Figura 5.** a) Espectros de impedancia ajustados con el software Zview para la determinación de R (Nyquist y bode-fase respectivamente) b) Circuito eléctrico equivalente utilizado para dicho ajuste.

El valor experimental obtenido de  $\kappa$  bajo las condiciones expuestas y los ajustes descritos en el presente estudio fue de 1416.52  $\mu\text{S/cm}$  con una desviación estándar (SD) de 5.05  $\mu\text{S/cm}$ , que representa una SD relativa de 0.357%.

#### 4. DISCUSIÓN

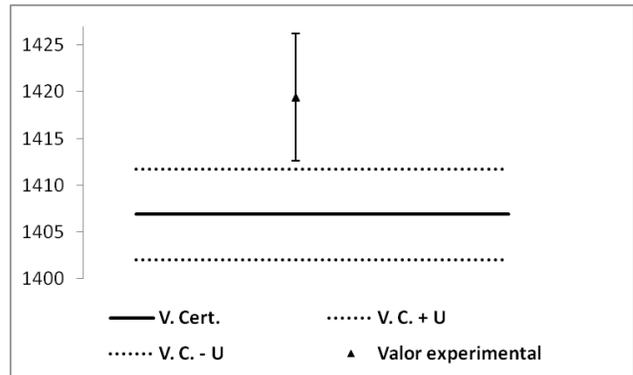
Realizando un análisis del resultado obtenido y el valor certificado, podemos observar resultados comparables para las condiciones establecidas. Observamos una desviación estándar que permite incluir las contribuciones de incertidumbre de otras fuentes y mantenerse aun dentro de valores confiables para la certificación. La figura 6 muestra gráficamente la comparación entre el resultado y el valor certificado con su incertidumbre correspondiente.



**Figura 6.** Comparación del valor de  $\kappa$  obtenido experimentalmente y el valor certificado del MR utilizando electrodos de titanio puro.

Durante investigaciones previas se desarrolló un trabajo que caracterizaba un cambio en los electrodos del sistemas primario (electrodos de acero inoxidable recubiertos de oro), la figura 7 muestra los resultados obtenidos en dicho desarrollo, el cual cumplía condiciones experimentales muy similares al presente estudio, sin embargo, para dicho material se obtuvieron resultados sesgados y la integridad del recubrimiento se veía afectada fácilmente.[8]

En comparación con los resultados en trabajos previos, los electrodos de titanio muestran un comportamiento electroquímico favorable en la medición de impedancia, no presentan reacciones de oxidación o reducción importantes (lo cual sucedía con los electrodos de acero recubierto a partir de los 300mV), no requieren de un recubrimiento previo a su uso, las desviaciones de las mediciones son menores y la relación con el valor certificado es mayor. Existen algunas desventajas en comparación con los electrodos de platino (principalmente los valores de incertidumbre obtenidos), sin embargo, estos representan una buena alternativa para la producción de MRC.



**Figura 7.** Comparación del valor de  $\kappa$  obtenido experimentalmente y el valor certificado del MR utilizando electrodos de acero inoxidable recubierto con oro.

#### 5. CONCLUSIONES

Debido a que la adquisición de electrodos de platino implica una fuerte inversión para los Institutos de metrología, existen importantes ventajas en el uso de electrodos de diferentes materiales, el titanio puro podría ser una alternativa para alcanzar la certificación a nivel primario de conductividad electrolítica. Es importante realizar mayores estudios para determinar si los resultados son confiables y reproducibles, sin embargo, en primera instancia se abre panorama a favor de la aplicación de dichos electrodos. De igual manera, es importante realizar experimentos para valores de conductividad electrolítica diferentes.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la dirección de metrología de materiales, CENAM y SIDEPRO por el apoyo brindado para el desarrollo del proyecto.

#### REFERENCIAS

[1] Brinkmann F et al (2003) **PRIMARY METHODS FOR THE MEASUREMENT OF ELECTROLYTIC CONDUCTIVITY.** Accred Qual Assur 8:8

[2] Mariássy M, Pratt KW, Spitzer P (2009) **MAJOR APPLICATIONS OF ELECTROCHEMICAL TECHNIQUES AT NATIONAL METROLOGY INSTITUTES.** Metrologia 46:15

- 
- [3] Wu YC, Berezansky PA (1995) **LOW ELECTROLYTIC CONDUCTIVITY STANDARDS**. Res Natl Inst Stand Technol 100:7.
- [4] Pratt KW et al (2001) **MOLALITY-BASED PRIMARY STANDARDS OF ELECTROLYTIC CONDUCTIVITY**. Pure Appl Chem 73:11.
- [5] Xiaoping S, Spitzer P, Sudmeier U (2007) **NOVEL METHOD FOR BULK RESISTANCE EVALUATION IN CONDUCTIVITY MEASUREMENT FOR HIGH-PURITY WATER**. Accred Qual Assur 12:5.
- [6] JCGM200 (2012) **INTERNATIONAL VOCABULARY OF METROLOGY: BASIC AND GENERAL CONCEPTS AND ASSOCIATED TERMS (VIM)**, 3rd edn. 2008 version with minor corrections.
- [7] Orazem ME, Tribollet B (2008) **ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY**. In: I John Wiley & Sons ed 2008.
- [8] Rodríguez-López, A., et al. **ELECTROCHEMICAL CHARACTERIZATION OF A PRIMARY ELECTROLYTIC CONDUCTIVITY CELL AT CENAM**. Accreditation and Quality Assurance 18.5 (2013): 383-389.

# DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE $\text{Ca}^{++}$ EN EL CANDIDATO A MATERIAL DE REFERENCIA DE LECHE ENTERA EN POLVO (DMR-274f), POR ESPECTROMETRÍA DE MASAS CON FUENTE DE PLASMA ACOPLADO INDUCTIVAMENTE (ICP-MS)

Evelina B. Mercado P<sup>1,\*</sup>, Mariana Arce, O<sup>2</sup>, Francisco Villaseñor O<sup>1</sup>, Laura Regalado C<sup>2</sup>.

<sup>1</sup>Instituto Tecnológico de Celaya, Departamento de Ingeniería Bioquímica, Avenida García Cubas 1200, Fovissste, 38010, Celaya, Guanajuato, México. <sup>2</sup>Centro Nacional de Metrología, Dirección de análisis orgánicos, Carretera a Los Cues KM 4.5, El Marqués, 76246 Santiago de Querétaro, Querétaro, México. Tel. (442) 211 05 00 ext. 3919. \* [bere\\_3181@hotmail.com](mailto:bere_3181@hotmail.com).

**Resumen:** Se desarrolló un método de espectrometría de masas con fuente de plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) con tecnología de celda de colisión (CCT), para el análisis de la concentración de  $\text{Ca}^{++}$  en el candidato a MRC (DMR-274f) de leche entera en polvo; para la preparación de la muestra se utilizó un horno de microondas aplicando una digestión vía húmeda con  $\text{HNO}_3$ , para su análisis se introdujo al equipo en una disolución acuosa de  $\text{HNO}_3$  al 1 %. La exactitud, precisión y la recuperación del método desarrollado por ICP-MS se evaluó con el material de referencia certificado SRM-1849 de NIST. Con el método de digestión desarrollado se logró una recuperación de ca.100 %. Para la medición de la cantidad de sustancia de  $\text{Ca}^{++}$  en el candidato a material de referencia DMR-274f de leche entera en polvo, se analizaron cinco muestras con tres replicas cada una, obteniendo un valor de cantidad de sustancia de 9298.58 mg/kg con un coeficiente de variación de 1.54 %. Los resultados obtenidos demostraron tener la exactitud y variabilidad adecuada para ser considerados para la asignación del valor certificado de  $\text{Ca}^{++}$  en el candidato DMR-274f.

## 1. INTRODUCCIÓN

Los elementos forman parte de la estructura de diversos tejidos y son importantes para la fisiología celular. El calcio y el fósforo en los huesos se combinan para dar soporte firme a la totalidad del cuerpo (FAO, 2002). En los seres humanos y otros mamíferos, el calcio tiene funciones importantes como metabólicas, en la estructura ósea, musculares, en el estímulo nervioso, actividades enzimáticas, hormonales y en el transporte del oxígeno. Cantidades pequeñas de calcio, pero de gran importancia, se encuentran presentes en los líquidos extracelulares, sobre todo en el plasma de la sangre, así como en las diversas células de los tejidos; y en el suero la mayor parte del calcio se encuentra en dos formas: ionizada y fija a proteínas (FAO, 2002). La mayoría del calcio en el organismo, viene de los alimentos y del agua que se consume. La leche de vaca es una fuente muy rica de calcio, mientras que un litro de leche humana contiene 300 mg de calcio, un litro de leche de vaca contiene 1 200 mg. Para la comercialización de la leche de vaca en México, se exige a través de la NOM-051-SCFI/SSA1-2010, que se informe al consumidor el contenido nutrimental, para ello los laboratorios analíticos que determinan la concentración de calcio y otros nutrimentos, requieren demostrar su competencia técnica a través de su participación en

ensayos de aptitud en dichas mediciones. Con estos resultados y demostrando que utilizan materiales de referencia certificados (MRC) en el control de la calidad de sus mediciones, entre otros requerimientos, los laboratorios alcanzan la acreditación de sus servicios para el cumplimiento de las exigencias de dicha norma. En el control de la calidad de las mediciones del contenido de elementos esenciales, se utilizan diferentes técnicas, las principales como: espectrometría de absorción atómica con flama (FAAS), o con horno de grafito, cromatografía iónica, espectrometría de emisión atómica (ICP-AES) con fuente de plasma acoplado inductivamente (Ammann, 2007; Parson y Barbosa, 2007; Fallah, et al., 2011) y espectrometría de masas con fuente de plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) (Nardi, et al., 2009) entre otras. En los últimos años, los espectrómetros han tenido mejoras importantes que permiten el análisis de matrices complejas y la obtención de mejores límites de detección, como es el empleo de la tecnología de la celda de colisión (CCT) permitiendo la eliminación de interferencias isobáricas. Este dispositivo consiste en un sistema diseñado para la minimización de las interferencias, facilitando la determinación de los elementos con interferencias importantes, ocasionadas por el propio plasma de argón o a la matriz de la muestra (Sánchez, 2013). Las interferencias cambian la señal del instrumento

de medición, mientras la concentración del analito se mantiene constante, puede ser espectral o no espectral (Ugarte, 2011). Las interferencias espectrales ocurren cuando uno de los isótopos sufre interferencia de un ión que tiene la misma relación masa/carga. Las interferencias poliatómicas son un conjunto de átomos que se presentan por los reactivos empleados para la preparación de la muestra o por la formación de óxidos, hidróxidos y especies doblemente cargadas. Las interferencias isobárica se presenta por un isótopo de otro elemento con igual relación masa/carga (Ugarte, 2011; Sánchez, 2013). Por otra parte, las interferencias no espectrales son ocasionadas por la alteración de la matriz por los procesos de preparación hasta la detección de los iones (Sánchez, 2013).

Generalmente estas técnicas requieren de una preparación previa de la muestra antes de su análisis, que consiste en la descomposición de la materia orgánica de la muestra a través de una digestión. La incertidumbre de la cuantificación de  $\text{Ca}^{++}$  por métodos convencionales en los laboratorios analíticos, es adecuada para su propósito, pero no es adecuada para la certificación de un material de referencia en un instituto nacional de metrología (INM), por lo que es necesario desarrollar un método de mayor jerarquía metrológica (mayor exactitud y menor incertidumbre) para la certificación del MR (VIM, 2008). El objetivo de este trabajo es desarrollar y validar parcialmente un método de alta jerarquía metrológica de medición de calcio por espectrómetro de masas con fuente de plasma acoplado inductivamente, con la menor incertidumbre posible para que sea adecuado para la certificación de la cantidad de sustancia de calcio en el candidato a material de referencia de leche entera en polvo (DMR-274f).

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

Se utilizó nitrato de calcio como calibrante (Lote #J30336; J. T. Baker; grado reactivo) y materiales de referencia certificados en disoluciones espectrométricas de calcio (SRM-309a) con una concentración de  $(9900 \pm 30)$  mg/kg e itrio (SRM-3167a) con una concentración de  $(9990 \pm 20)$  mg/kg. Para todas las preparaciones se empleó agua tipo I con una resistividad de 18 M $\Omega$ . Para las mediciones se utilizó un espectrómetro de masas con fuente de plasma acoplado inductivamente con tecnología de celda de colisión (CCT) (ICP-MS marca Thermo Scientific, modelo iCAP Q). El

funcionamiento del equipo fue verificado con la solución "tuning B" iCAP Q, que contiene Ba, Bi, Ce, Co, In, Li, U en una concentración  $(1 \pm 0.05)$   $\mu\text{g/L}$ . Para la digestión se empleó un horno de microondas (marca CEM, modelo MARS 6).

Para la cuantificación se preparó una curva de calibración de 5 disoluciones independientes de Ca en un intervalo de (800 a 3000)  $\mu\text{g/kg}$  en  $\text{HNO}_3$  a una concentración del 1 %, empleando Y como estándar interno. La digestión de la muestra se realizó por vía húmeda por horno de microondas y las mediciones se realizaron por ICP-MS.

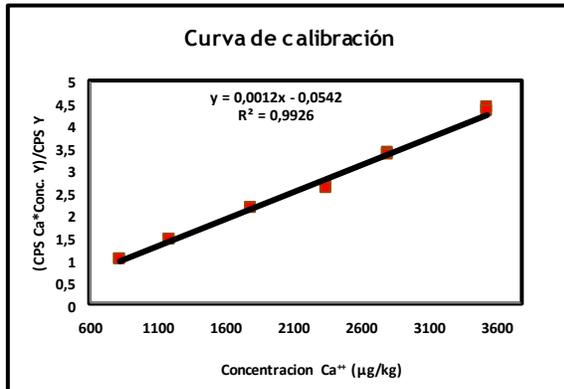
Se midieron 5 muestras por triplicado del candidato a MR de leche entera en polvo (DMR-274f). El método de digestión por horno de microondas de la muestra desarrollado en CENAM se basa en el método empleado por el National Institute of Standards and Technology (NIST), el cual fue modificado para mejorar la calidad de digestión de las muestras del lote a candidato a material de referencia (DMR-274f). Para la preparación se pesaron 0.2 g de muestra y 1.2 g de Y como estándar interno con una concentración de 1031.44  $\mu\text{g/kg}$ , y para la validación del método desarrollado se utilizó el material de referencia certificado de NIST como control el cual consiste en una mezcla de fórmula nutricional para adulto e infantes (SRM-1849). Posteriormente se adicionaron 10 mL de  $\text{HNO}_3$  concentrado y enseguida se llevó a cabo una pre-digestión a 45 °C en una parrilla durante la noche. La digestión de la muestra en el horno de microondas se realizó en dos etapas: a) la primera a una temperatura de 160 °C por 25 min y b) la segunda a una temperatura de 220 °C. El producto de la digestión se diluyó con agua tipo I a un peso de 50 g y enseguida se llevó a cabo una segunda dilución hasta obtener una concentración de  $\text{HNO}_3$  al 1 % en 50 g.

## 3. RESULTADOS

Para la cuantificación de la concentración de  $\text{Ca}^{++}$  se evaluaron tres elementos como estándar interno Rh, Sc e Y (resultados no presentados en este trabajo). El Y fue el estándar interno con el que se obtuvieron mejores resultados para la determinación de la concentración de  $\text{Ca}^{++}$ . Todas las muestras fueron preparadas con una concentración de 1031.44  $\mu\text{g/kg}$  y los estándares con una concentración de 107.77  $\mu\text{g/kg}$  de itrio. Por otra parte se evaluaron tres velocidades de flujo de He para la celda de colisión a (4.525, 4.526 y 4.528) mL/min. La velocidad de flujo de He de 4.525 mL/min, fue con la que se obtuvieron mejores

resultados para la cuantificación de la concentración de Ca<sup>++</sup>.

En la Fig. 1, se muestra la curva de regresión lineal ajustada con un coeficiente de correlación del 99 %, la cual se utilizó para la cuantificación de calcio en el material de referencia certificado SRM-1849 usado para el control de calidad de la medición y en el candidato a material de referencia certificado DM-274f de leche entera en polvo.



**Figura 1.** Curva de calibración de Ca<sup>++</sup>.

En la Tabla I, se compara el valor certificado del MRC SRM-1849 del NIST con el valor promedio medido de nueve réplicas.

En la Tabla II, se presenta el valor medido de Ca<sup>++</sup> en cinco muestras con tres réplicas del candidato a material de referencia certificado DMR-274f analizadas.

**Tabla I.** Comparación del valor certificado con el valor medido de Ca<sup>++</sup> del material de referencia certificado SRM-1849.

No. réplica	Valor medido (mg/kg)	Valor certificado (mg/kg)	U (mg/kg)	U <sub>rel</sub> (%)
1	5272.71	5253	51	0.97
2	5311.79			
3	5270.50			
4	5300.38			
5	5482.99			
6	5255.60			
7	5207.66			
8	5379.32			
9	5093.77			
<b>Promedio (mg/kg)</b>	<b>5286.07</b>			
<b>Desv. Est. (mg/kg)</b>	<b>85.53</b>			
<b>C. V. (%)</b>	<b>1.62</b>			

C. V. Coeficiente de variación

La incertidumbre relativa obtenida para este mensurando en leche entera en polvo es adecuada (3.07 %), para asignar valores de certificación de Ca<sup>++</sup> para el candidato a MRC (DMR-274f) comparada con la obtenida por diferentes métodos en matrices similares como se muestra en la Tabla III. En donde se puede observar que el nivel de incertidumbre obtenido es adecuado para el propósito.

**Tabla II.** Concentración de Ca<sup>++</sup> en el candidato a material de referencia certificado de leche entera en polvo DRM-274f.

Id. muestra	Réplica 1 (mg/kg)	Réplica 2 (mg/kg)	Réplica 3 (mg/kg)	Promedio (mg/kg)	Desv. Est. (mg/kg)	C.V (%)
315	9147.49	9148.05	9146.24	9147.26	0.93	0.01
189	9409.70	9181.54	9354.05	9315.10	118.96	1.28
248	9335.13	9139.90	9256.60	9243.87	98.24	1.06
13	9333.46	9280.43	9153.371	9255.75	92.54	1.00
71	9724.47	9514.80	9353.509	9530.95	186.01	1.95
<b>PROMEDIO (mg/kg)</b>				<b>9298.58</b>		
<b>DESVEST (mg/kg)</b>				<b>143.16</b>		
<b>C. V (%)</b>				<b>1.54</b>		

**Tabla III.** Comparación de la incertidumbre relativa obtenida por diferentes métodos de cuantificación en matrices de leche en polvo.

Matriz	ID. Material	Instituto	Método de análisis	Valor referencia certificado (mg/kg)	Valor de referencia (mg/kg)	Incertidumbre Relativa (%)	Fuente de información
Leche entera en polvo	DMR-65a	CENAM	ICP-AES		9240 ± 376	4.07	Certificado no. 0684/2001
Leche entera en polvo	DMR-274c	CENAM	ICP-AES y AAF	8658 ± 209		2.41	CNM-MR-630-0264/2006
Leche entera en polvo	DMR-65b	CENAM	ICP-AES		7750 ± 240	3.10	Certificado no. 1407/2002
Infant/ Adult Nutritiona I Formula	SRM-1849	NIST	ICP-OES y ICP-MS	5253 ± 51		0.97	SRM-1849
Infant Formula	SRM-1846	NIST	ICP-OES y AAF	3670 ± 200		5.45	SRM-1846
Leche entera en polvo	Candidato DMR-274f	CENAM	ICP-MS		9298 ± 286	3.07	

**4. DISCUSIÓN**

Para la cuantificación de la concentración  $Ca^{++}$ , se cuantificó el isotopo  $44Ca^{++}$ . La cuantificación de la concentración de  $Ca^{++}$  en el ICP-MS se realizó en el modo de celda de colisión empleando He como gas de colisión, considerando que la determinación de este elemento en el ICP-MS, presenta algunas interferencias tanto isobáricas como poliatómicas. El itrio fue el estándar interno que mejor respuesta dio para su análisis. En la **Tabla IV**, se muestran las posibles interferencias del Y, se puede observar que no presentó ninguna interferencia, así mismo la velocidad de flujo empleada de 4.525 mL/min del gas de colisión no causó supresión o incremento en la señal del Y (interferencias no espectrales), por lo que la relación de ambos elementos se mantuvo. Por otro parte se observó que es importante mantener la muestra en medio ácido, esto para evitar la disminución de la fuerza de ionización de la molécula y al mismo tiempo mejorar la estabilidad del sistema durante la medición.

**Tabla IV.** Posibles interferencias para el Y.

Interferencias	Masa atómica
14N + 75As	88.9241
1H + 88 Sr	88.9134
16O + 1H + 72Ge	88.9248
16O + 73Ge	88.9184
12C + 77Se	88.9199
40Ar + 49Ti	88.9103
15N + 74Ge	88.9213
13C + 76Se	88.9226
178Hf <sup>++</sup>	88.9719
177Hf <sup>++</sup>	88.4716

La validación parcial del método propuesto para la determinación de la concentración de  $Ca^{++}$ , se utilizó el material de referencia certificado SRM-1849. El límite de detección se determinó multiplicando 3 veces la desviación estándar de la medición de 10 blancos reactivos. En la **Tabla V** se presentan los parámetros calculados para la validación parcial del método.

**Tabla V. Parámetros para la validación parcial del método espectrométrico.**

Parámetro	Valor	Valor certificado
Repetibilidad (%)	0.44	
Reproducibilidad (%)	1.59	
Exactitud (mg/kg)	5286.07	5253±51
Límite de cuantificación (mg/kg)	16.32	
Límite de detección (mg/kg)	10.59	
% Recobro	100	

## 5. CONCLUSIONES

Para alcanzar la variabilidad y exactitud de la medición del método desarrollado se optimizaron las condiciones del ICP-MS conjuntamente con la celda de colisión y se verificó la reproducibilidad de las condiciones instrumentales. La exactitud y variabilidad de los resultados obtenidos de  $\text{Ca}^{++}$  en el candidato a MR DMR-274f de leche entera en polvo por ICP-MS con celda de colisión se concluye son adecuados para ser considerados en la asignación del valor certificado de calcio en el candidato DMR-274f de leche en polvo programado para ser certificado por el Centro Nacional de Metrología de México (CENAM). Adicional a éstos resultados, próximamente este método se aplicará con dilución isotópica para medir la cantidad de sustancia de calcio en el candidato a DMR-274f, con lo que se espera comparar los resultados que se reportan en éste trabajo con los que se obtengan por dilución isotópica, esto para evaluar la jerarquía metrológica del método reportado al compararlo con los resultados de un método de dilución isotópica que es considerado de la más alta jerarquía metrológica para este tipo de mediciones y clasificado por el Consultative Committee for Amount of Substance-Metrology in Chemistry (CCQM) como método primario ([www.bipm.org](http://www.bipm.org)). Lo anterior permitirá conocer el nivel de jerarquía metrológica del método de medición desarrollado para la medición de  $\text{Ca}^{++}$  por ICP-MS usando itrio como estándar interno que se reporta en este trabajo en base a la diferencia de la exactitud y variabilidad de este método con respecto a la del primario.

## AGRADECIMIENTOS

Agradezco al CENAM por la oportunidad brindada para la realización de este proyecto.

## REFERENCIAS

- [1] FAO. 2002. **NUTRICIÓN HUMANA EN EL MUNDO EN DESARROLLO. MINERALES.** Cap. 10. Departamento de Agricultura Disponible en : <http://www.fao.org/docrep/006/w0073s/w0073s0e.htm>
- [2] Norma Oficial Mexicana. **NOM-051-SCFI/SSA1-2010. ESPECIFICACIONES GENERALES DE ETIQUETADO PARA ALIMENTOS Y BEBIDAS NO ALCOHOLICAS.**
- [3] Ammann, AA. 2007. **INDUCTIVELY COUPLED PLASMA MASS SPECTROMETRY (ICP-MS): A VERSATILE TOOL.** Journal Mass Spectrometry 42:419-427.
- [4] Parsons, PJ. and Barbosa, F. 2007. **ATOMIC SPECTROMETRY AND TRENDS IN CLINICAL LABORATORY MEDICINE.** Spectrochimica Acta 62:992-1003.
- [5] Fallah, AA. 2011. **COMPARATIVE STUDY OF HEAVY METAL AND TRACE ELEMENT ACCUMULATION IN EDIBLE TISSUES OF FARMED AND WILD RAINBOW TROUT (ONCORHYNCHUS MYKISS) USING ICP-OES TECHNIQUE.** Journal Microchemistry 98:275-279.
- [6] Nardi EP, Evangelista FS, Tomen L, SaintPierre TD, Curtius AJ, De Souza SS, Barbosa F. 2009. **THE USE OF INDUCTIVELY COUPLED PLASMA MASS SPECTROMETRY (ICP-MS) FOR THE DETERMINATION OF TOXIC AND ESSENTIAL ELEMENTS IN DIFFERENT TYPES OF FOOD SAMPLES.** Journal of food Chemistry 112:727-732.
- [7] Ugarte, BA. 2011. **DEVELOPMENT OF NEW APPLICATIONS OF INDUCTIVELY COUPLED PLASMA MASS SPECTROMETRY (ICP-MS) HYPHENATED**

**WITH DIFFERENT SAMPLE INTRODUCTION SYSTEMS.** Tesis doctoral.

- [8] Sánchez, LME. 2013. **AVANCES EN ESPECTROMETRÍA DE MASAS CON FUENTE DE PLASMA: ANÁLISIS SIMULTÁNEO DE ELEMENTOS MAYORES Y TRAZAS MEDIANTE Q-ICP-MS Y ANÁLISIS DE ISÓTOPOS DE SM-ND MEDIANTE HR-MC-ICP-MS.** Aplicación en estudios geoquímicos. Tesis doctoral.
- [9] VIM. 2008. **VOCABULARIO INTERNACIONAL VOCABULARIO INTERNACIONAL DE METROLOGÍA.**

# CERTIFICACIÓN DE UREA EN SUERO HUMANO CONGELADO

Victor Serrano C., Mariana Arce O.  
 Centro Nacional de Metrología (CENAM)  
 Km 4.5 carr. a los Cues, Mpio del Marques, Querétaro  
 + 52 4422110500, [vserrano@cenam.mx](mailto:vserrano@cenam.mx), [marce@cenam.mx](mailto:marce@cenam.mx)

**Resumen:** La urea es el resultado final del metabolismo de proteínas. Se forma en el hígado a partir de la destrucción de las proteínas. Durante la digestión, las proteínas se separan en aminoácidos, que contienen nitrógeno que se libera en forma de ion amonio, y el resto de la molécula se utiliza para generar energía en las células y tejidos. El amoníaco se une a pequeñas moléculas para producir urea, que aparece en la sangre y se excreta en la orina. En México, para cubrir el sector clínico en estas mediciones (química sanguínea básica) trazables al Sistema Internacional de Unidades, se llevó a cabo la certificación de un material de referencia de suero humano congelado.

## 1. INTRODUCCIÓN

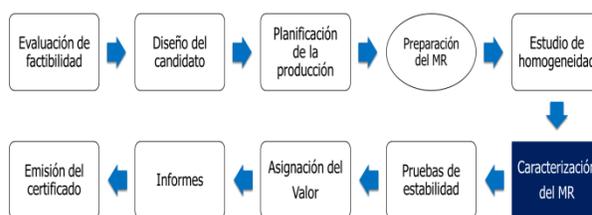
La urea es el resultado final del metabolismo de proteínas. Se forma en el hígado a partir de la destrucción de las proteínas. Durante la digestión, las proteínas se separan en aminoácidos, que contienen nitrógeno que se libera en forma de ion amonio, y el resto de la molécula se utiliza para generar energía en las células y tejidos. El amoníaco se une a pequeñas moléculas para producir urea, que aparece en la sangre y se excreta en la orina. El mal funcionamiento del riñón, la urea se acumula en la sangre y su concentración se eleva. Por lo tanto, cuantificar el contenido de urea en la sangre, es uno de los parámetros que indica la función renal de una persona.

En México, para cubrir el sector clínico en estas mediciones (química sanguínea básica) trazables al Sistema Internacional de Unidades, se llevó a cabo la certificación de un material de referencia de suero humano congelado.

El primer lote fue certificado en el año 2003, por lo que a principios de 2014, estaba prevista la certificación de un nuevo lote con el fin de reemplazar al primer lote debido a que el último monitoreo que se realizó mostró un cambio en los valores asignados en tres de los cinco valores de medida certificados, y el número de viales restantes era pequeño y se tomó la decisión de no llevar a cabo una renovación de la certificación y por lo tanto la realización de un nuevo lote.

## 2. METODOLOGIA

La certificación del lote se llevó a cabo de acuerdo al sistema de gestión de calidad del CENAM.



*Figura 1. Etapas del proceso de certificación.*

### 2.1 Desarrollo.

#### Lote candidato a material de referencia.

Lote envasado en viales criogénicos 200 que contienen 1 ml de suero humano congelado, preparado por un proveedor extranjero.



*Figura 2. Muestras del lote analizado.*

### 2.1.1 Materiales utilizados de urea.

**Urea Nativa.** Material de referencia certificado (MRC) de urea del National Metrology Insutitute of Japan (NMIJ), clave CRM 6006-a, valor certificado de fracción de masa ( $0.999 \pm 0.001$ ) kg/kg.

**Urea Marcada.** [ $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}_2$ ], Marca CIL inc., pureza de 98 %, lote PR-11062

### 2.2 Instrumento utilizado.



**Figura 3.** Cromatógrafo de gases acoplado a detector de espectrometría de masas. Marca: Agilent Technologies. Modelo: 6890N/5973N.

#### 2.2.1 Condiciones instrumentales.

**Columna.** HP-1MS. Espesor de la película: 0.25  $\mu\text{m}$ ; longitud: 30m, diámetro interno 0.32 mm; Modo: flujo constante. Flujo: 1.5 ml / min.

**Sistema de inyección.** Modo: Split, volumen de inyección 1  $\mu\text{l}$  temperatura 300°C, Relación 50:1.

**Temperatura del horno.** Temperatura inicial de 70 °C, mantenida durante 1 minuto, aumentando a 150 °C, velocidad de 10 °C/min y mantener durante 1 minuto, se eleva a 240 °C, velocidad de 5 °C/min y mantener durante 1 minuto.

**Detector selectivo de masas.** Temperatura de la línea de transferencia: 270 °C, temperatura de cuadrupolo 150 °C, temperatura de la fuente 230 °C, tiempo de retardo de detección: 3 minutos, modo de ionización: Impacto Electrónico modo de Detección SIM m/z: 168 m/z: 171.

### 2.3 Método de cuantificación.

Método de cuantificación basado en dilución isotópica con cromatografía de gases con detector de espectrometría de masas (DIEM), se

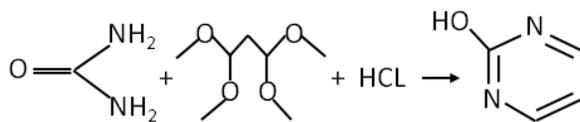
considerado como método de relación potencialmente primario [4].

El método de dilución isotópica para la determinación de urea en suero humano [7], se basa en la adición de una cantidad idéntica de un isótopo marcado (urea marcada) que actúa como estándar interno en la determinación de la urea en las muestras y en los patrones de calibración.

En cuantificación de compuestos orgánicos, esta metodología permite obtener una mejor precisión y exactitud, debido a que reduce los problemas por pérdida del analito de interés en alguno de los procesos para su medición, tales como la extracción, limpieza, etc., ya que la adición del mismo analito marcado isotópicamente sufrirá exactamente los mismos cambios, y a pesar de posibles pérdidas, se mantendrá la relación inicial hasta el momento de ser medido [3].

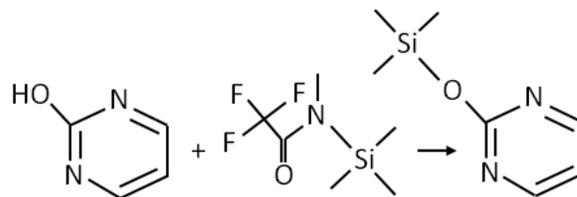
### 2.4 Proceso de derivatización.

Debido a que la molécula de urea es muy pequeña y por lo tanto de fácil descomposición, sobre todo tratándose de las altas temperaturas como las que se utilizan en cromatografía de gases, se requiere formar un compuesto derivativo más estable y de mayor peso molecular, para ello se llevan a cabo dos reacciones que se muestran en las figuras 4 y 5 a manera de ejemplo con los componentes principales de la reacción [6]:



Urea + malonaldehido bis (dimetilacetal) + ácido clorhídrico = 2-Hidroxipirimidina

**Figura 4** Formación de 2-Hidroxipirimidina.



2-Hidroxipirimidina + N-metil-N-trimetilsililtrifluoroacetamida = Trimetilsilil

**Figura 5.** Formación del derivativo.

### 2.5 Calibración analítica.

Se realizó la curva de calibración de tres puntos en el intervalo de concentración esperado de las muestras (fracción de masa de 0.27 mg/g a 0.41 mg/g). De acuerdo con la ISO 6143 [1], en donde se indica que pueden utilizarse como mínimo tres puntos para una función de calibración lineal, siempre y cuando los valores obtenidos al realizar la verificación del modelo cumpla con el requisito de la bondad de ajuste (ecuaciones 3, 4 y 5).

Se realizó la cuantificación por comparación con el punto de la curva de calibración (interpolación lineal).

#### 2.5.1 Verificación del modelo.

El objetivo de verificar la composición es confirmar que los valores de la fracción de masa calculados durante el proceso de preparación gravimétrica, son consistentes con las mediciones realizadas. Las expresiones matemáticas utilizadas son:

Función de análisis

$$x = b_0 + b_1 \cdot y \tag{1}$$

Función de calibración

$$y = a_0 + a_1 \cdot x \tag{2}$$

El modelo de respuesta seleccionado es considerado compatible con el juego de datos de calibración si las siguientes condiciones se cumplen para cada punto de calibración, (i= 1,2,...,n)

Prueba de bondad de ajuste:

$$\Gamma = \text{Max} \left\{ \frac{|\hat{x}_i - x_i|}{u(x_i)}, \frac{|\hat{y}_i - y_i|}{u(y_i)} \right\} \text{ donde } \Gamma < 2 \tag{3}$$

Prueba de consistencia:

$$|\hat{x}_i - x_i| \leq 2u(x_i) \tag{4}$$

$$|\hat{y}_i - y_i| \leq 2u(y_i) \tag{5}$$

En donde los parámetros  $b_i$  y  $a_i$  son determinados por el análisis de regresión usando los valores de los datos de calibración,  $(x_i, y_i)$  es el punto de calibración experimental,  $(\hat{x}_i, \hat{y}_i)$  es el punto de calibración ajustado.

### 2.6 Fracción de masa.

La fracción de masa de las muestras se obtiene por la ecuación:

$$w_x = \frac{m_{Ix} \cdot R_x \cdot m_o}{m_x \cdot R_o \cdot m_{Io}} \cdot W_o \tag{6}$$

Dónde:

$w_x$ : fracción de masa de la urea en la muestra problema.

$w_o$  fracción de masa de las disoluciones estándar de calibración.

$R_x$ : relación de respuesta del instrumento (MS) entre la urea en la muestra y su isótopo adicionado (adimensional).

$R_o$ : relación de respuesta del instrumento (MS) entre la urea en el patrón de calibración y el isótopo adicionado (adimensional).

$m_{Ix}$ : masa de la disolución de isótopo adicionado a la muestra en g.

$m_x$ : masa de muestra problema a medir en g.

$m_{Io}$ : masa de disolución de isótopo adicionado a las disoluciones patrón de calibración en g.

$m_o$ : masa de disolución la urea en el patrón de calibración en g.

### 2.7 Estimación de la incertidumbre. [2]

Para la estimación de la incertidumbre se consideró como modelo matemático la ecuación 6 y se diseñó el diagrama causa-efecto, figura 6.

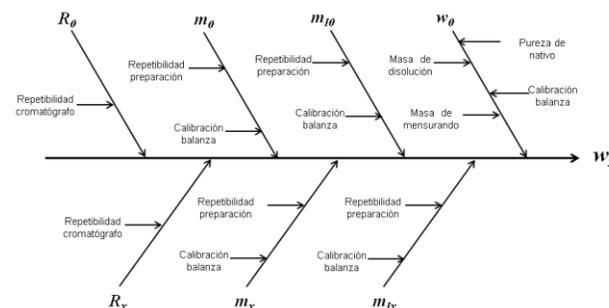


Figura 6. Diagrama causa-efecto.

De acuerdo a la ley de propagación de incertidumbres, se estimó la incertidumbre individual de cada uno de las magnitudes de entrada del modelo matemático.

$$u_c = \sqrt{\sum_i [c_i \cdot u(x_i)]^2} = \sqrt{\sum_i \left[ \frac{\partial Y}{\partial X_i} \cdot u(x_i) \right]^2} \tag{7}$$

#### 2.7.1 Incertidumbre combinada.

Las fuentes principales de incertidumbre consideradas para estimar la incertidumbre estándar

combinada se derivan del modelo utilizado para evaluar la incertidumbre de medición, La incertidumbre está compuesta por las siguientes contribuciones, de acuerdo a la Guía ISO 35 [5].

$$w = \mu + \delta_c + \delta_s + \delta_H + \delta_E \tag{8}$$

Dónde:

$\delta_c$  Repetibilidad y reproducibilidad. El efecto combinado de la reproducibilidad y repetibilidad

$\delta_s$  Variabilidad observada usando un material de referencia como una muestra control.

$\delta_H$  Es evaluado por el método estadístico de análisis de varianza.

$\delta E$  Es evaluado por el método estadístico de análisis de varianza.

**2.7.2 Incertidumbre expandida. [2]**

A partir de la incertidumbre estándar se calcula la incertidumbre expandida con k de acuerdo a n-1, que corresponde a un nivel de confianza de aproximadamente el 95 %.

$$U(w_m) = u_c(w_m) \cdot k \tag{9}$$

**3. RESULTADOS**

**3.1 Verificación del modelo de respuesta.**

Prueba de bondad de ajuste: para aplicar la expresión 1 y 2 se realizó un análisis de propagación de incertidumbre utilizando el programa B-least indicado en la Guía ISO-6143:2001 [1]

De acuerdo con la ecuación 3, el valor de la prueba de bondad de ajuste es  $\Gamma=0.1582$  por lo tanto es compatible el modelo de respuesta con los datos de calibración.

Pruebas de consistencia: función de análisis

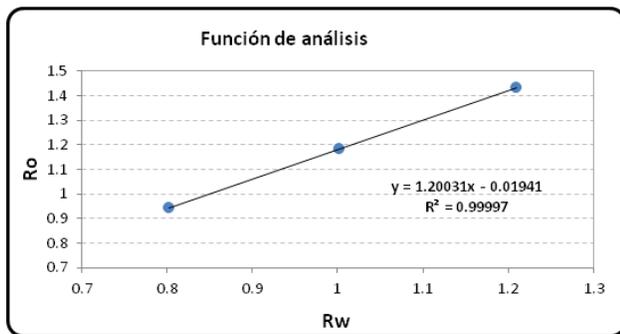


Figura 7. Gráfico de la función de análisis (Ec.01)

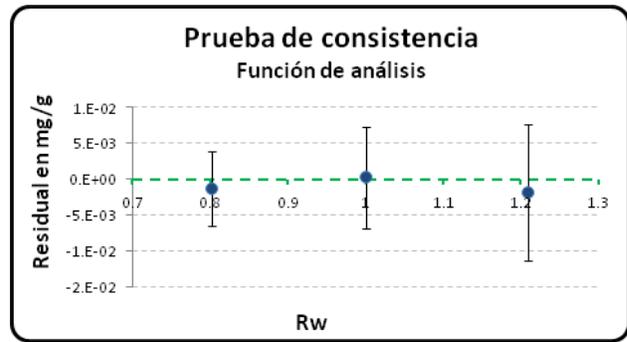


Figura 8. Gráfico de la prueba de consistencia (Ec.04)

Pruebas de consistencia: función de calibración

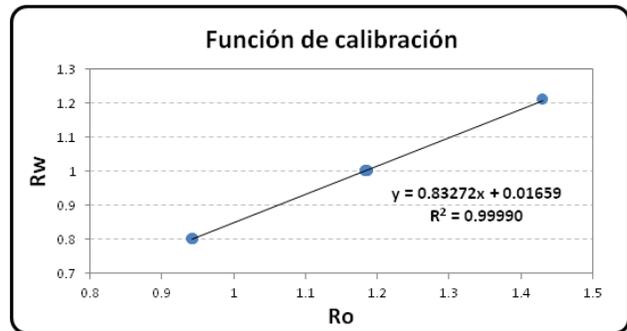


Figura 9. Gráfico de la función de calibración (Ec.02)

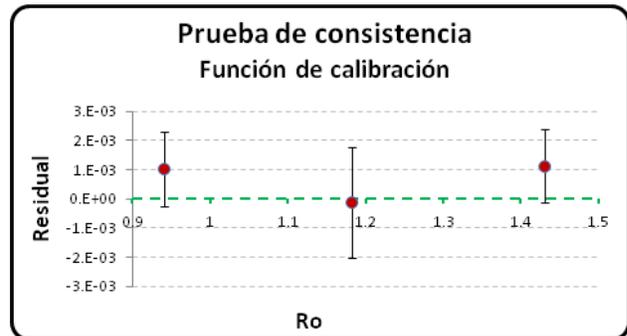


Figura 10. Gráfico de la prueba de consistencia (Ec.05)

De acuerdo con los resultados de las pruebas realizadas (bondad de ajuste y pruebas de consistencia) hay consistencia entre el modelo de respuesta propuesto y los datos de calibración.

**3.2 Fracción masa de las muestras analizadas.**

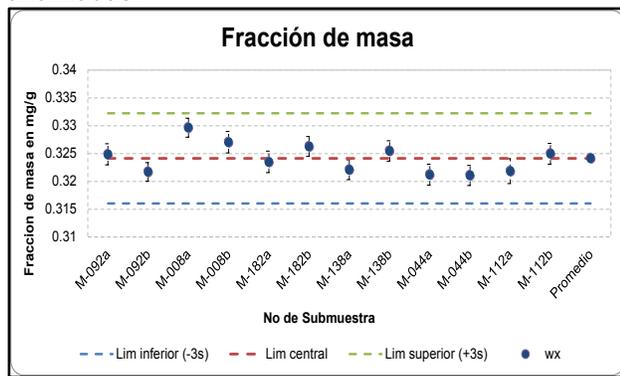
En la siguiente tabla se presenta un resumen de los resultados obtenidos para 6 muestras utilizadas

para la cuantificación de lote con sus respectivas sub-muestras en orden de medición.

**Tabla 1. Resultados obtenidos para 12 sub-muestras**

Identificación		$w_x$ (mg/g)	$U(w_x)$ en mg/g
M <sub>11</sub> :	M-092a	0.3249	0.0019
M <sub>12</sub> :	M-092b	0.3217	0.0017
M <sub>21</sub> :	M-008a	0.3297	0.0017
M <sub>22</sub> :	M-008b	0.3271	0.0019
M <sub>31</sub> :	M-182a	0.3235	0.0019
M <sub>32</sub> :	M-182b	0.3263	0.0018
M <sub>41</sub> :	M-138a	0.3221	0.0018
M <sub>42</sub> :	M-138b	0.3255	0.0018
M <sub>51</sub> :	M-044a	0.3212	0.0019
M <sub>52</sub> :	M-044b	0.3211	0.0018
M <sub>61</sub> :	M-112a	0.3218	0.0022
M <sub>62</sub> :	M-112b	0.3250	0.0019

En la figura 11, se muestra el comportamiento del valor obtenido al cuantificar las 12 submuestras analizadas.



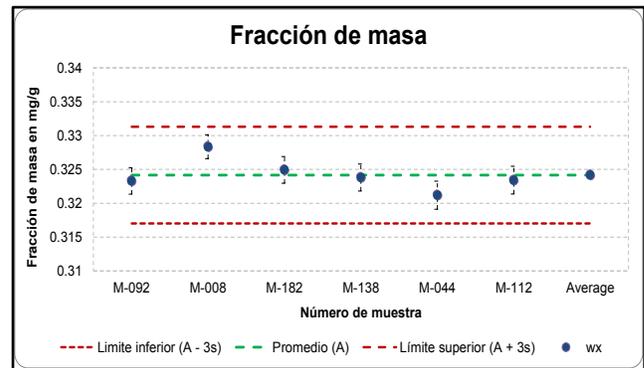
**Figura 11. Gráfico del comportamiento de las muestras analizadas.**

En la tabla 2 se muestran los valores promedio de las 6 muestras analizadas (valor promedio de la submuestra a y submuestra b).

**Tabla 2. Resultados obtenidos para 6 muestras**

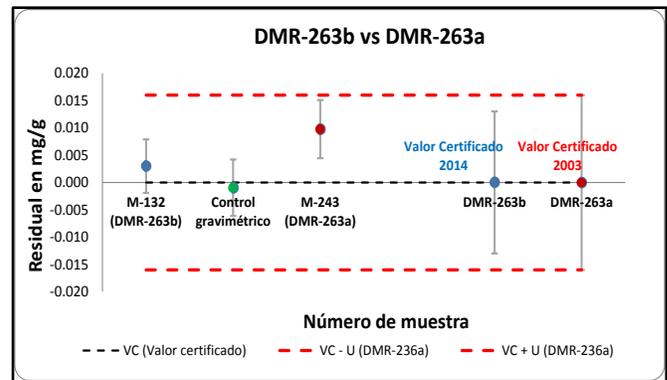
ID	$w_x$ (mg/g)	$u(w_x)$ (mg/g)	$u_{Rel}(w_x)$
M <sub>1</sub> :	0.3233	0.0020	0.60%
M <sub>2</sub> :	0.3283	0.0018	0.54%
M <sub>3</sub> :	0.3249	0.0020	0.61%
M <sub>4</sub> :	0.3238	0.0020	0.61%
M <sub>5</sub> :	0.3212	0.0021	0.64%
M <sub>6</sub> :	0.3234	0.0020	0.63%

En la figura 12 se muestra el comportamiento de las 6 muestras.



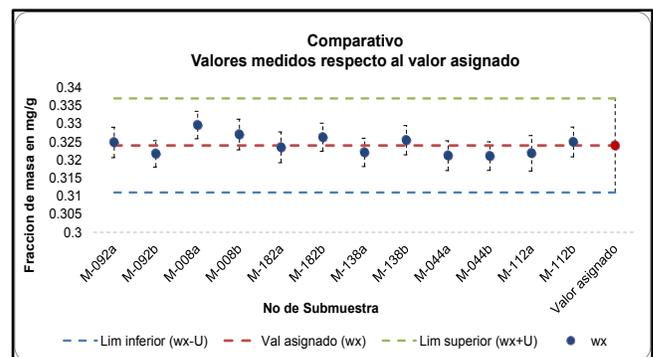
**Figura 12. Gráfico de las 6 muestras.**

En la figura 13 se muestra un comparativo entre el valor asignado del lote actual, certificado en el año 2014, respecto al lote anterior certificado en el año 2003.



**Figura 13. Gráfico del comportamiento del valor obtenido del nuevo lote, respecto al anterior.**

En la figura 14 se muestra un comparativo entre el valor asignado del lote respecto de las muestras analizadas.



**Figura 14. Gráfico comparativo entre el valor de las muestras analizadas y el valor asignado.**

3.2 Presupuesto de incertidumbre. [2]

**Tabla 3.** Tabla de presupuesto de incertidumbre para la caracterización del lote.

Magnitud	Descripción	Valor	Unidades	Origen de la incertidumbre	Tipo de distribución	u estándar	Unidades	Ci (dy/dx)	Contribución	GL	GEL
$m_0$	Masa del estándar	0.4968980	g	experimental	tipo a	0.0000460	g	0.674	3.098E-05	1	-----
$m_{10}$	Masa de isotopo	0.5031455	g	experimental	tipo a	0.0000463	g	-0.644	2.982E-05	1	-----
$m_x$	Masa de muestra	0.4767862	g	experimental	tipo a	0.0000330	g	-0.680	2.244E-05	11	-----
$m_{1x}$	Masa de isotopo en muestra	0.4813248	g	experimental	tipo a	0.0000328	g	0.674	2.209E-05	11	-----
$R_0$	Relación de áreas de la DI en estándar	1.1833566	-----	experimental	tipo a	0.0024081	-----	-0.274	6.597E-04	11	-----
$R_x$	Relación de áreas de la DI en muestra	1.1158008	-----	experimental	tipo a	0.0024148	-----	0.291	7.016E-04	11	-----
$w_0$	Fracción de masa de la disolución estándar	0.3448451	mg/g	experimental	tipo a	0.0042324	mg/g	0.940	3.979E-03	1	-----
$w_x$	Fracción de masa del analito en la muestra	0.3242	mg/g	-----	-----	0.0041	mg/g	-----	-----	-----	11

**Tabla 4.** Presupuesto final de incertidumbre.

Magnitud de entrada	Valor estimado	Unidades	Fuente de información	Incertidumbre	Distribución de Probabilidad	Incertidumbre estándar	Coefficiente	Contribución	Grados de libertad	GEL	
$X_i$	$x_i$					$u(x_i)$	$c_i$	$u_i(y)$			
$\delta C$	Caracterización del lote.	0.3242	mg/g	Mediciones experimentales	0.0041	normal	0.0041	1	1.68E-05	11	-----
$\delta S$	Desempeño del instrumento.	-----	mg/g	Mediciones experimentales	0.0015	normal	0.0015	1	2.19E-06	5	-----
$\delta H$	Homogeneidad del lote.	-----	mg/g	Mediciones experimentales	0.0008	normal	0.0008	1	6.37E-07	29	-----
$\delta E$	Estabilidad del lote.	-----	mg/g	Mediciones experimentales	0.0040	normal	0.0040	1	1.58E-05	3	-----
$w_x$	Fracción de masa del analito en la muestra	0.3242	mg/g	-----	-----	0.0060	mg/g	-----	-----	-----	11

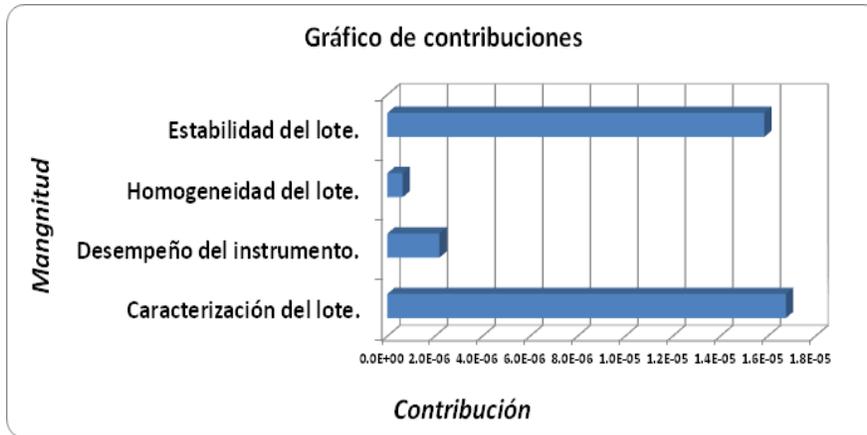


Figura 15. Grafico final de contribuciones.

3.3 Valor asignado.

El valor obtenido de urea en el material de referencia analizado es 0.324 mg/g con una incertidumbre expandida de 0.013 mg/g, lo que

corresponde a 4% relativa, k de 2.2 a un nivel de confianza del 95%, con 11 grados de libertad efectivos.

#### 4. DISCUSIÓN.

La contribución principal a la incertidumbre es la reproducibilidad de las mediciones realizadas a las muestras del lote y le sigue la estimación de incertidumbre por la estabilidad evaluada a lo largo de 6 años.

Debido al tiempo limitado para realizar la certificación del lote candidato a Material de referencia se contrató a un laboratorio acreditado para realizar el análisis de homogeneidad por lo que a dicho laboratorio se le enviaron 10 viales con muestra congelada elegidas aleatoriamente para que se realizara el estudio con los métodos de rutina, indicándole la forma en que se requerían los análisis. Al analizar los datos se observó que el lote era homogéneo y factible a ser certificado.

#### Importancia de disponer de un Material de Referencia Certificado (MRC) en suero humano.

En la evaluación de los resultados de ensayos de aptitud realizados por el CENAM utilizando valores de referencia (Utilizando materiales de referencia certificados como muestras ciegas para la para que los participantes realicen sus mediciones) comparados con la evaluación por valores de consenso se ha observado que aproximadamente el 60% de las mediciones realizadas por los laboratorios clínicos en el país obtienen resultados significativamente sesgados en los marcadores de química sanguínea (glucosa, colesterol, urea creatinina y ácido úrico). Esta desviación va más allá de lo establecido en la regulación mexicana: NOM-064-SSA1-1993: Que Establece las Especificaciones Sanitarias de los Equipos de Reactivos Utilizados para Diagnóstico.

Una manera sencilla para que un laboratorio clínico pueda observar el nivel de desviación de sus resultados, o la confiabilidad de los mismos es el participar de un ensayo de aptitud, en donde el material a medir sea un material en el que los valores de referencia asignados sean comparables a nivel internacional y trazables al Sistema Internacional de Unidades (SI).

De esta manera dichos participantes pueden evaluar su desempeño con base a valores de referencia certificados, asignados por CENAM, mismos que son comparables con otros institutos de metrología del mundo y trazables al SI ([www.bipm.org](http://www.bipm.org) ó <http://www.bipm.org/jctlm/>).

#### 5. CONCLUSIONES

De acuerdo con los datos obtenidos se concluye que el lote de suero humano congelado se puede certificar para el mensurando de urea asignándole el valor de fracción de masa ( $0.324 \pm 0.013$ ) mg/g.

#### 6. REFERENCIAS

- [1] Guide ISO 6143:2001 **GAS ANALYSIS-COMPARISON METHODS FOR DETERMINING AND CHECKING THE COMPOSITION OF CALIBRATION GAS MIXTURES.**
- [2] JCGM 100 (2008) **EVALUATION OF MEASUREMENT DATA-GUIDE TO THE EXPRESSION OF UNCERTAINTY IN MEASUREMENT.**
- [3] JOCHEN VOGL and WOLFGANG PRITZKOW. BAM Federal Institute for Materials Research and Testing. **ISOTOPE DILUTION MASS SPECTROMETRY - A PRIMARY METHOD OF MEASUREMENT AND ITS ROLE FOR RM CERTIFICATION**, Unter den Eichen 87, 12205 Berlin, Germany 27.07.2010
- [4] BIPM-CCQM **5TH MEETING REPORT**, s10 pp 82
- [5] ISO Guide 35:2006 **REFERENCE MATERIALS - GENERAL AND STATISTICAL PRINCIPLES FOR CERTIFICATION.** 2006
- [6] Zhe Quan, Christine Purser, Rodney C. Baker, Terry Dwyer, Rajesh Bhagat, Yinghong Sheng, and Jerzy R. Leszczynski. **DETERMINATION OF DERIVATIZED UREA IN EXHALED BREATH CONDENSATE BY LC-MS.** Journal of Chromatographic Science, Vol. 48, February 2010
- [7] Anja Kessler and Lothar Siekmann, **MEASUREMENT OF UREA IN HUMAN SERUM BY ISOTOPE DILUTION MASS SPECTROMETRY: A REFERENCE PROCEDURE**, Clinical Chemistry 45:9 1523-1529 (1999).

# RETOS DE LA METROLOGÍA EN MÉXICO PARA TECNOLOGÍAS EMERGENTES: LA NANOTECNOLOGÍA

Norma González Rojano, Héctor Nava Jaimes, Rubén J. Lazos Martínez y Raúl Herrera Basurto.

Centro Nacional de Metrología

km 4.5 Carretera a Los Cués, El Marqués, Querétaro México. CP 76246.

Correo electrónico: [ngonzale@cenam.mx](mailto:ngonzale@cenam.mx),. Tel. +52(442)2110500

## Resumen:

La nanotecnología es una de las nuevas fronteras de la ciencia y la tecnología de interés mundial, incluyendo México, su dominio de trabajo se encuentra en la escala de grupos pequeños de moléculas. La rápida innovación y aplicación de los desarrollos en el campo de las nanociencias y las nanotecnologías se considera que contribuirán a dar solución a problemas globales críticos en relación con energía, transporte, contaminación, salud y alimentos. El potencial de beneficios de esta disciplina emergente en los sectores comercial y social es grande, considerando la evaluación del riesgo inherente a su producción y uso como un factor adicional a tomar en cuenta. El desarrollo de esta tecnología emergente ha sido tal que existen actualmente más de 1600 productos en el mercado mundial y se espera una inversión global de \$3 billones ( $3 \times 10^{12}$ ) de dólares en 2020. Entre numerosas aplicaciones, su uso en la medicina y en la agricultura también se ha incrementado en los últimos años. Las mediciones siempre han sido una herramienta fundamental en el desarrollo sustentable en la aplicación de las tecnologías, particularmente de las nuevas. De aquí que la metrología juega un papel vital en las decisiones estratégicas, en los avances científicos, en la comercialización de productos nanotecnológicos y para asegurar la plena protección a la salud y al ambiente y a los derechos de los consumidores. Para el CENAM, el establecimiento de una infraestructura de medición en este campo es un reto inminente que tendrá que continuar enfrentando en los próximos años.

## 1. INTRODUCCIÓN

La nanotecnología es en la actualidad un fenómeno global, atrayendo un enorme interés y recursos de gobiernos y empresas en todo el mundo. Esta disciplina de rápida evolución y expansión tiene un potencial significativo para el cambio social, económico y tecnológico. Esto podría representar para México una oportunidad para fortalecer su economía, permanecer globalmente competitivo por medio del desarrollo de nuevas industrias de alta tecnología y mejorar la calidad de vida de la población. La nanotecnología es ciencia, ingeniería y tecnología conducidas en la nanoescala, el intervalo entre 1 nm y 100 nm aproximadamente.

El prefijo *nano* denota una parte en mil millones ( $1 \times 10^{-9}$ ). Un nanómetro es una mil-millonésima parte de un metro, esto es alrededor de 1/80 000 del diámetro de un cabello humano. A esta escala, las propiedades físicas, químicas y biológicas de los materiales difieren en muchas formas de las propiedades de la materia a una escala mayor. La investigación en nanociencias y nanotecnología busca entender y aprovechar estas propiedades diferentes para fabricar nuevos materiales y dispositivos con propiedades tales que revolucionan muchos sectores tecnológicos e industriales como el

electrónico, la tecnología de la información, medicina, agricultura, energía, ciencia ambiental, entre muchos otros. En este trabajo se denominan nanoproductos a los bienes o servicios que incluyen intencionalmente una componente nanotecnológica relevante.

El desarrollo de esta tecnología emergente ha sido tal que actualmente existen en el mercado mundial más de 1600 productos [1] y para 2020 se espera una inversión global de \$3 billones ( $3 \times 10^{12}$ ) de dólares [2]. México no cuenta con un inventario de nanoproductos que se produzcan o comercialicen. Sin embargo, ya hay nanoproductos circulando en el mercado nacional, incluso existen alrededor de 100 empresas y aproximadamente 160 laboratorios académicos que investigan, desarrollan o utilizan materiales con base nanotecnológica.

Por otro lado, y de manera similar a otras tecnologías emergentes, también existen los riesgos potenciales para la salud humana y para el ambiente que necesitan ser evaluados para hacer uso responsable de esta tecnología.

La evaluación de los beneficios y riesgos de la nanotecnología, depende crucialmente de la existencia de un ambiente científico, comercial y

regulatorio apropiado. Un elemento fundamental de este ambiente es la medición.

El soporte metrológico a las nanotecnologías implica anticipar en el CENAM, el desarrollo de mediciones, una infraestructura tecnológica y patrones a nivel de la nanoescala, que aborde las necesidades críticas de la industria nacional y de las instituciones de Gobierno para la innovación y la metrología trazable, el control y la calidad en los procesos de producción y la seguridad de los productos a estos niveles de la nanoescala. El reto para el CENAM en los próximos años, es construir esta infraestructura para lo cual, con base en sus atribuciones, ha iniciado un Programa de Metrología para las Nanotecnologías con el fin de atender las necesidades nacionales en materia de mediciones, actuales y previsibles, en soporte a las nanociencias y para el aprovechamiento de las nanotecnologías.

## 2. SITUACIÓN ACTUAL DE LA NANOTECNOLOGÍA EN MÉXICO

Esta sección analiza la situación de la nanotecnología desde varias vertientes:

- a. Los generadores de nanociencia y nanotecnologías en México.
- b. La presencia de productores y productos con base nanotecnológica en el mercado nacional.
- c. La infraestructura nacional orientada a proteger la salud, el ambiente y los derechos de los consumidores de productos con base nanotecnológica, y a coadyuvar con los acuerdos entre clientes y proveedores de dichos productos.
- d. La metrología existente y la necesaria para dar soporte a dicha infraestructura.

a. Desde hace varias décadas México dispone de un importante conjunto generador de nanociencia, aunque bajo otras denominaciones anteriormente, representado mayoritariamente por poco más de 60 instituciones públicas dedicadas a la academia, investigación, desarrollo e innovación [3], las cuales disponen de recursos humanos, equipamientos e instalaciones de alta calidad en general, de modo que sus resultados son reconocidos en el ámbito internacional.

El Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) ha dedicado recursos que han propiciado dichos resultados. Tomando como indicador el número de artículos sobre el tema en revistas indizadas, de acuerdo a [4], en 2013 los científicos mexicanos publicaron 944 artículos con lo cual el país ocupa el lugar 27 en el catálogo mundial, lejos de Brasil como latinoamericano mejor colocado con 1814 artículos en el lugar 17, y con Argentina en el lugar 40 como el tercer

latinoamericano mejor colocado. El primer puesto global lo ocupó China publicando 34 379 artículos.

En cuanto a la producción de nanotecnología, medida por el número de patentes publicadas en la oficina correspondiente de los EEUU, en 2013 ésta otorgó más de 31000 patentes en el tema, cifra que muestra un crecimiento de casi el 60 % respecto al año anterior, y de las cuales la mitad aproximadamente corresponde a solicitantes de EEUU, Japón le sigue con 4187, en tercer lugar Corea del Sur con 1789. México, con 17, ocupa el lugar 30 siguiendo en Latinoamérica a Brasil en el lugar 26.

Hasta el momento, la vinculación de los centros generadores de conocimiento con los aplicadores del mismo es más bien incipiente, aunque se reconoce que está en franco crecimiento. La Red Nacional de Nanociencia y Nanotecnologías del CONACYT (RNyN) está haciendo esfuerzos para aliviar esta debilidad bajo el enfoque de la triple hélice: sinergia entre academia, industria y gobierno, y procurando que los apoyos se orienten preferentemente a proyectos cuyo impacto social o económico sea importante para las necesidades del país, sobre aquéllos cuyos entregables se limiten a la publicación de artículos.

Debe mencionarse que ya existen en nuestro país industrias que desarrollan nanotecnologías, aunque por el momento sean relativamente pocas y trabajen de manera aislada en general [5].

b. En México, en los anaqueles expuestos al consumidor ya se encuentran nanoprodutos: cosméticos, filtros solares, prendas de vestir, aditivos para gasolina, pinturas anti-*graffiti*, enseres domésticos, productos para limpieza, productos para almacenamiento de alimentos, cementos reforzados, muebles sanitarios con capacidades antimicrobianas, etc., provenientes tanto de empresas con capital netamente nacional como del extranjero.; Esta descripción no incluye aquellos productos que contienen nanomateriales pero que no son declarados como tales, por ejemplo, dispositivos para las TICs, automóviles, y aquéllos como insumos en grandes industrias: catalizadores en la industria petrolera y nanomateriales para remediación de suelos y cuerpos de agua.

En las incubadoras de empresas en México se hallan iniciativas sobre el tema, por ejemplo la aplicación de nanopartículas de plata como bactericida para evitar el manchado de la ropa con el sudor corporal. En algunos casos los nanomateriales han sido producidos en el extranjero y se incorporan al producto final en México, sin embargo en otros casos se realiza el proceso completo dentro de las fronteras del país. Se

encuentran también industrias productoras de nanomateriales diseñados expresamente para aplicaciones específicas que ya cuentan con un mercado de exportación.

Por otro lado, la protección de la salud y del ambiente requiere muy serias consideraciones a todas las etapas del ciclo de vida de los nanoprodutos. Son particularmente críticos y apremiantes los aspectos de protección de la salud de las personas expuestas por la vía de inhalación a nanomateriales no confinados, y al desecho de los nanomateriales, en vista de que los procesos de producción que generan o utilizan nanomateriales ya están en marcha en nuestro país, operados por connacionales que en algunos casos pueden no estar enterados de los riesgos que están enfrentando.

Como en otras tecnologías emergentes, la búsqueda de conocimiento sobre los efectos no deseables sigue al desarrollo del producto con características innovadoras. No se dispone en la actualidad de información suficiente sobre los potenciales efectos de los nanomateriales en la salud y en el ambiente. De hecho solamente se encuentran estudios iniciales sobre el tema, en su mayoría no definitorios [6]. Por ejemplo, se cuenta ya con alguna certeza sobre la similitud de los efectos en la salud de nanotubos de carbono con los debidos a fibras de asbesto cuando son inhalados [7, 8]. En el país sólo algunos pocos investigadores están dedicados a la toxicología de estos productos.

c. No obstante los esfuerzos descritos, el país demanda un avance cualitativo a fin de aprovechar los beneficios de las nanotecnologías y enfrentar los retos que representan en cuanto a la protección de la salud, el ambiente, y los derechos de los consumidores. En particular, la industria nacional de nanoprodutos requiere del soporte de una sólida infraestructura que dé sustento a la calidad de sus productos y que facilite los acuerdos en las cadenas de cliente- proveedor.

Las componentes de dicha infraestructura incluyen la normalización, como herramienta propiciatoria de acuerdos entre los actores; un sistema de evaluación de la conformidad constituido por laboratorios de ensayos, y organismos de certificación y de verificación, como medio para acreditar el cumplimiento de las normas; y un sistema de mediciones, que asegure la confiabilidad y equivalencia de las medidas el cual comprende laboratorios de calibración, patrones y métodos de medida. Cabe resaltar la relevancia que tiene la participación de las autoridades competentes cuyas responsabilidades incluyen precisamente procurar la

protección de la salud humana, del ambiente y de los derechos de los consumidores.

La normalización puede dividirse en obligatoria, en forma de regulaciones o normas oficiales mexicanas (NOM), y voluntaria, cuyas expresiones se dan como normas mexicanas (NMX). La obligatoria está a cargo de las autoridades correspondientes según se trate de salud, ambiente, transacciones comerciales, ambiente laboral, etc. A la fecha de escribir este trabajo, el país no cuenta con alguna norma obligatoria específica para las nanotecnologías. Sin embargo, se ha elaborado el documento "*Lineamientos para regulaciones sobre nanotecnologías para impulsar la competitividad y proteger el medio ambiente, la salud y la seguridad de los consumidores*" [9] por los diversos organismos del gobierno federal facultados para emitir regulaciones sobre el tema con el apoyo de instituciones académicas públicas y la coordinación del CENAM, con la expectativa de que se convierta en una política pública formal y por tanto de aplicación obligatoria.

Debe mencionarse que las regulaciones al respecto están motivadas por las recomendaciones que emiten organismos internacionales como el Grupo de Trabajo sobre Nanomateriales Manufacturados (WPMN) de la OCDE [10] y el acuerdo entre México y EEUU para armonizar las regulaciones en diversas materias, incluida la nanotecnología.

En cuanto a la normalización voluntaria, después de varios intentos se han conformado comités de normalización dependientes de la Secretaría de Economía y coordinados por el CENAM, para elaborar normas mexicanas para las nanotecnologías y para dar seguimiento a las actividades de normalización voluntaria por la ISO, como organismo internacional. Hasta ahora están aprobados 5 documentos para publicarse, 3 más están en la etapa previa y 2 más están en proceso. Cabe subrayar que los dos temas en proceso han sido por demanda de industrias nacionales, uno sobre cantidad de nanopartículas en medios acuosos, y el otro sobre propiedades antimicrobianas de nanopartículas en cerámicos.

De los que están por publicarse, 4 son sobre terminología, 2 sobre métodos de caracterización, 1 sobre gestión de riesgo por exposición a nanomateriales y 1 sobre etiquetado voluntario de productos al consumidor final conteniendo nanomateriales, y cuyas consecuencias incluirían una mejor equidad de las transacciones comerciales con nanoprodutos. Evidentemente este conjunto es pequeño en relación a las necesidades del país, por lo que se está procurando la incorporación de más interesados, aun cuando debe reconocerse que los incentivos para ello son más bien pobres.

En cuanto a las actividades de normalización internacional, los grandes temas se refieren a terminología, caracterización y medición, aspectos de salud, seguridad y ambientales, especificaciones de los materiales, aspectos sociales y de consumo, y más recientemente el tema de nano-bio, que está atrayendo la atención de numerosos interesados en México y en el extranjero.

d. Sobre el soporte metrológico de la infraestructura debe reconocerse que se encuentra en las primeras etapas de su construcción tanto en el mundo como en nuestro país. De hecho en una sesión de planeación de la Red de Nanociencias y Nanotecnología del CONACYT (RNyN) quedó manifiesta la necesidad de una infraestructura de normalización, evaluación de la conformidad y metrología como elemento indispensable para aprovechar los beneficios de las nanotecnologías a cabalidad.

Como se ha mencionado, México dispone de un buen número de instituciones de investigación y desarrollo en nanociencia y nanotecnologías cuyos resultados son reconocidos por la comunidad internacional. No obstante, todavía no se han implementado laboratorios de calibración y de ensayos formalmente acreditados para lo cual bien podrán aprovecharse las capacidades disponibles, pero aún no se ha logrado en parte por la falta de normas o regulaciones cuyo cumplimiento debería evaluarse, y por el otro por la falta de métodos y patrones de medida confiables y armonizados.

A manera de ejemplo de convergencia de los distintos esfuerzos, considérese la determinación del tamaño de una partícula en la nanoescala, el intervalo entre 1 nm y 100 nm aproximadamente, considerado como uno de los parámetros primordiales en las nanotecnologías. El WPMN lo señala como de la mayor importancia en términos de protección a la salud, entre otros. La ISO elabora documentos sobre terminología y métodos de medida al respecto; uno de éstos es la medida por microscopía de transmisión de electrones, del que podría decirse que es el método más básico y más seguro pero también el más caro y menos viabilidad para hacer medidas cotidianas. La ISO ha promovido un ejercicio de comparación de resultados obtenidos por este método entre diversos laboratorios interesados, con una duración del orden de un año, como es típico en estos ejercicios. Dado que el propio ejercicio sirve para ajustar el procedimiento de medición y emitirlo como norma, una de las dificultades prevalecientes es el acceso a un patrón de medida confiable para calibrar el microscopio, de hecho son más bien escasos los patrones para dimensiones, tamaño de

nanopartículas [11]. Otra de las dificultades, aún más básica, es la definición de "tamaño de partícula" dado que raramente se trata de esferas. Más adelante se tiene previsto realizar ejercicios similares con otras técnicas y correlacionar los resultados.

Bajo la expectativa de acordar un patrón y métodos de medida apropiados, tendría que considerarse la elaboración de regulaciones al respecto. La Unión Europea, como pionera en el tema, está encontrando dificultades para definir e implementar sus regulaciones al respecto [12].

### 3. TENDENCIAS DE LA NANOTECNOLOGÍA

Una manera confiable de conocer las tendencias del desarrollo de las nanotecnologías es mediante el análisis del número de patentes [13]. Lo anterior es sintomático del alto potencial en la innovación significativa de los productos, procesos, materiales y dispositivos para el beneficio de la sociedad. Esto ha alentado esfuerzos científicos en todo el mundo y programas gubernamentales para financiar la investigación en nanotecnología, especialmente en los Estados Unidos, Japón, China, Corea y la Unión Europea.

Por ejemplo, el gasto público global en investigación en nanotecnología ha aumentado a aproximadamente  $4 \times 10^{12}$  dólares entre 2005 y 2010 [14, 15] (reconociendo que las cifras reportadas muestran diferencias apreciables entre sí), mientras que en la iniciativa de nanotecnología de Estados Unidos en 2012 se estimó en US\$  $1.7 \times 10^{12}$ . Los avances actuales en nanotecnología han sido bastante llamativos, según lo evidenciado por las publicaciones y datos sobre patentes [16, 17, 18, 19].

En un esfuerzo por describir y controlar precisamente las tendencias y desarrollos de esta área [20, 21] los códigos de clasificación de patentes relacionadas con nano fueron creados por la Oficina de patentes de Estados Unidos (USPTO), la oficina de patentes Europea (OEP) y la Organización Mundial de la Propiedad Intelectual (OMPI) aunque por supuesto, dicha información no es exhaustiva. Además, todavía no hay una evidencia precisa de los marcos regulatorios específicos, los procedimientos de seguridad ambiental, efectos en la salud y los riesgos de la manipulación de nanomateriales [22], lo cual marca eventos con un futuro incierto.

Con la idea de tener un panorama global de la tendencia de la nanotecnología se consideran los resultados de las bases de datos Derwent

Innovations Index y Espacenet, y los de Alencar et al., Wang and Guan [23, 24] y Dang et al. [25]. Así como las solicitudes de las familias de patentes (TRIAD). El análisis estadístico de la TRIAD tiene la ventaja de mejorar la comparabilidad internacional. Por el contrario, debido a que China está desafiando a los principales países en ciencia y tecnología y que en los mercados se ha convertido en uno de los más importantes del mundo, el análisis debe incluir las familias de patentes TETRAD [26]. Según Glänzel et al., el modelo de la TETRAD comprende las patentes que se refiere a la misma invención en el campo de los países TRIAD y en la oficina estatal de propiedad intelectual de la República Popular de China (SIPO).

En el caso de México, según la Organización Mundial de la Propiedad Intelectual en 2012, el registro de patentes relacionadas con la nanociencia y la nanotecnología se encuentran principalmente en el área de metalurgia, con un registro de 74 patentes, seguida de las patentes que van destinadas a satisfacer diversas necesidades humanas con 40, transporte con 37, electricidad con 13, patentes relacionadas a la física con 6 y patentes en textiles 4.

La Tabla 1 compara las participación de las patentes de acuerdo a los dominios tecnológicos y subdominios en todo el mundo, los casos de la USPTO, TRIAD o TETRAD. Todas las patentes fueron asociadas con al menos un dominio tecnológico y subdominio que muestra evidencia de la interdisciplinariedad de los desarrollos tecnológicos y sectores relacionados. No obstante, hay una clara tendencia hacia los dominios: química - materiales, electrónica - electricidad, instrumentación - procesos industriales - semiconductores, tratamientos de superficie (recubrimientos), componentes eléctricos, química macromolecular, materiales, farmacia - cosméticos y los subdominios análisis - control - medición en los cuatro casos analizados. Por otro lado, pocos desarrollos en dominios del consumo-construcción y máquinas - mecánica - transporte.

A pesar de que la participación puede ser ligeramente diferente, ningún dominio tecnológico o subdominio superponen otras posiciones con el cambio de perspectiva. Teniendo en cuenta la participación de patentes a nivel mundial, el subdominio semiconductores concentra el número más alto (16.8%) seguido de cerca por los materiales (16.5%). Los subdominios relevantes fueron, los componentes eléctricos (14.2%), los recubrimientos (13.5%) y la química macromolecular (13.0%). En el caso de las patentes registradas en USPTO, además de los semiconductores (24.0%), tratamientos de superficie (21.7%) y componentes

eléctricos (16.7%), otros dos subdominios se destacaron como importantes contextos tecnológicos, análisis - control - medición (15.8%) y de farmacia - cosméticos (13.7%). Concerniente a las participaciones en TRIAD y TETRAD, hay una similitud de los principales subdominio tecnológico. La tecnología para el tratamiento de superficies en TRIAD y TETRAD (25.1 y 26.6%, respectivamente) presentó el subdominio más importante, seguido de la química macromolecular (22.4 y 25.1%) y semiconductores (22.2 y 22.7%). Materiales apareció, respectivamente, en quinto (20.2%) y cuarto (22.2%), mientras que el dueto farmacia - cosméticos destacó en TRIAD (22.0%) y los componentes eléctricos (21.3%) de TETRAD. Además, es importante aclarar que la suma de fracciones porcentuales en cualquier situación puede ser de más de 100% porque una patente puede contener varios códigos diferentes y pertenecer a un dominio o subdominio tecnológico diferente.

Tecnología	Subdominio	Participación			
		Mundial	USPTO	TRIAD	TETRAD
Electrónica - electricidad		31	40.5	37.4	39
	componentes eléctricos	14.2	16.7	19.6	21.3
	audiovisual	2.11	3.29	3.22	3.47
	telecomunicaciones	0.99	1.57	1.39	1.38
	procesamiento de datos	2.07	3.77	3.44	3.53
	semiconductores	16.8	24	22.2	22.7
Instrumentación		24.6	32.3	37.7	32.1
	ópticos	8.28	11.1	12.3	11.9
	análisis-medida-control	11.6	15.8	18.8	14.4
	ingeniería médica	5.35	6.82	9.57	7.68
	técnicas nucleares	1.03	1.83	2.17	1.82
Química - materiales		44	46.1	60.7	63.9
	química orgánica	3.98	6.81	11.8	11
	química macromolecular	13	13.3	22.4	25.1
	química básica	8.3	9.93	17	18.6
	tratamiento de superficie	13.5	21.7	25.1	26.6
	materiales	16.5	13.4	20.2	22.2
Farmacia - biotecnología		15.8	21.7	30.8	26.7
	biotecnología	7.04	12	15.6	12.4
	farmacia - cosméticos	10.2	13.7	22	19.8
	agroalimentaria	1.12	0.9	1.62	1.73
Procesos industriales		24.1	25.1	35.5	38
	procesos técnicos	12.7	13.4	19.1	19.9
	mantenimiento	1.73	2.38	3.82	3.97
	procesamiento de materiales	9.89	11.6	17.6	19.8
	contaminación y medio ambiente	2.33	1.59	1.82	2.14
	equipo para alimentos	0.52	0.45	0.61	0.53
Máquinas - mecánicos - transportes		4.59	5.1	6.32	6.96
	máquinas y herramientas	1.54	2.03	2.48	2.83
	motores - bombas - turbinas	0.56	0.66	0.8	0.66
	procesos térmicos	1	0.87	0.93	1.12
	componentes mecánicos	0.94	0.97	1.45	1.57
	transporte	0.64	0.73	1.25	1.36
	armas espaciales	0.23	0.34	0.16	0.15
Construcción - consumo		3.25	2.9	2.81	3.14
	consumo doméstico	2.36	2.15	2.24	2.43
	construcción	0.93	0.81	0.63	0.79

**Tabla 1.** Patentes de acuerdo con los dominios y subdominios tecnológicos.

Fuente: Dewent Innovations Index.

La participación en patentes de los países en las cuatro situaciones consideradas se puede evaluar de acuerdo con los principales subdominios tecnológicos que exploran, como se muestra en la Tabla 2. En ella se observa que los países o regiones se centran en diferentes subdominios de acuerdo con el punto de vista considerado, aunque los subdominios de Corea y China tienden a estar cerca. El subdominio de semiconductores fue explorado extensivamente por los EE.UU., Japón y Corea, mientras que los componentes eléctricos era el principal objetivo de Corea y Japón.

Mundial		Oficina de Patentes USA (USPTO)		TRIAD		TETRAD	
Dominio y País	Participación (%)	Subdominio	Participación (%)	Subdominio	Participación (%)	Subdominio	Participación (%)
<b>EEUU</b>							
Semiconductores	20.3	Semiconductores	21.1	Farmacia-cosméticos	25.1	Tratamiento superficial	24.6
Tratamiento superficial	19.1	Tratamiento superficial	20.1	Tratamiento superficial	23.2	Química macromolecular	23.4
Análisis-medida-control	16.7	Análisis-medida-control	16.6	Semiconductores	21.6	Semiconductores	23.3
<b>Unión Europea</b>							
Química macromolecular	17.9	Tratamiento superficial	24.7	Tratamiento superficial	26	Química macromolecular	29.3
Recubrimientos	17.2	Química macromolecular	21.7	Farmacia-cosméticos	25.5	Tratamiento superficial	28
Procesos Técnicos	17.2	Farmacia-cosméticos	21.3	Química macromolecular	25.3	Materiales	23
<b>Japón</b>							
Semiconductores	22.8	Semiconductores	35	Tratamiento superficial	28.5	Materiales	30.8
Materiales	22.8	Componentes eléctricos	25.5	Materiales	27.9	Tratamiento superficial	29.5
Componentes eléctrico	21.5	Tratamiento superficial	24.9	Semiconductores	26.6	Componentes eléctricos	29.3
<b>Korea</b>							
Semiconductores	23.9	Semiconductores	41.4	Componentes eléctricos	38.1	Componentes eléctricos	39.7
Componentes eléctrica	16.7	Componentes eléctricos	31.6	Semiconductores	31.5	Semiconductores	30.6
Materiales	11.1	Tratamiento superficial	22.7	Tratamiento superficial	29	Tratamiento superficial	28.6
<b>China</b>							
Materiales	21.8	Componentes eléctricos	31.6	Procesos Técnicos	33.9	Procesos Técnicos	33.9
Procesos Técnicos	14.4	Materiales	28.6	Materiales	29.8	Materiales	30.4
Química macromolecular	13.9	Tratamiento superficial	26	Tratamiento superficial	24	Tratamiento superficial	23.5

**Tabla 2.** Patentes de los dominios y subdominios más relevantes por país o región económica.

Fuente: Dewent Innovations Index.

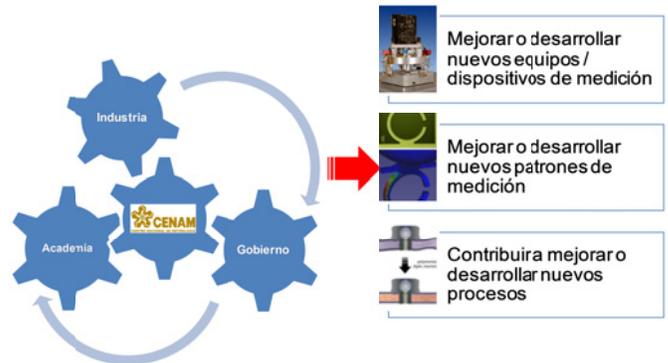
**4. PROGRAMA DE METROLOGÍA DEL CENAM**

La pertinencia de una infraestructura sólida de metrología, normalización y evaluación de la conformidad, en México, como soporte para las nanociencias y las nanotecnologías se ha hecho patente en diversos foros nacionales e internacionales [27, 28] con base al acelerado avance que ha tenido esta disciplina a nivel mundial. Dada la importancia de dar un soporte metrológico, patrones y métodos de medición válidos para las nanotecnologías en México, el CENAM inició un Programa de Metrología para las Nanotecnologías que incluye líneas de trabajo que se muestran en la figura 1.



**Figura 1.** Líneas de trabajo del Programa de Metrología para las Nanotecnologías.

El esquema de trabajo de este Programa considera una colaboración triple hélice que involucra a la industria, las instituciones académicas y las dependencias de gobierno enfocada en el desarrollo de patrones, dispositivos y métodos de medición (figura 2).



**Figura 2.** Enfoque de triple hélice del Programa de Metrología para las Nanotecnologías.

**5. CONCLUSIONES**

Las nanotecnologías constituyen una de las tecnologías emergentes más promisorias, junto con la biotecnología. Aprovechan la región del estado de agregación de la materia en la cual se conjuntan un número tan grande de átomos y moléculas que las características grupales prevalecen sobre las

características individuales de los mismos, pero suficientemente pequeño para mantenerse lejos del ámbito macroscópico, caracterizado con el Número de Avogadro,  $\sim 10^{23}$  partículas/mol, para que las propiedades que presenten sean distintas (y novedosas) a las que presenta la misma sustancia a granel.

La multiplicación por 100 del valor económico de las nanotecnologías en una década es indicativa de sus consecuencias. En paralelo, son indispensables el estudio y el control de los efectos de los nanoproducidos en la salud y el ambiente en las distintas etapas del ciclo de vida de los nanomateriales.

Ambas vertientes de las nanotecnologías, el desarrollo de productos con propiedades novedosas y la protección de la salud y el ambiente, requieren del acuerdo internacional y de la respectiva toma de decisiones en el país. No hacerlo conlleva por un lado un nuevo rezago para la competitividad del país por un lado, y el deterioro de la salud humana y el ambiente, ambos en detrimento de la sociedad.

México cuenta con instituciones académicas y de investigación y desarrollo con altas calificaciones reconocidas en el ámbito internacional y con una industria que recién está incursionando en el tema. Sin embargo, todavía está en proceso la elaboración de proyectos nacionales que conjunten, complementen y amplifiquen las capacidades de las instituciones individuales, en vinculación con la industria nacional, y apoyada en una infraestructura de normalización, evaluación de la conformidad y metrología coordinada por el estado, que también está dando sus primeros pasos.

Tomando como referencia la producción de patentes, los sectores con tendencia al mayor avance son química – materiales y electrónica – electricidad, dominando regionalmente los semiconductores en EE.UU., Japón y Corea, y los materiales y la química macromolecular en la Unión Europea y China, pero todos manteniendo prioritariamente el enfoque en análisis – control – medición. En comparación, poco menos de la mitad de las patentes generadas por México tienen su aplicación en la metalurgia.

El Programa de Metrología para las Nanotecnologías del CENAM está orientado a contribuir con la componente metrológica de dicha infraestructura, estableciendo métodos y patrones de medida para los diferentes usuarios, desde la metrología primaria, los laboratorios de calibración y ensayos y la industria. La necesidad de una iniciativa de esta naturaleza ha quedado manifiesta en diversos foros; su éxito depende del compromiso del estado para aprovechar los beneficios de las nanotecnologías a plenitud de una manera

sustentable que proteja el ambiente y la salud de la sociedad mexicana.

## 6. REFERENCIAS

- [1] *Consumer Products Inventory, The project on emerging nanotechnologies*, <http://www.nanotechproject.org/cpi/>
- [2] Nano-Convergence 2020 Program, Nano-Convergence Foundation, Korea Science and Technology Center, 2012.
- [3] *Diagnóstico y Prospectiva de la Nanotecnología en México*, Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S. C., México, 2008.
- [4] Nano Statistics. Consultada en <http://statnano.com/>, junio de 2014.
- [5] Foladori, G., Invernizzi, N., and Záyago, E., Coordinadores. *Perspectivas sobre el Desarrollo de las Nanotecnologías en América Latina*, Universidad Autónoma de Zacatecas, Red Latinoamericana de Nanotecnología y Sociedad. México, 2012.
- [6] *Occupational Exposure to Titanium Dioxide*, NIOSH Current Intelligence Bulletin 63, April 2011.
- [7] ISO/TR 12885 *Nanotechnologies – health and safety practices in occupational settings relevant to nanotechnologies*. (2008)
- [8] ISO/TS 12901-1 *Nanotechnologies – Occupational risk management applied to engineered nanomaterials – Part 1: Principles and approaches*. (2012).
- [9] *Lineamientos para Regulaciones sobre Nanotecnologías para Impulsar la Competitividad y Proteger el Medio Ambiente, la Salud y la Seguridad de los Consumidores*. Disponible en [http://www.economia.gob.mx/files/comunidad\\_negocios/competitividad/lineamientos\\_regulaciones\\_nanotecnologias\\_26111\\_2.pdf](http://www.economia.gob.mx/files/comunidad_negocios/competitividad/lineamientos_regulaciones_nanotecnologias_26111_2.pdf)
- [10] WPMN-OCDE ENV/JM/MONO(2008)13/REV JT03248749, OECD, Paris, France, 2008
- [11] Linsinger T. P. J., Roebben G., Solans C., Ramsch R. Trends in Analytical Chemistry, Vol. 30, No. 1, 2011.
- [12] Linsinger T., Roebben G., Gilliland D., Calzolari L., Rossi F., Gibson N., Klein C. *Requirements on measurements for the implementation of the European Commission definition of the term*

- "nanomaterial". JRC Reference Report, 2012.
- [13] Milanez D.H., et-al (2014). *Patents in nanotechnology: an analysis using macro-indicators and forecasting curves*. Scientometrics, February 2014.
- [14] Roco, M. C. (2005). *International perspective on government nanotechnology funding in 2005*. Journal of Nanoparticle Research, 7(6), 707–712.
- [15] Observatorynano. (2012). *Public funding of nanotechnologies*. Consultada en enero 28, 2013, en [http://www.observatorynano.eu/project/filesystem/files/PublicFundingofNanotechnologies\\_March2012.pdf](http://www.observatorynano.eu/project/filesystem/files/PublicFundingofNanotechnologies_March2012.pdf).
- [16] Munari, F., & Toschi, L. (2013). *Running ahead in the nanotechnology gold rush. Strategic patenting in emerging technologies*. Technological Forecasting and Social Change, doi:10.1016/j.techfore.2013.07.
- [17] Arora, S. K., Porter, A. L., Youtie, J., & Shapira, P. (2013). *Capturing new developments in an emerging technology: An update search strategy for identifying nanotechnology research outputs*. Scientometrics, 95, 351–370.
- [18] Wang, G., & Guan, J. (2012). *Value chain of nanotechnology: A comparative study of some major players*. Journal of Nanoparticle Research, doi:10.1007/s11051-011-0702-7.
- [19] Dang, Y., Zhang, Y., Fan, L., Chen, H., & Roco, M. C. (2010). *Trends in worldwide nanotechnology patent applications: 1991 to 2008*. Journal of Nanoparticle Research, 12(3), 687–706.
- [20] Porter, A. L., Youtie, J., Shapira, P., & Schoeneck, D. J. (2008). *Refining search terms for nanotechnology*. Journal of Nanoparticle Research, 10(5), 715–728.
- [21] Scheu, M., Veefkind, V., Verbandt, Y., Galan, E. M., Absalom, R., & Förster, W. (2006). *Mapping nanotechnology patents: The EPO approach*. World Patent Information, 28(3), 204–211.
- [22] Pearce, J. M. (2012). *Make nanotechnology research open-source*. Nature, 491, 519–520.
- [23] Salerno, M., Landoni, P., & Verganti, R. (2008). *Designing foresight studies for nanoscience and nanotechnology (NST) future developments*. Technological Forecasting and Social Change, 75(8), 1202–1223.
- [24] Alencar, M. S. M., Porter, A. L., & Antunes, A. M. S. (2007). *Nanopatenting patterns in relation to product life cycle*. Technological Forecasting and Social Change, 74(9), 1661–1680.
- [25] Dang, Y., Zhang, Y., Fan, L., Chen, H., & Roco, M. C. (2010). *Trends in worldwide nanotechnology patent applications: 1991 to 2008*. Journal of Nanoparticle Research, 12(3), 687–706.
- [26] Glänzel, W., Debackere, K., & Meyer, M. (2007). *"Triad" or "Tetrad"? On global changes in a dynamic world*. SSRN Electronic Journal, doi:10.2139/ssrn.1101439.
- [27] *Análisis Situacional de las de las nanociencias y la nanotecnología en México*, Axis, CONACYT, Red de Nanociencias y Nanotecnología, Mayo 2013.
- [28] *Progress Report to Leaders, United States – Mexico Regulatory Cooperation Council, June 2013*. Lineamientos para Regulaciones sobre Nanotecnologías para Impulsar la Competitividad y Proteger al Medio Ambiente, la Salud y la Seguridad de los Consumidores, Noviembre 2012, Secretaría de Economía.

# MEDICIÓN DE VITAMINAS A (TRANS-RETINOL) Y E ( $\alpha$ -TOCOFEROL, $\delta$ -TOCOFEROL Y $\gamma$ -TOCOFEROL) EN EL CANDIDATO A MATERIAL DE REFERENCIA DE LECHE ENTERA EN POLVO

Noemí Hinojoza H.<sup>1</sup>, Laura Regalado C.<sup>2</sup>, Francisco Villaseñor O.<sup>1</sup>, Mariana Arce O.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Instituto Tecnológico de Celaya, Departamento de Ingeniería Bioquímica. Av. Tecnológico y A. García Cubas S/N A.P 57. C.P 38010. Celaya, Gto, México. <sup>2</sup> Centro Nacional de Metrología (CENAM), Dirección de Análisis Orgánico, km 4,5 Carretera a Los Cués, C.P 76246, El Marqués, Querétaro, México.

[bioquimica\\_18@hotmail.com](mailto:bioquimica_18@hotmail.com)

**Resumen:** El desarrollo de materiales de referencia de matriz compleja, es importante para el aseguramiento de la calidad de las mediciones. Existen pocos materiales de referencia certificados en el contenido de vitaminas A y E, debido a la complejidad en la realización de las mediciones. A nivel nacional existen métodos establecidos en normas mexicanas para su cuantificación, sin embargo, se requiere de MRC en matrices de alimentos que sirvan como herramienta para el establecimiento de las metodologías y la validación de métodos. En el presente trabajo se realizó la cuantificación de vitaminas A y E, mediante el uso de curva de calibración con estándar interno, para el estudio de homogeneidad del candidato a material de referencia de leche entera en polvo, se empleó la técnica de cromatografía de líquidos de alta resolución (CLAR) con detectores de arreglo de diodos y fluorescencia y la evaluación de los resultados se realizó empleando un análisis de varianza (ANOVA).

## 1. INTRODUCCIÓN

Los Materiales de Referencia Certificados (MRC) son los patrones primarios en las mediciones químicas, estos sirven para evaluar la calidad de las mediciones que realizan los laboratorios que se dedican a las mediciones [1]. Dentro de los MRC de matriz compleja que requieren los laboratorios para cumplir con normas nacionales e internacionales se encuentra la leche entera en polvo, la cual es importante desde el punto de vista económico y por su contenido nutrimental actualmente esta se ha certificado en parámetros bromatológicos, sin embargo, es necesario que su contenido de vitaminas se certifique, de manera que sirva como una herramienta para los laboratorios que miden este tipo de compuestos [2]. Las vitaminas son esenciales para el ser humano pues juegan diferentes funciones específicas y vitales en el metabolismo. Estas se pueden clasificar de acuerdo con su solubilidad en vitaminas solubles en grasa que son representadas por: las vitaminas A, D, E y K y vitaminas solubles en agua que comprenden: la vitamina C y las vitaminas del grupo B.

Existen diferentes métodos para la separación, identificación y cuantificación de las vitaminas, los cuales incluyen: métodos microbiológicos, espectrofotométricos, fluorométricos, quimioluminiscencia, electroforesis capilar, cromatografía de líquidos de alta resolución (CLAR) entre otros, algunos de los cuales son diferentes

para cada una de las vitaminas en forma independiente, lo que hace necesaria la preparación diversa de la muestra de análisis, incrementando el costo y riesgo de deterioro de las vitaminas durante la determinación. El método más común para la determinación de vitaminas es cromatografía líquida de alta resolución, por ser una técnica analítica de gran precisión y exactitud, lo que representa una alternativa para resolver los problemas de medición de vitaminas en alimentos [3-5].

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

El candidato a material de referencia consiste en un lote de leche entera en polvo en presentación de bolsas de 130 g y fue proporcionado por la compañía LICONSA S. A de C.V de la planta ubicada en Querétaro. Para la medición de vitaminas A y E en el candidato a material de referencia de leche entera en polvo se seleccionaron las muestras por medio de un muestreo aleatorio. Se analizaron 10 muestras con tres replicas cada una. Para evaluar la homogeneidad del material se realizó un análisis de varianza (ANOVA) para cada mensurando.

La medición de las vitaminas se realizó empleando un sistema de CLAR integrado por un módulo de separación Waters Alliance 2695, con detector de arreglo de diodos Waters 2996 y detector de fluorescencia Waters 2475, la columna utilizada fue

una C18 de 1.6 x 250 mm marca Bakerbond, empleando como fase móvil acetonitrilo, acetato de amonio en metanol y acetato de etilo en modo gradiente a un flujo de 1 mL/min.

Las longitudes de onda de emisión y excitación empleadas para el detector de fluorescencia fueron 295 nm y 335 nm, respectivamente.

El análisis de las vitaminas A (trans-retinol) y E (α-tocoferol, δ-tocoferol y γ-tocoferol) se realizó tomando como base lo publicado por Sharpless y col., en 1998 [6] ajustando las condiciones de trabajo para la matriz de leche en polvo.

La preparación de todas las disoluciones se realizó gravimétricamente, se trabajó con la menor cantidad de luz posible para evitar la degradación de las vitaminas, debido a que son fotosensibles; la cuantificación se llevó a cabo por medio de una curva de calibración, empleando antraceno como estándar interno y el SMR-1849 Infant/adult formula del NIST como control.

**2.1 Determinación de la concentración de los estándares de calibración de vitaminas.**

Debido a la inestabilidad de los estándares de las vitaminas A y E es necesario conocer su concentración en el momento de ser utilizados para la elaboración de las curvas de calibración, para ello se utilizó un espectrofotómetro, el cual por medio de la ley de Lambert-Beer [7] y conociendo los coeficientes de absortividad molar de cada vitamina, permite determinar la concentración de cada estándar de vitamina, empleando la ecuación 1.

$$A = \epsilon bc \tag{1}$$

Donde:

- A= Absorbancia
- ε= Coeficiente de absortividad molar (dL/g·cm)
- b= longitud del paso óptico
- c= concentración de la disolución

Para ello se prepararon disoluciones del trans-retinol y los tocoferoles (alfa, delta y gama) en etanol, leyendo a longitudes de onda de 325, 292, 297 y 298 nm respectivamente, empleando un espectrofotómetro Perkin Elmer UV/VIS/NIR Lambda 19, con celda de cuarzo de 1 cm de longitud para determinar la absorbancia de las disoluciones estándar; el equipo se verifico con una disolución de óxido de holmio usando etanol como blanco. Una vez conocidas las concentraciones

(Tabla 1) se prepararon las curvas de calibración para cada vitamina.

**Tabla 1. Concentraciones de los estándares de calibración de las vitaminas.**

Vitamina	Concentración µg/g
t-retinol	60.2975
α-tocoferol	199.5561
δ-tocoferol	187.1172
γ-tocoferol	145.1289

Las curvas de calibración se prepararon gravimétricamente de manera individual para cada vitamina utilizando etanol como disolvente y empleando antraceno como estándar interno. Se inyectaron 20 µL de cada punto por triplicado en el sistema de CLAR. En la tabla 2 se presentan las concentraciones empleadas para cada uno de los puntos de la curva de calibración.

**Tabla 2. Concentraciones de las curvas de calibración**

Vitamina	Concentración µg/g	Concentración Estándar interno µg/g
trans-retinol		
1	0.7805	2.1317
2	2.4444	7.9677
3	5.9261	13.9363
α-tocoferol		
1	3.2881	1.1777
2	21.5998	4.7124
3	33.5747	7.2411
δ-tocoferol		
1	2.0215	1.1933
2	5.4474	3.0620
3	7.9443	4.5562
γ-tocoferol		
1	0.4471	0.2873
2	2.5100	1.4386
3	4.2020	2.4439

Para el tratamiento de la muestra y del control se realizó una extracción seguida de un proceso de saponificación.

## 2.2 Método de extracción.

Tanto las muestras del material de leche como el control fueron sometidas al mismo tratamiento; para la extracción se tomaron 8 g de leche entera en polvo, junto con 1 g de carbonato de calcio y 164  $\mu\text{L}$  de antraceno (estándar interno), a la mezcla se le agregaron 100 mL de una disolución tetrahidrofurano:metanol (50:50), para homogeneizar el extracto se utilizó un homogeneizador de tejidos, el extracto se filtró al vacío, al filtrado se le agregaron 50 mL de NaCl (10 %) y se realizó la extracción con 80 mL de una mezcla de éter etílico:éter de petróleo (50:50), se lavó con agua para separar las fases y la fase orgánica se evaporó bajo corriente de nitrógeno, una vez evaporada se agregaron 3 mL de etanol para reconstituir el extracto.

## 2.3 Método de saponificación.

Del extracto obtenido en el proceso de extracción se tomaron 3 mL y se le agregó 1 mL de una disolución de pyrogallol (8 % en metanol), junto con 0.3 mL de KOH al 40 % más 1.8 mL de metanol, la mezcla se dejó reposar por 30 minutos a temperatura ambiente y posteriormente se añadió 0.1 g de ácido ascórbico, el extracto se colocó en un baño de ultrasonido por 2 minutos, en seguida se extrajo con 25-35 mL de la mezcla éter etílico:éter de petróleo (50:50) agregando agua para separar las fases, la fase orgánica se evaporó bajo corriente de nitrógeno, el extracto final se reconstituyó con 1 mL de etanol, este fue filtrado empleando membranas con tamaño de poro de 0.22  $\mu\text{m}$  e inyectado en el sistema de CLAR.

Debido a que el método ya estaba establecido en el CENAM para otras matrices, la validación del método se realizó de manera parcial, evaluando linealidad, precisión, exactitud, intervalo de trabajo y porcentaje de recuperación.

Se empleó el criterio establecido en la guía ISO Guide 35 [8] para determinar la homogeneidad del candidato a MRC de leche entera en polvo y a los resultados obtenidos se les realizó la estimación de incertidumbre asociada para cada mensurando [9].

## 3. RESULTADOS

En la tabla 3 se presenta la comparación del valor medido para el trans-retinol y el  $\alpha$ -tocoferol con respecto al valor de referencia certificado reportado en el certificado del material SRM-1849 empleado

como control, lo que permitió evaluar el proceso de medición.

**Tabla 3.** Resultados del SRM-1849 medido.

Mensurando	Valor certificado ( $\mu\text{g/g}$ )	U (k=2) ( $\mu\text{g/g}$ )	Valor medido ( $\mu\text{g/g}$ )	Desv Est. ( $\mu\text{g/g}$ )
trans-retinol	7.68	0.23	7.77	0.10
$\alpha$ -tocoferol	177	47	167.14	43.8

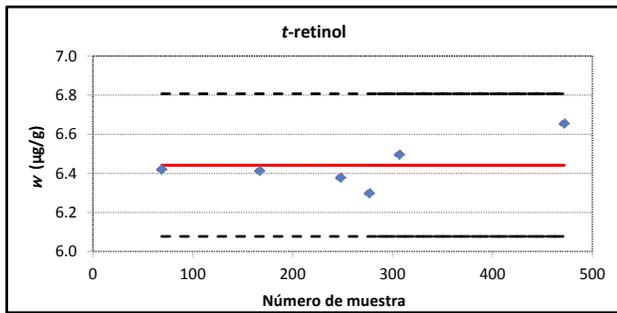
En las tablas 4, 6, 8 y 10 se presentan los resultados de fracción de masa obtenidos para el trans-retinol,  $\alpha$ -tocoferol,  $\delta$ -tocoferol y  $\gamma$ -tocoferol, respectivamente para el lote de leche entera en polvo. En las tablas 5, 7, 9 y 11 se presenta el resultado del ANOVA realizado para cada mensurando.

En las figuras 1, 2, 3 y 4 se presenta la representación gráfica de los resultados obtenidos con su incertidumbre asociada para cada vitamina, donde la línea central representa el valor de referencia y las líneas punteadas su incertidumbre.

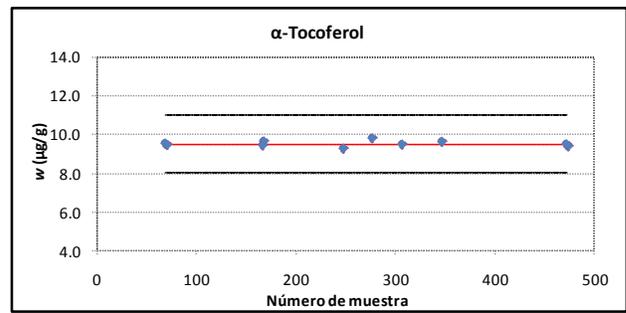
**Tabla 4.** trans-retinol medido en el candidato a material de referencia de leche entera en polvo

No. Muestra	R1 $\mu\text{g/g}$	R2 $\mu\text{g/g}$	R3 $\mu\text{g/g}$	Promedio
69	6.283	6.462	6.256	6.419
167	6.321	6.654	6.679	6.412
248	6.091	6.434	6.142	6.377
307	6.133	6.258	6.616	6.495
472	6.765	6.534	6.661	6.653
277	6.146	6.289	6.457	6.297
			Promedio ( $\mu\text{g/g}$ )	6.442
			Desv. Est. ( $\mu\text{g/g}$ )	0.12

R1, R2, R3= Número de réplicas por muestra.



**Figura 1.** Fracción de masa del trans-retinol en el candidato a material de referencia de leche entera en polvo.



**Figura 2.** Fracción de masa del α-tocoferol en el candidato a material de referencia de leche entera en polvo.

**Tabla 5.** Análisis de varianza para el trans-retinol en el candidato a material de referencia de leche entera en polvo.

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	0.5145	5	0.1029	2.77	0.0689	3.11
Dentro de lo:	0.4460	12	0.0372			
Total	0.9606	17				

**Tabla 7** Análisis de varianza para el α-tocoferol en el candidato a material de referencia de leche entera en polvo.

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F calculada	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	0.6094	9	0.0677	1.41	0.25	2.39
Dentro de los grupos	0.9587	20	0.0479			
Total	1.5681	29				

**Tabla 6.** α-tocoferol medido en el candidato a material de referencia de leche entera en polvo.

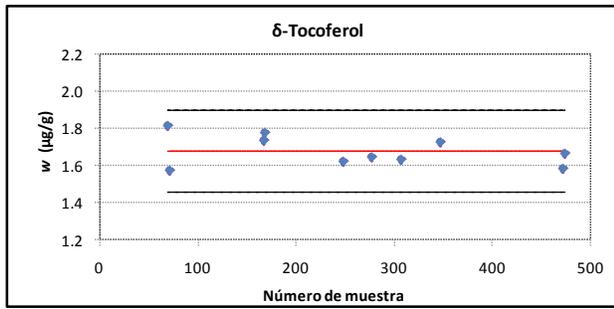
No. Muestra	R1 µg/g	R2 µg/g	R3 µg/g	Promedio
71	9.723	9.271	9.382	9.459
168	9.771	9.754	9.405	9.643
248	9.116	9.135	9.551	9.267
347	9.321	9.786	9.766	9.625
474	9.584	9.189	9.386	9.386
69	9.288	9.589	9.721	9.532
167	9.516	9.619	9.173	9.436
277	9.962	9.519	9.941	9.807
307	9.289	9.571	9.582	9.481
472	9.634	9.356	9.495	9.495
			Promedio (µg/g)	9.513
			Desv. Est (µg/g)	0.15

R1, R2, R3= Número de réplicas por muestra.

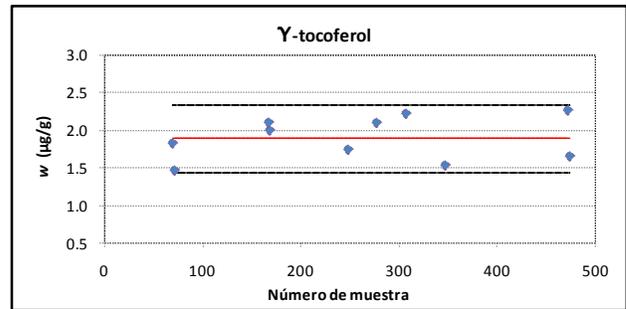
**Tabla 8.** δ-tocoferol medido en el candidato a material de referencia de leche entera en polvo.

No. Muestra	R1 µg/g	R2 µg/g	R3 µg/g	Promedio
71	1.722	1.516	1.484	1.574
168	1.691	1.842	1.797	1.777
248	1.729	1.496	1.642	1.622
347	1.878	1.672	1.629	1.726
474	1.590	1.740	1.665	1.665
69	1.899	1.810	1.735	1.815
167	1.823	1.667	1.716	1.735
277	1.719	1.638	1.581	1.646
307	1.699	1.640	1.558	1.633
472	1.659	1.508	1.584	1.584
			Promedio (µg/g)	1.678
			Desv. Est. (µg/g)	0.08

R1, R2, R3= Número de réplicas por muestra.



**Figura 3.** Fracción de masa del  $\delta$ -tocoferol en el candidato a material de referencia de leche entera en polvo.



**Figura 4.** Fracción de masa del  $\gamma$ -tocoferol en el candidato a material de referencia de leche entera en polvo.

**Tabla 9.** Análisis de varianza para el  $\delta$ -tocoferol en el candidato a material de referencia de leche entera en polvo.

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	0.1803	9	0.0200	2.27	0.061	2.39
Dentro de los grupos	0.1767	20	0.0088			
Total	0.3570	29				

**Tabla 11.** Análisis de varianza para el  $\gamma$ -tocoferol en el candidato a material de referencia de leche entera en polvo.

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	0.2519	9	0.0280	1.67	0.1613	2.39
Dentro de los grupos	0.3343	20	0.0167			
Total	0.5862	29				

**Tabla 10.**  $\gamma$ -tocoferol medido en el candidato a material de referencia de leche entera en polvo.

No. Muestra	R1 $\mu\text{g/g}$	R2 $\mu\text{g/g}$	R3 $\mu\text{g/g}$	Promedio
71	2.104	2.297	2.370	2.257
168	2.076	2.180	2.122	2.126
248	2.305	2.284	2.173	2.254
347	2.342	2.488	2.297	2.375
474	2.163	2.364	2.263	2.263
69	2.030	2.101	2.015	2.049
167	2.027	2.358	2.011	2.132
277	2.031	2.250	2.073	2.118
307	2.017	2.175	2.454	2.215
472	2.126	2.391	2.259	2.259
		Promedio ( $\mu\text{g/g}$ )		2.205
		Desv. Est. ( $\mu\text{g/g}$ )		0.10

R1, R2, R3= Número de réplicas por muestra.

En la tabla 12 se presenta un resumen de los valores de fracción de masa obtenidos para cada una de las vitaminas medidas por la técnica de CLAR.

**Tabla 12.** Fracción de masa de las vitaminas medidas en el candidato a MR de leche entera en polvo.

Mensurando	$w$ medida ( $\mu\text{g/g}$ )	$U$ ( $k=2$ ) ( $\mu\text{g/g}$ )	$U$ relativa (%)
trans-retinol	6.44	0.36	5.7
$\alpha$ -tocoferol	9.51	1.49	15.6
$\delta$ -tocoferol	1.68	0.22	13.0
$\gamma$ -tocoferol	2.20	0.22	10.2

#### 4. DISCUSIÓN

Con base en los resultados obtenidos del ANOVA realizado para la fracción de masa del t-retinol,  $\alpha$ -tocoferol,  $\delta$ -tocoferol y  $\gamma$ -tocoferol se puede observar que el candidato a material de referencia de leche entera en polvo es homogéneo para la fracción de masa de todas las vitaminas, debido a que la F calculada es menor que la F crítica.

Debido a la complejidad de la matriz, del método de extracción y de los mensurandos, los niveles de

incertidumbre obtenidos para las diferentes formas de la vitamina E son considerablemente elevados (de 10 a 15 % de incertidumbre relativa, en comparación con la incertidumbre obtenida para el trans-retinol ( $U_{relativa}$  de 6 %), sin embargo, son útiles para su propósito. Es necesario realizar mediciones complementarias empleando otro método con principio de medición diferente para poder combinar los resultados y asignar el valor de referencia certificado para cada una de las vitaminas en el candidato a material de referencia de leche entera en polvo.

## 5. CONCLUSIONES

El método de cromatografía de líquidos de alta resolución (CLAR) empleado permitió conocer la fracción de masa de las vitaminas A (trans-retinol) y E ( $\alpha$ -tocoferol,  $\delta$ -tocoferol y  $\gamma$ -tocoferol), así como su nivel de incertidumbre en el candidato a material de referencia de leche entera en polvo.

## AGRADECIMIENTOS

A la compañía LICONSA S.A de C.V. por proporcionar el material de leche entera en polvo. Al Centro Nacional de Metrología, por las facilidades para la realización del presente trabajo.

## REFERENCIAS

- [1] **VOCABULARIO INTERNACIONAL DE METROLOGÍA. CONCEPTOS FUNDAMENTALES Y GENERALES, Y TÉRMINOS ASOCIADOS (VIM).** 2012.
- [2] **NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-155-SCFI-2012. LECHE-DENOMINACIONES, ESPECIFICACIONES FÍSICOQUÍMICAS, INFORMACIÓN COMERCIAL Y MÉTODOS DE PRUEBA.**
- [3] Skoog D. A., Holler J. y Crouch S. R. **CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA EN EL LIBRO: PRINCIPIO DE ANÁLISIS INSTRUMENTAL.** Cengage Learning. México. pag. 17, 283, 816-817. 2008.
- [4] Plozza Tim, Trenerry Craige V., Caridi Domenico. **THE SIMULTANEOUS DETERMINATION OF VITAMINS A, E AND B-CAROTENE IN BOVINE MILK BY HIGH PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHY-ION TRAP MASS SPECTROMETRY (HPLC-MS).** Elsevier. Food Chemistry 134 .pag. 559-563. 2012.
- [5] V., Villanueva M. J., Tenorio M. D. **SIMULTANEOUS DETERMINATION OF TOCOPHEROLS, RETINOL, ESTER DERIVATIVES AND B-CAROTENE IN MILK- AND SOY-JUICE BASED BEVERAGES BY HPLC WITH DIODE-ARRAY DETECTION.** Elsevier. LWT - Food Science and Technology 58. pag. 557- 562. 2014.
- [6] Sharpless K., Arce O. M., Brown T. J., Gill M. L. **VALUE ASSIGNMENT OF RETINOL, RETINYL PALMITATE, TOCOPHEROL, AND CAROTENOID CONCENTRATIONS IN STANDARD REFERENCE MATERIAL 2383 (BABY FOOD COMPOSITE).** Journal of AOAC International Vol. 82, No. 2. pag. 288-296. 1999.
- [7] A.S Douglas, F. H. James and A. N. Timothy. **PRINCIPLES OF INSTRUMENTAL ANALYSIS.** Saunders College Publishing. Fifth Edition. pag., 300 - 302.
- [8] **ISO GUIDE 35. REFERENCE MATERIALS—GENERAL AND STATISTICAL PRINCIPLES FOR CERTIFICATION,** 3rd ed.; International Organization for Standardization (ISO). Geneva, Switzerland. (2006).
- [9] JCGM 100:2008. **EVALUATION OF MEASUREMENT DATA — GUIDE TO THE EXPRESSION OF UNCERTAINTY IN MEASUREMENT,** GUM 1995 with minor corrections.

# AVANCES EN EL ESTABLECIMIENTO DEL PATRÓN NACIONAL DE GANANCIA DE ANTENA

Luis Eduardo Carrión Rivera, Israel García Ruiz  
 Centro Nacional de Metrología. Dirección de Radiofrecuencias.  
 Carretera Los Cués km 4.5, El Marqués, Querétaro.  
 (+52) 442 2 11 05 00 [lcarrion@cenam.mx](mailto:lcarrion@cenam.mx)[igarcia@cenam.mx](mailto:igarcia@cenam.mx)

**Resumen:** En este artículo se describen algunos elementos que han sido considerados en el proceso de desarrollo del patrón nacional de ganancia de antenas, el cual es un patrón calculable materializado con base en 2 conjuntos de antenas de corneta piramidal así como la teoría de antenas y el electromagnetismo. Se describen los métodos de cálculo de la ganancia de antena así como algunos de los principales resultados obtenidos.

## 1. INTRODUCCIÓN

El laboratorio de antenas y campos electromagnéticos del CENAM es responsable de desarrollar y mantener los patrones y sistemas de referencia a partir de los cuales provee la trazabilidad metrológica necesaria en las áreas de antenas y campos electromagnéticos radiados a través de servicios de calibración y medición. El laboratorio actualmente proporciona servicios de calibración de ganancia de antena en el alcance en frecuencia de 1 GHz a 18 GHz empleando el método de las tres antenas con antenas de banda ancha. No obstante que el método de las tres antenas es muy robusto, las antenas de banda ancha no son antenas de referencia calculables por lo que la materialización de un patrón primario para establecer el origen de la trazabilidad nacional, requiere de un patrón calculable con alta exactitud. Los servicios de calibración de antenas son requeridos por una gran cantidad de laboratorios que realizan mediciones de campos electromagnéticos dentro del proceso de evaluación de la conformidad de equipos y sistemas respecto de normas y regulaciones técnicas tanto en el área de compatibilidad electromagnética como el de telecomunicaciones. En este artículo se describen los avances en el establecimiento de este patrón y los métodos utilizados para el cálculo teórico de la ganancia de las antenas patrón.

## 2. DESCRIPCIÓN DE LAS ANTENAS A UTILIZAR EN EL PATRÓN

El Patrón Nacional de Ganancia de Antenas se está desarrollando con base en dos conjuntos de 7 antenas de corneta piramidal (*Standard*

*GainHornAntenna*) con los cuales se cubren las distintas bandas de guía de onda rectangular WR en el alcance en frecuencia de 1 GHz a 18 GHz. La Tabla 1 muestra el resumen de los intervalos de frecuencia cubiertos por cada par de antenas así como sus principales dimensiones físicas. La tabla 2 muestra los datos de calibración dimensional de las antenas que se tienen (Ver figura 4).

Guía de onda	Intervalo de frecuencia [GHz]	Dimensiones de la guía de onda (a' x b') [mm]	Dimensiones de la apertura (a x b)[cm]
WR-650	1.12 a 1.70	165.1 x 82.55	55.7 x 41.3
WR-430	1.70 a 2.60	109.22 x 54.61	36.9 x 27.3
WR-284	2.60 a 3.95	72.14 x 34.04	32.4 x 24.0
WR-187	3.95 a 5.85	47.55 x 22.15	21.6 x 16.0
WR-137	5.85 a 8.20	34.85 x 15.80	28.9 x 21.4
WR-90	8.20 a 12.40	22.86 x 10.16	19.4 x 14.4
WR-62	12.4 a 18.0	15.80 x 7.90	15.2 x 12.5

**Tabla 1.** Características generales de las antenas a utilizar en el patrón.

Las antenas de corneta piramidal tienen la gran ventaja de que su ganancia es calculable a partir de sus dimensiones físicas por lo que son aptas para utilizarse como patrones calculables de ganancia. La exactitud con la que puede determinarse dicha ganancia depende fundamentalmente de dos elementos: 1) la exactitud de su caracterización dimensional y 2) la exactitud del modelado analítico de la ganancia de antena y su solución.

Cada par de antenas del conjunto posee las mismas dimensiones, por lo que la evaluación experimental de la ganancia para compararlo con el valor calculado puede realizarse utilizando ya sea el método de las dos antenas o mediante el método de las tres antenas utilizando una tercera antena que

podría servir como patrón de trabajo en los servicios de calibración. Las dimensiones de todas las antenas han sido caracterizadas en el laboratorio de metrología dimensional del CENAM lo que permite establecer la trazabilidad de la magnitud ganancia de antena, la cual es una magnitud derivada, hacia otros patrones nacionales mantenidos en CENAM.

Guía de onda	Dimensiones ANT2 (a' x b'); (a x b) [mm]	Dimensiones ANT3 (a' x b'); (a x b) [mm]
WR-650	(165.15 x 82.95); (556.28 x 413.36)	(165.44 x 88.89); (557.34 x 413.11)
WR-430	(109.21 x 54.81); (368.46 x 273.77)	(109.68 x 55.29); (368.82 x 273.50)
WR-284	(72.12 x 34.48); (323.42 x 240.00)	(72.18 x 34.46); (323.53 x 239.74)
WR-187	(47.62 x 22.42); (215.92 x 160.04)	(47.83 x 22.61); (215.89 x 159.99)
WR-137	(34.66 x 15.97); (288.42 x 213.71)	(34.75 x 16.02); (288.40 x 213.66)
WR-90	(22.80 x 10.39); (193.10 x 144.08)	(22.86 x 10.18); (193.10 x 144.21)
WR-62	(15.71 x 7.85); (151.86 x 124.45)	(15.66 x 7.96); (151.83 x 124.48)

**Tabla 2.** Resultados de calibración dimensional.

### 3. ANÁLISIS TEÓRICO DE LA GANANCIA DE ANTENA

Las antenas de corneta piramidal rectangular son antenas calculables mediante modelos matemáticos que toman en cuenta sus dimensiones, tanto de la guía de onda de entrada como de la porción piramidal, para calcular la ganancia en potencia. Existen tres principales métodos utilizados en el cálculo de ganancia: el propuesto por Schelkunoff [1], el propuesto por Jull [2] y la solución de onda completa.

#### 3.1. Método de Schelkunoff

Este método se basa en la distribución del campo en una apertura rectangular. Slayton [3] utilizó el cálculo teórico de Schelkunoff en combinación con las curvas de corrección de errores de campo cercano publicada anteriormente por Braun [4]. De acuerdo con este método, la ganancia de una corneta piramidal puede calcularse mediante:

$$g = \frac{8\pi l E^l_H}{ab} [C^2(w) + S^2(w)] \left\{ [C(u) - C(v)]^2 + [C(u) - C(v)]^2 + [S(u) - S(v)]^2 \right\} \quad (1)$$

donde:

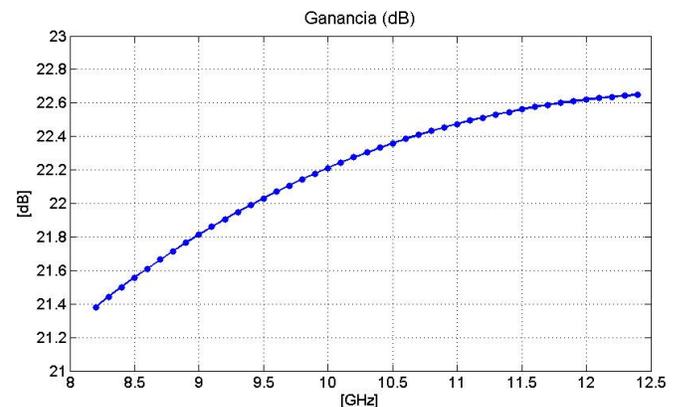
$$C(x) - jS(x) = \int_0^x \exp\left\{-j \frac{\pi}{2} t^2\right\} dt \quad (2)$$

$$u = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \frac{\sqrt{\lambda l_H}}{a} + \frac{a}{\sqrt{\lambda l_H}} \right) \quad (3)$$

$$v = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \frac{\sqrt{\lambda l_H}}{a} - \frac{a}{\sqrt{\lambda l_H}} \right) \quad (4)$$

$$w = \frac{b}{\sqrt{2\lambda l_E}} \quad (5)$$

$\lambda$  es la longitud de onda,  $a$ ,  $b$  y  $l_H$  están definidas en la figura 4;  $C(x)$  y  $S(x)$  son las integrales de Fresnel, definidas por la ecuación (2). La aplicación de las ecuaciones (1 – 2) da como resultado un conjunto de curvas de ganancia similares a la mostrada en la figura 1. Como se puede observar, esta curva describe un comportamiento casi lineal, en el que entre mayor es la frecuencia, mayor es la ganancia. Slayton observó pequeñas oscilaciones en el comportamiento de la curva de ganancia y concluyó que dichas oscilaciones estaban de hecho presentes, y que estas no se debían a errores experimentales durante la medición, sino que podrían deberse a modos superiores en la apertura, así como también a corrientes en la parte exterior de la corneta [3]. La figura 2 muestra los resultados experimentales publicados por Slayton para la antena del mismo intervalo que la figura 1 [3].



**Figura 1.** Ganancia de la antena Marca Scientific Atlanta, Modelo 12-8.2 en el alcance de 8.2 GHz a 12.4 GHz calculado por el método de Schelkunoff.

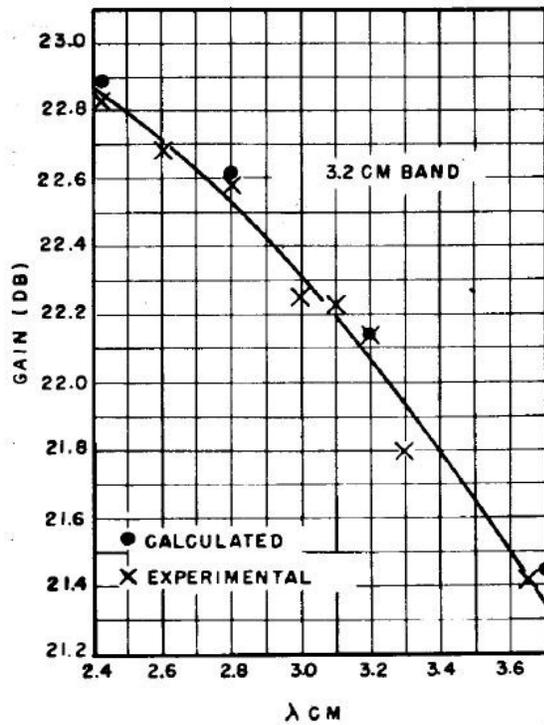


Figura 2. Resultados experimentales publicados por Slayton [3] para el intervalo de 8.2 GHz a 12.4 GHz.

3.2. Método de E. V. Jull

La incertidumbre en la ganancia reportada por Slayton fue de ±0.5 dB para frecuencias menores a 2.6 GHz y de ±0.3 dB para frecuencias superiores a 2.6 GHz [3]. El aporte de Slayton consistió en que por primera vez era posible fabricar patrones de ganancia con la suficiente calidad y la reproducción de una antena con una ganancia bien conocida con una incertidumbre aceptable.

En 1968 Jull describió nuevamente el comportamiento observado por Slayton y concluyó que el campo eléctrico difractado en los bordes de la apertura era la mayor fuente de error en el cálculo de Schelkunoff [5]. A partir de entonces, en sus trabajos posteriores, Jull se enfocó en describir matemáticamente el comportamiento del campo eléctrico incidente en la apertura de la antena para describirlo en términos de integrales de Fresnel y tomar en cuenta el campo difractado, así como el campo reflejado hacia el interior de la corneta y re-

difractado en la apertura. La figura 3 muestra este comportamiento del campo en la apertura de una antena de corneta.

Como se puede observar en la Figura 3, en la apertura se encuentran presentes campos difractados y reflejados. El campo incidente que llega a la apertura directamente sin sufrir perturbación alguna es el campo primario (1). El campo primario que viaja paralelo a las caras piramidales produce un campo difractado al llegar a los bordes de las caras de la corneta. En ese momento, debido a que los haces del campo difractado se dispersan en todas direcciones, algunos viajan nuevamente hacia el interior de la corneta, y algunos de ellos son reflejados hacia afuera nuevamente, como si fueran un segundo campo incidente. Se trata del campo reflejado (3), que al igual que el campo primario incidente, puede provocar los comportamientos anteriormente descritos. El más significativo es el campo re-difractado (4), debido a la intensidad de este campo. Una difracción o reflexión de tercer orden o mayor produce pocas variaciones en el campo total y puede ser despreciable.

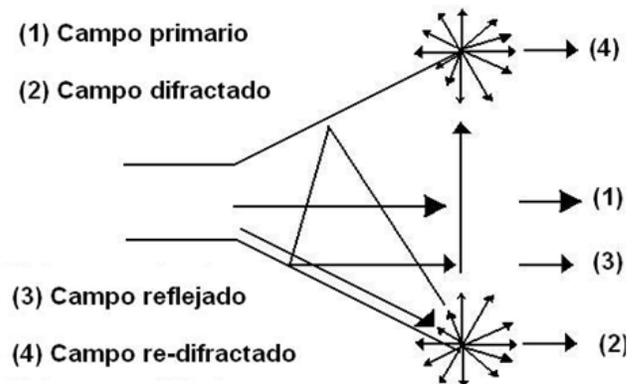


Figura 3. Campos presentes en la apertura de una antena de corneta.

Los campos primario, difractado y reflejado están dados por:

$$E_y^i(x, y) = A_E(x, y) \cos\left(\frac{\pi x}{2a}\right) e^{j\psi_E(x, y)} \tag{6}$$

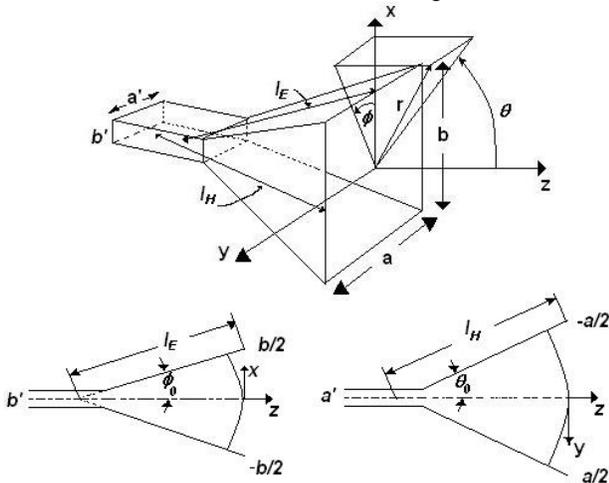
$$E_r^d(r_1, \phi_1) = \begin{cases} -\frac{e^{-j\frac{\pi}{4}}}{\sqrt{\pi}} e^{j\beta r} \left[ 2 \sin(\theta) G(w) + j \sqrt{\frac{2}{\beta r}} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \right], & \theta \geq \pi \quad (7-1) \\ -\frac{e^{-j\frac{\pi}{4}}}{\sqrt{\pi}} e^{j\beta r} \left[ 2 \sin \theta G(w) + j \sqrt{\frac{2}{\beta r}} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \right] + 2 \sin(\theta) e^{j\beta r \cos(\theta)}, & \theta \leq \pi \quad (7-2) \end{cases}$$

$$E_{y1}^{im} = \sum_{n=1}^N v_n \frac{A'_E}{2\sqrt{2\pi\beta r_n^{im}}} \cos\left(\frac{\pi x}{2a}\right) \frac{\cos(\phi_n^{im})}{\cos\left(\frac{1}{2}\phi_n^{im}\right)} e^{j\left(\beta r_n^{im} + \frac{\pi}{4} + \psi'_E\right)} \quad (8)$$

Las definiciones de cada término y una explicación a detalle pueden encontrarse en [6, 7, 8].

Dada la complejidad numérica del análisis expresado en las ecuaciones (6-8), el cual involucra un análisis de intersección de líneas en superficies triangulares, y la integral de la suma de las imágenes producidas por la reflexión, este método es útil para comparar mediciones de campo en la zona de campo cercano, tal como se muestra en [9]. A partir de dichas mediciones se pueden extrapolar diagramas de radiación en 3D y la directividad de la antena, teniendo la posibilidad incluso de calcular teóricamente la ganancia a cualquier distancia arbitraria.

Jull estableció un método riguroso de análisis del campo electromagnético desde la transición de la guía de onda a la corneta hasta la apertura de la corneta[2]. Dicho análisis toma en cuenta los campos incidentes, reflejados y difractados para obtener la ganancia a una frecuencia dada, teniendo como parámetros de entrada las dimensiones de la antena, tal como se muestra en la Figura 4.



**Figura 4.** Geometría de la antena de corneta piramidal.

De acuerdo con el análisis de Jull, la ganancia de una corneta piramidal como la mostrada en la Figura 4 es:

$$G = G_0 R_E R_H \quad (9)$$

donde:

$$G_0 = \frac{32ab}{\pi\lambda^2} \quad (10)$$

$$R_E = \frac{1 + \cos(\phi_0)}{4w^2} \cdot \left| \frac{\exp[-jkl_E \cos(\phi_0)] + 2v(l_E, \pi - \phi_0) + \frac{\pi a'}{a} [v(l_E, \pi - (2m+1)\phi_0) + S + S']}{\dots} \right|^2 \quad (11)$$

$$R_H = \frac{\pi^2}{4} \frac{\{C(u) - C(v)\}^2 + \{S(u) - S(v)\}^2}{(u - v)^2} \quad (12)$$

$$w = \frac{b}{\sqrt{2\lambda l_E \cos(\phi_0/2)}} \quad (13)$$

$$u = +\frac{a}{\sqrt{2\lambda l_H}} + \frac{1}{a} \sqrt{\frac{\lambda l_H}{2}} \quad (14)$$

$$v = -\frac{a}{\sqrt{2\lambda l_H}} + \frac{1}{a} \sqrt{\frac{\lambda l_H}{2}} \quad (15)$$

$$v(r_0, \alpha) = -\frac{\exp[jkr \cos(\alpha) + j\pi/4]}{\sqrt{\pi}} F \left[ \sqrt{2kr \left| \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right) \right|} \right] \quad (16)$$

$$S = \sum_{n=0}^m v[l, (\pi/2) - (n+1)\phi_0] \{v(d_n, (\pi/2) + n\phi_0) + v(d_n, (3\pi/2) - (n+2)\phi_0)\} \quad (17)$$

$$S' = \exp(-jks_n) \sum_{n=0}^m v[l, (\pi/2) - (n+1)\phi_0] \{v[d_n, \pi/2 - (2m-n)\phi_0] + v[d_n, (3\pi/2) - (2m+n+2)\phi_0]\} \quad (18)$$

$$d_n = 2l_E \sin[(n+1)\phi_0] \quad (19)$$

$$s_n = 2l \sin(\phi_0) \sum_{i=1}^m \sin(i\phi_0) \quad (20)$$

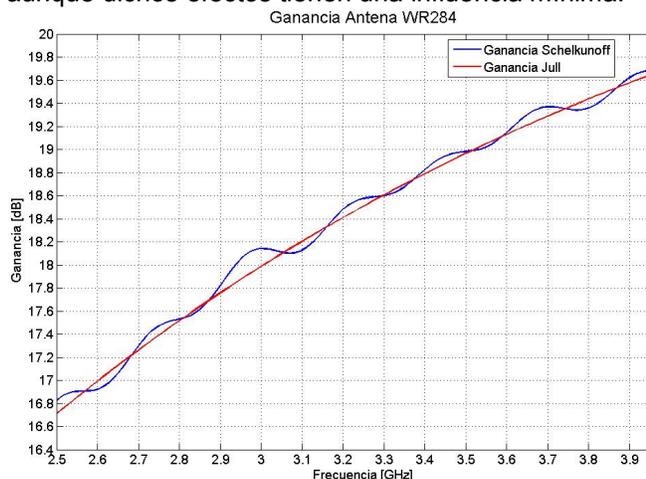
$$F[a] = \int_a^\infty \exp(-j\tau^2) d\tau \quad (21)$$

y  $m$  es el entero más grande menor a  $\pi/(2\phi_0)$ .

#### 4. RESULTADOS.

Aplicando el método propuesto por Jull, descrito en las ecuaciones (9) a (21) se obtiene una curva oscilante con respecto a la frecuencia, como la que se muestra en la Figura 5.

Como se puede apreciar en la Figura 5, el cálculo empleando el método de Schelkunoff presenta diferencias de hasta 0.2 dB con respecto al cálculo empleando el propuesto por Jull. El cálculo de Jull considera la doble difracción y la reflexión del interior de la antena, aunque también puede tomar en cuenta la triple difracción y la triple reflexión del interior de la antena, como se muestra en [10], aunque dichos efectos tienen una influencia mínima.



**Figura 5.** Comparación del cálculo de ganancia por el método de Schelkunoff y el método de Jull.

#### 5. CONCLUSIONES

Los métodos presentados en este artículo permiten calcular el valor de ganancia de una antena de corneta piramidal. Debido a que dichas antenas son calculables a partir de cualquiera de los dos métodos descritos, estas pueden utilizarse como patrones de ganancia para calibrar otras antenas tales como las de banda ancha empleando para ello métodos de medición como el de la antena patrón, el de las dos antenas o el de las tres antenas. No obstante, el método de Jull permite predecir el valor de ganancia con mucha mayor exactitud ya que considera algunos fenómenos que se producen en los bordes y la apertura de la antena.

No obstante que el valor de ganancia puede determinarse con muy alta exactitud, generalmente las antenas de corneta piramidal no se utilizan como patrones de trabajo en mediciones de campo electromagnético ya sea en pruebas de campo o en laboratorios de medición y evaluación de la conformidad ya que son antenas de banda angosta con un alcance en frecuencia de una octava y para cubrir un alcance como el de 1 GHz a 18 GHz se requieren 7 antenas. Por tal razón, una de sus mejores aplicaciones es su utilización como patrones de ganancia en laboratorios de calibración para lo que se requiere de una caracterización dimensional exhaustiva y de alta exactitud, el cálculo teórico de su ganancia con alta exactitud, así como métodos experimentales adecuados para transferir su valor de ganancia hacia el resto de los eslabones de la cadena de trazabilidad sin incrementar significativamente la incertidumbre de dicho valor.

Hasta el momento, en el laboratorio de antenas y campos electromagnéticos del CENAM se tiene implantado el cálculo teórico del valor de ganancia de los 2 conjuntos de antenas en el alcance de 1 GHz a 18 GHz. Se han realizado mediciones para determinar experimentalmente el valor de ganancia, evaluar el grado de concordancia entre ambos resultados y asignar el valor del patrón junto con su incertidumbre. Dado que una de las fuentes de incertidumbre que tiene mayor influencia en la medición es el posicionamiento de las antenas, se decidió iniciar la medición del patrón con un conjunto de antenas pequeñas en los intervalos de 8.2 GHz a 12.4 GHz y de 12.4 GHz a 18 GHz. Estas antenas se muestran en la figura 6. Se trata de antenas con dimensiones de la apertura mucho menores y por lo tanto la distancia de medición en campo lejano es mucho menor también, por lo que

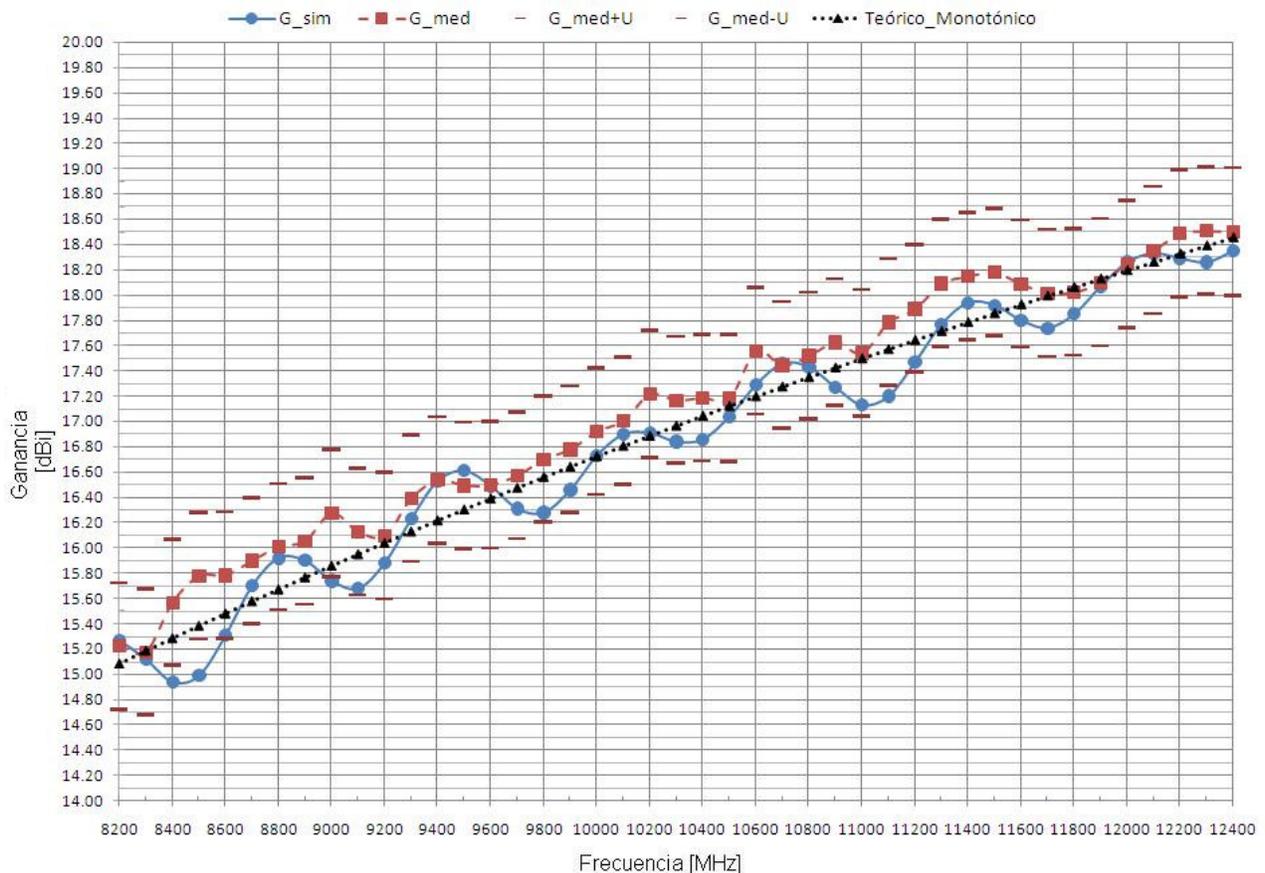
se puede tener un sistema de medición más controlado. Una imagen de dicho sistema se puede observar en la figura 7. La figura 8 muestra los resultados previos de la medición del PNGA en el intervalo de 8200 MHz a 12400 MHz. La incertidumbre es de  $\pm 0.5$  dB para un intervalo de confianza de aproximadamente el 95% con un factor de cobertura  $k=2.0$ .



**Figura 6.** Conjunto de antenas de corneta físicamente pequeñas para el intervalo de 8.2 GHz a 12.4 GHz y de 12.4 GHz a 18 GHz.



**Figura 7.** Sistema de medición para el conjunto de antenas de la figura 6. Se utilizan esponjas que absorben el campo electromagnético a fin de eliminar las posibles reflexiones y tener condiciones de espacio libre.



**Figura 8.** Medición del PNGA en el intervalo de 8200 MHz a 12400 MHz. Los resultados tienen una incertidumbre de  $\pm 0.5$  dB para un intervalo de confianza de aproximadamente el 95% con un factor de cobertura  $k=2.0$ . Se muestra el cálculo teórico utilizando la ecuación (1) (línea punteada con marcador triángulo), la ecuación (9) (línea sólida con marcador círculo) y la medición (línea punteada con marcador cuadrado).

**REFERENCIAS**

- [1] S. A. Schelkunoff, H. T. Friis. *Antennas. Theory and Practice*. Nueva York. Wiley 1952.
- [2] E. V. Jull. *Aperture Antennas and Diffraction Theory*. Nueva York. Institute of Electrical Engineers. 1981.
- [3] W. T. Slayton. "Design and calibration of microwave antenna gain standards". U.S. Naval Research Lab. Washington, D.C. Report 4433, 1954.
- [4] E. H. Braun. "Gain of Electromagnetic Horns". Proceedings of the IRE. Vol. 41, pp. 109-115, 1953.
- [5] E. V. Jull. "On the Behavior of Electromagnetic Horns" Proceedings of the IRE. Vol. 56, pp. 106-108, 1968.
- [6] G. Mayhew Ridgers. "Accuracy of the gain-transfer method for aperture antenna gain measurements". Master Engineering Thesis. University of Pretoria, Pretoria, South Africa, 1998.
- [7] J. W. Odendaal. "Predicting Directivity of Standard-Gain Pyramidal-Horn Antennas". IEEE Antennas and Propagation Magazine, Vol. 46, No. 4, 2004.
- [8] G. Mayhew Ridgers, J. W. Odendaal, J. Joubert. "On Primary Incident Wave Models for Pyramidal Horn Gain Calculations", IEEE Transactions on Antennas and Propagation. Vol. 48, No. 4. 2000.
- [9] J. F. Nye, W. Liang. "Theory and Measurement of the Field of a Pyramidal Horn". IEEE Transactions on Antennas and Propagation. Vol. 44, No. 11. 1996
- [10] E. V. Jull. "Errors in the predicted gain of pyramidal horns", IEEE Transactions on Antennas and Propagation. Vol. AP-21, No. 1, pp. 25-31, 1973.

# SISTEMA DE MEDICIÓN DE DESCARGAS ELECTROSTÁTICAS

Miguel Angel Muñoz Sancén, Israel García Ruiz

Centro Nacional de Metrología, Laboratorio de Compatibilidad Electromagnética

Carretera a Los Cues km 4.5 El Marqués Querétaro 76246

Tel. 52-442-2110500 ext: 3433, 3471 y 3451 e-mail: mmunoz@cenam.mx, igarcia@cenam.mx

**Resumen:** Este trabajo presenta el desarrollo de un sistema de referencia para calibración de pulsos de descargas electrostáticas con un alcance de medición de diferentes niveles de tensión hasta 8 kV de descargas por contacto y 15 kV por aire, con aplicaciones en pruebas de inmunidad de compatibilidad electromagnética en equipos electrotécnicos de acuerdo con la norma IEC 61000-4-2 [1].

## 1. INTRODUCCIÓN

El fenómeno de descargas electrostáticas (ESD) se hace presente en diversas situaciones de la vida cotidiana, regularmente sin que exista intención de provocarlo, por ejemplo, caminar en un piso alfombrado, a causa del material de la ropa que vestimos, etc. Este fenómeno puede tener consecuencias importantes ya que las descargas que se producen alcanzan amplitudes de varios kV las cuales pueden provocar daños muy costosos a equipos y aparatos electrotécnicos de todo tipo.

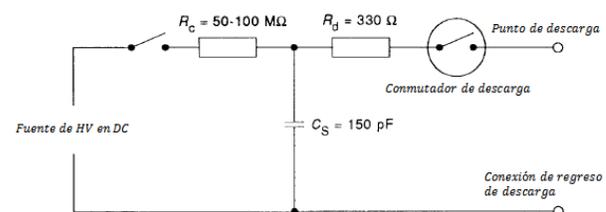
Para determinar la inmunidad del equipo electrónico a las ESD, existen pruebas en el área de compatibilidad electromagnética en las cuales se utiliza una pistola o generador de descargas que emite un pulso con una forma de onda conocida. Las características se especifican en la norma internacional IEC 61000-4-2 [1] refiriéndose a los requisitos de inmunidad y métodos de ensayo de los equipos eléctricos y electrónicos sometidos a descargas de electricidad estática por parte de los operadores de forma directa y para objetos adyacentes. En esta norma se definen además, alcances y niveles de prueba.

Para llevar a cabo pruebas confiables de inmunidad a ESD, es necesario conocer el valor de la tensión de la descarga aplicada, la corriente que circula, así como el comportamiento temporal del pulso (su tiempo de subida además de su deceso). Por lo tanto, los laboratorios que realizan este tipo de mediciones y pruebas requieren de la calibración de su generador de descargas electrostáticas. La industria manufacturera de una gran variedad de aparatos electrotécnicos también utiliza exhaustivamente este tipo de generadores, por lo que el volumen de pruebas de ESD que se realizan en nuestro país es significativo. De aquí

se desprende la gran importancia del desarrollo de un sistema de medición de referencia en el Laboratorio de Compatibilidad Electromagnética del CENAM, y su dedicación a la medición de las características en tensión y tiempo de pulsos de ESD para la calibración de los generadores utilizados en las pruebas de inmunidad. La importancia de la calibración de los generadores de ESD también radica en la estabilidad y repetitividad de la descarga para cubrir los requerimientos de la norma internacional IEC 61000-4-2.

## 2. CARACTERÍSTICAS DEL PULSO DEL GENERADOR DE ESD

De acuerdo con la norma [1], el generador de ESD debe ser capaz de producir una descarga con una amplitud máxima de varios kV, y puede representarse mediante un circuito eléctrico como el que se muestra en la figura 1.

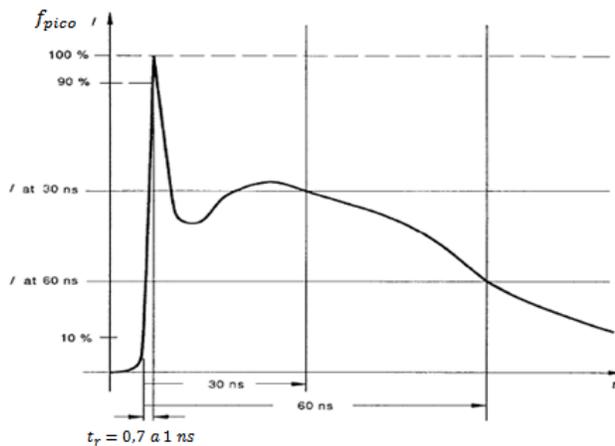


**Figura 1.** Diagrama simplificado de un generador de descarga.

Las características que debe tener la forma de onda obtenida del generador de ESD con el cable de pruebas conectado se muestran en la tabla 1 y figura 2 en los que destaca el tiempo de subida del pulso al 90% el cual debe estar en el intervalo de 0.7 ns a 1 ns.

**Tabla 1.** Parámetros de la forma de onda del pulso de ESD

Nivel	Tensión indicada (kV)	Pico inicial $\pm 10\%$ (A)	Tiempo de subida $t_r$ (ns)	Corriente a 30 ns ( $\pm 30\%$ ) (A)	Corriente a 60 ns ( $\pm 30\%$ ) (A)
1	2	7.5	0.7 a 1	4	2
2	4	15	0.7 a 1	8	4
3	6	22.5	0.7 a 1	12	6
4	8	30	0.7 a 1	16	8



**Figura 2.** Forma de onda del pulso de ESD.

**3. TIPOS Y NIVELES DE PRUEBA**

Los generadores de ESD se utilizan en pruebas de descarga por contacto y por aire. El método de descarga por contacto es el de más amplio uso, las descargas por aire deben usarse cuando las de contacto no puedan aplicarse; por tal motivo es necesario determinar los niveles de las descargas dependiendo del tipo de prueba. La tabla 2 muestra los niveles de tensión que deben emplearse para cada método.

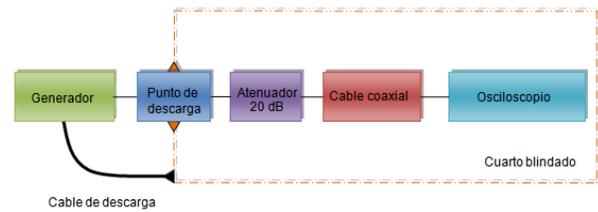
**Tabla 2.** Niveles de tensión para descargas por contacto y por aire.

Descarga por contacto		Descarga por aire	
Nivel	Tensión de prueba (kV)	Nivel	Tensión de prueba (kV)
1	2	1	2
2	4	2	4
3	6	3	8
4	8	4	15
x*	Especial	x*	Especial

\* "x" es un nivel abierto para casos especiales donde se requiere una tensión mayor

**4. DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA DE REFERENCIA PARA LA CALIBRACIÓN DE GENERADORES DE ESD**

Para calibrar el generador es necesario medir los parámetros de la forma de onda del pulso de la descarga de la Tabla 1. Para ello, el pulso generado se aplica a un punto de descarga, posteriormente se pasa por un atenuador de 20 dB y finalmente este pulso se recibe en un osciloscopio para determinar su característica amplitud vs tiempo. La configuración se muestra en la figura 3.



**Figura 3.** Diagrama a bloques de la configuración para la calibración del generador de descargas.

**5. CALIBRACIÓN DE LOS ELEMENTOS DEL SISTEMA DE MEDICIÓN DE ESD**

Las condiciones experimentales para la calibración de los equipos y dispositivos se hicieron en recintos blindados electromagnéticamente y bajo condiciones ambientales controladas de:  $(23 \pm 1)$  °C de temperatura y  $(40 \pm 20)$  % de humedad relativa.

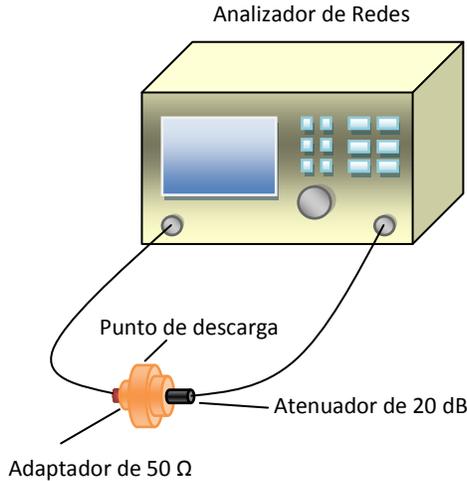
**5.1 Calibración del punto de descarga con cable y atenuador de 20 dB**

El punto de descarga, así como el cable y el atenuador de 20 dB deben poseer características adecuadas de transmisión, reflexión e impedancia para su óptimo desempeño en el sistema de referencia.

Para determinar que las características eléctricas de estos dispositivos cumplen con lo requerido para el sistema de medición, es necesario calibrar estos dispositivos. La configuración utilizada se muestra en la figura 4 y consta de un analizador vectorial de redes (VNA) al cual se conectan el atenuador de 20 dB, el cable coaxial con conectores tipo SMA conectados en cascada del puerto 1 al puerto 2 del VNA, así como un adaptador de 50  $\Omega$  para realizar la conexión entre el punto de descarga, cable y el puerto 1 del VNA [2].

Los parámetros que se midieron son el S11, S21, S12 y S22. A partir del coeficiente de reflexión (S11) se calculó la impedancia del punto de descarga en el intervalo de frecuencias de 16.66 MHz a 1.42 GHz.

Los resultados obtenidos se muestran en la sección 6 del presente artículo.



**Figura 4.** Configuración para la calibración del punto de descarga con cable y atenuador de 20 dB.

### 5.2 Calibración del osciloscopio

El osciloscopio a utilizar en el sistema de medición debe cumplir con características tales como el tener un ancho de banda suficiente y una velocidad adecuada para la captura de datos, particularmente en el pico inicial de la señal proveniente del generador de ESD que ocurre en un intervalo de tiempo rápido entre 0.7 y 1 ns.

El osciloscopio que se utiliza para el sistema de referencia tiene un ancho de banda de 2 GHz y 10 GSa/s de velocidad de muestreo. La calibración del osciloscopio debe realizarse en escala vertical y horizontal es decir en tensión y tiempo respectivamente.

#### 5.2.1 Calibración en c.c. para escala vertical

Para la calibración de la escala vertical del osciloscopio en c.c., se utilizó como referencia un calibrador de tensión en c.c. Fluke 343A. El diagrama a bloques simplificado del sistema de calibración se muestra en la figura 5.

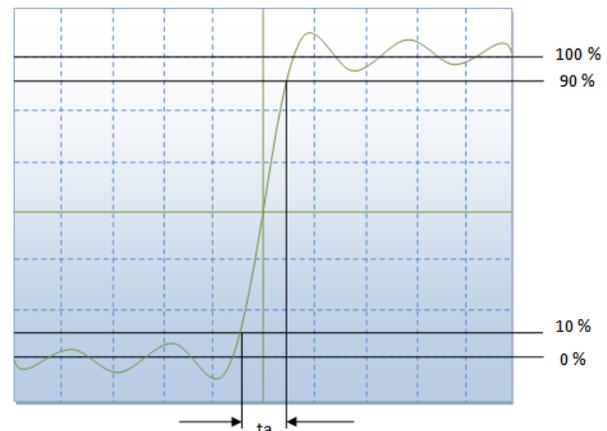


**Figura 5.** Esquema de calibración en escala vertical o tensión en c.c. del osciloscopio.

Los alcances de la tensión a calibrar se establecieron de acuerdo a los valores de tensión que se pueden esperar con el pulso del generador de ESD en los niveles especificados en la norma IEC 61000-4-2. Es importante tener en cuenta que la descarga de varios kV pasa a través del punto de descarga, el atenuador de 20 dB y el cable, atenuando su valor lo suficiente para medirse en el osciloscopio con buena resolución.

#### 5.2.2 Calibración con oscilador para la escala horizontal

Para realizar la medición del tiempo de subida de una señal o pulso por medio del osciloscopio ( $t_r$ ) esta debe conocerse como una magnitud característica, definiéndose como la diferencia de tiempo entre lo desplegado al 10% y el 90 % del valor de amplitud mostrado en la figura 6, cuando la señal de entrada es un escalón de tensión ideal [3].



**Figura 6.** Definición del tiempo de subida  $t_r$ .

Para calibrar el tiempo de subida,  $t_r$ , del osciloscopio, se proporciona un pulso o señal con el tiempo de subida conocido,  $t_{r,patrón}$ , por medio de un generador de señal calibrado, el cual utiliza como referencia externa en frecuencia un oscilador patrón calibrado de cuarzo. La señal se aplica al osciloscopio y a partir de la medición indicada del tiempo de subida,  $t_{r,medido}$ , el valor deseado puede calcularse mediante:

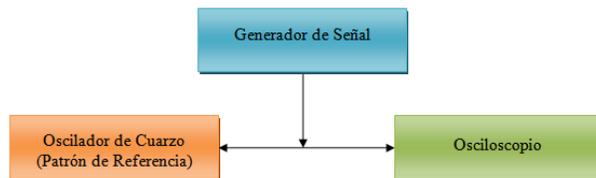
$$t_r = \sqrt{t_{r,medido}^2 - t_{r,patrón}^2} + \delta t_m, \quad (1)$$

donde  $\delta t_m$  es una corrección debida al número de muestras de captura del equipo de medición.

El tiempo de subida medido es igual a la diferencia entre el tiempo medido en el osciloscopio a un nivel del 90 % y 10 %, más correcciones debidas al sistema  $\delta t_s$ , como se muestra en (2):

$$t_{r,medido} = t_{90} - t_{10} + \delta t_s, \quad (2)$$

El error de la ecuación (1) es aceptable ( $< 2\%$ ), si la condición  $t_{r,medido} > 3 t_{r,patrón}$  se cumple [3]. El esquema general de la configuración de la conexión del equipo se muestra en la figura 7.

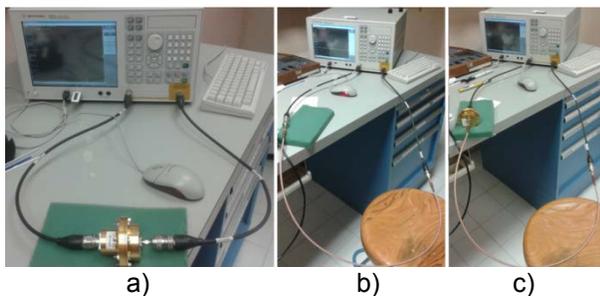


**Figura 7.** Esquema de calibración en escala horizontal o tiempo en de un osciloscopio.

## 6. RESULTADOS

### 6.1 Calibración del punto de descarga, atenuador y cable

Se midieron los parámetros de reflexión y transmisión del punto de descarga, atenuador de 20 dB y cable coaxial empleando un analizador vectorial de redes Agilent.. La conexión del equipo en las diferentes configuraciones necesarias para obtener S11, S21, S12 y S22, se muestran en la figura 8.



**Figura 8.** Configuraciones para la medición de los parámetros de reflexión y transmisión del punto de descarga a) cable con atenuador b) y punto de descarga con atenuador y cable c).

Con los datos del coeficiente de reflexión S11 se calculó la impedancia del punto de descarga en el intervalo de frecuencias de 16.66 MHz a 1.42 GHz. Los resultados obtenidos se muestran en las tablas 3, 4 y 5.

**Tabla 3.** Mediciones de los parámetros de reflexión y trasmisión del punto de descarga.

Frecuencia (MHz)	S11 (dB)	S21 (dB)	S12 (dB)	S22 (dB)	Impedancia (ohms)	Incertidumbre (ohms)
16.66	-0.69	-22.47	-22.47	-0.70	2.27	0.33
33.33	-0.71	-22.48	-22.47	-0.70	2.94	0.51
1000	-1.55	-23.08	-22.32	-0.75	101.47	3.59
1428	-0.98	-22.32	-22.30	-0.95	879.98	4.81

Empleando la configuración de la figura 8b) se midieron las mismas características para el atenuador con el cable. Los resultados se muestran en la tabla 4.

**Tabla 4.** Mediciones de los parámetros de reflexión y trasmisión del atenuador con cable.

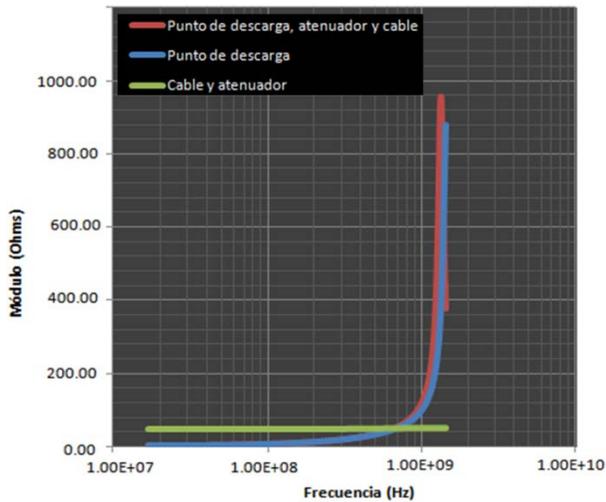
Frecuencia (MHz)	S11 (dB)	S21 (dB)	S12 (dB)	S22 (dB)	Impedancia (ohms)	Incertidumbre (ohms)
16.66	-36.27	-20.37	-20.36	-41.21	48.49	0.97
33.33	-36.22	-20.39	-20.39	-42.25	48.49	0.96
1000	-38.60	-20.87	-20.86	-40.35	51.06	0.92
1428	-38.35	-20.93	-21.00	-35.36	50.90	0.76

Finalmente se hizo la medición de los parámetros de reflexión y transmisión para el conjunto en cadena del punto de descarga, atenuador y cable como se muestra en la figura 8c). Los resultados se muestran en la tabla 5.

**Tabla 5.** Mediciones de los parámetros de reflexión y trasmisión del punto de descarga con atenuador y cable.

Frecuencia (MHz)	S11 (dB)	S21 (dB)	S12 (dB)	S22 (dB)	Impedancia (ohms)	Incertidumbre (ohms)
16.66	-0.69	-42.71	-42.76	-35.46	2.26	0.33
33.33	-0.71	-42.74	-42.77	-36.08	2.94	0.51
1000	-0.95	-43.39	-43.26	-40.97	122.26	4.96
1428	-0.87	-43.33	-43.27	-38.89	377.22	4.81

La variación de la impedancia del punto de descarga con respecto a la frecuencia es una característica muy importante para el sistema de medición, ya que permite la atenuación de la descarga del generador de ESD.



**Figura 9.** Gráficas de las impedancias del punto de descarga, atenuador y cable.

La impedancia del punto de descarga en conjunto con la impedancia del recinto blindado, la atenuación de la conexión entre el punto de descarga, el cable y el atenuador de 20 dB dan como resultado que las ESD del orden de kV se atenúen a unidades de volts y sea posible su medición por medio del osciloscopio. La figura 9 muestra las graficas de las impedancias del punto de descarga, atenuador y cable.

**6.2 Calibración del osciloscopio**

La calibración del osciloscopio permite realizar mediciones de alta exactitud de los parámetros del pulso de descarga, establecer la trazabilidad de estas mediciones a los patrones nacionales de tensión eléctrica en c.c. y de tiempo y frecuencia, así como realizar la estimación de incertidumbre de medida.

Para las mediciones de ESD se debe calibrar el osciloscopio en escala vertical y horizontal, debido a que es necesario conocer el valor en amplitud de tensión del pico emitido por el generador de ESD y el tiempo en el que se realiza la descarga.

**6.2.1 Calibración de la escala vertical**

La calibración vertical del osciloscopio consiste en determinar el error de medición de tensión en c.c. El equipo utilizado es el calibrador de tensión en c.c. mencionado en el punto 5.2.1 con trazabilidad al patrón nacional de tensión eléctrica continua. La figura 10 muestra la configuración de la medición. La tabla 6 muestra los resultados de las mediciones.



**Figura 10.** Configuración para la medición de los niveles en tensión en c.c. para la calibración vertical del osciloscopio.

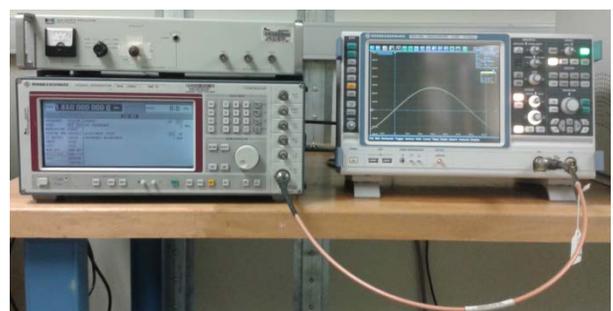
Los resultados de la estimación de la incertidumbre se realizaron con base en la guía GUM [4] para cada uno de los valores de la tabla 6, expresados a un nivel de confianza  $k = 2$ .

**Tabla 6.** Calibración de la tensión en c.c. del osciloscopio.

Valor de tensión del calibrador (V)	Valor de tensión medido con el osciloscopio (V)	Incertidumbre de la medición (mV)
1.5	1.49	1.16
2.5	2.48	1.29
3	2.98	1.37
4.5	4.47	1.18
5	4.98	1.28
6	5.97	1.19
7.5	7.46	1.24
10	9.89	1.58

**6.2.2 Calibración de la escala horizontal**

La calibración horizontal del osciloscopio tiene trazabilidad al patrón nacional de tiempo y frecuencia. El equipo que se utiliza es un oscilador de cuarzo patrón que se conecta a las referencias externas de un generador de señal que cubre el alcance de 5 kHz a 3.0 GHz y del osciloscopio digital con ancho de banda de 2 GHz. La configuración se muestra en la figura 11.



**Figura 11.** Configuración para la medición del tiempo de subida o de ascenso de la señal para la calibración horizontal del osciloscopio.

En la tabla 7 se muestran los resultados de las mediciones tomando en cuenta tiempos de subida en forma descendente del patrón.

**Tabla 7.** *Tabla de resultados de la calibración horizontal del osciloscopio digital con tiempos de subida en forma descendente del patrón.*

Tiempo de subida del patrón [ns]	Tiempo medido al 10% [ns]	Tiempo medido al 90% [ns]	Tiempo de subida del EBP [ns]	$U_s$ con $K = 2$ [ns]
1	0.095	0.863	0.85	0.069
0.7	0.067	0.608	0.54	0.023
0.3	0.028	0.257	0.24	0.016
0.2	0.019	0.178	0.16	0.009
0.15	0.015	0.137	0.12	0.008

En la tabla anterior puede apreciarse que mientras el tiempo de subida del patrón se reduce, la incertidumbre de la medición también lo hace. El factor de cobertura de la incertidumbre reportada es de  $k = 2$ .

### 6.3 Mediciones de pulsos de ESD

Para una medición de los parámetros del pulso de ESD, estos deben aplicarse desde el exterior de la jaula de Faraday en la modalidad de contacto directamente sobre el punto de descarga. El generador de descargas utilizado para este ejercicio de calibración es un EM TEST Dito AG. Los resultados obtenidos al realizar pruebas aplicando descargas electrostáticas de 2 kV de tensión se muestran en la tabla 8.

**Tabla 8.** *Medición de descargas electrostáticas a 2 kV con respecto a la norma IEC 61000-4-2.*

Obtención del pulso	Tensión pico [V]	Tensión a 30 ns ( $\pm 30\%$ ) [V]	Tensión a 60 ns ( $\pm 30\%$ ) [V]	Tiempo de subida $t_r$ [ns]
61000-4-2	1.5	0.80	0.4	0.7 a 1
Medición	$1.6 \pm 1.3 E-3$	$0.772 \pm 1.2 E-3$	$0.390 \pm 1.2 E-3$	$0.98 \pm 0.1$

## 7. CONCLUSIONES Y DISCUSIÓN

El sistema de calibración de generadores de ESD descrito en este artículo, permite la medición en amplitud y tiempo de subida del pulso de tensión eléctrica a la salida del dispositivo; a partir de dicha tensión también puede calcularse la corriente eléctrica, obteniéndose así los valores e incertidumbres que deben utilizarse en la realización de pruebas y ensayos de ESD de inmunidad y susceptibilidad en laboratorios de compatibilidad electromagnética y de la industria.

El desarrollo del sistema permite además la calibración del punto de descarga utilizado para la medición de las ESD por medio de la medición de sus parámetros de reflexión y transmisión, se determina la impedancia y atenuación en conjunto con su atenuador y cable, en un intervalo de frecuencias de operación determinado (16.66 MHz a 1.42 GHz).

La calibración de osciloscopios en magnitudes de tiempo y tensión eléctrica en c.c. es una más de las aportaciones que brinda el desarrollo del sistema de medición de descargas electrostáticas; finalmente todos estos servicios se ponen a disposición de la industria mexicana y laboratorios de compatibilidad electromagnética.

## 8. REFERENCIAS

- [1] Norma internacional IEC 61000-4-2, Electromagnetic compatibility (EMC) – Part 4-2: “Testing and measurement techniques - Electrostatic discharge immunity test”, edición 1.2 04-2001.
- [2] “Specification CTR 2 EM test AG, calibration target Sternenhofstr 15, CH-4153 Reinach Switzerland, 07-2006.
- [3] EURAMET Calibration of Measuring Devices for Electrical Quantities Calibration of Oscilloscopes EURAMET cg-7 Version 1.0, 06-2011.
- [4] JCGM 100:2008 (GUM 1995 with minor corrections) Evaluation of measurement data — Guide to the expression of uncertainty in measurement, BIPM. First edition, 09-2008.
- [5] The International System of Units (SI), Bureau International de Poids et Mesures, 8th Edición 2006.

# UNA PROPUESTA PARA TRANSFORMAR MEDICIONES DE CAMPO CERCANO EN CAMPO LEJANO

Jorge Sosa Pedroza\*, Luis Carrión Rivera\*\*, Fabiola Martínez Zúñiga\*, Sergio Peña Ruiz\*.

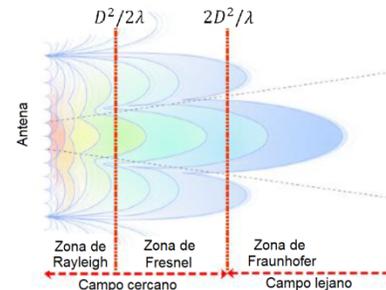
\*Instituto Politécnico Nacional SEPI ESIME, \*\*Centro Nacional de Metrología  
jsosa@ipn.mx; lcarrion@cenam.mx; fmartinez@ipn.mx; srgpr13@gmail.com

**Resumen:** Los sistemas actuales de comunicaciones móviles, de tecnología MIMO, requieren de antenas inteligentes, capaces de utilizar favorablemente la multitrayectoria para mejorar la calidad de la señal deseada. Las antenas de las estaciones base 4G, actualmente en despliegue en el mundo y en particular en nuestro país, son en esencia un doble arreglo ortogonal, de dimensiones típicas de 1.4 m, con frecuencias de operación entre 1.7 y 2.7 GHz; estas dimensiones y su relación con la longitud de onda (el tamaño eléctrico de la antena), implica que la distancia mínima de medición de campo lejano es superior a los 25 m. Considerando que la caracterización debe hacerse en un medio controlado, es de suponerse el costo de una cámara anecoica de tales dimensiones. Presentamos en este trabajo una propuesta de conversión de medición en campo cercano usando la ecuación de Pocklington para obtener el campo lejano mediante la teoría de arreglos, a partir del cálculo de corrientes virtuales cerca de la antena.

## 1. INTRODUCCIÓN

Uno de los problemas que se presentan en la caracterización de antenas, cuando las dimensiones del radiador son grandes, es la limitación del espacio de las cámaras anecoicas que establecen la restricción para que las mediciones sean válidas. El problema del error en las mediciones se debe a la diferencia de fase de la onda incidente sobre la antena bajo prueba (ABP) usada como receptora, o a los campos generados puntualmente, cuando la ABP se usa como transmisora, que producen múltiples fuentes esféricas con grandes diferencias de fase en una antena receptora. Las diferencias de fase y en menor medida las de amplitud, deforman el campo recibido que no describe el campo radiado a las grandes distancias prácticas en que se usa, debido a que la consideración de diagrama de radiación y ganancia suponen un frente de onda plano. De manera ilustrativa, las deformaciones pueden verse en la figura 1. Considerando lo anterior se han desarrollado varios métodos para corregir la diferencia de fase en la medición de campo cercano. El más simple es el de la teoría de rayos, que implica hacer una corrección de fase, usando la ecuación de onda, suponiendo un frente de onda esférico sobre la ABP. Los sistemas modernos de conversión de campo cercano a campo lejano, hacen uso de la misma teoría [1,2], sin embargo en lugar de calcular mediante la teoría de rayos, miden módulo y fase del campo radiado, ya sea sobre un plano, un cilindro o una esfera, para corregirlas sobre un frente de onda plano. Es claro que la construcción de esos sistemas implica un

costo de varios millones de dólares, que los hacen poco atractivos.



**Fig. 1.** Deformación del campo en función de la diferencia de fase de fuentes puntuales.

Proponemos en este trabajo una alternativa para obtener el diagrama de radiación de campo lejano, mediante la aplicación de la ecuación generalizada de Pocklington, para obtener la distribución de corriente en una antena mediante la medición de campo sobre su superficie. La propuesta no implica medir campo cercano sino calcular una distribución puntual de corrientes virtuales casi sobre la superficie de la antena a partir de la medición del módulo y fase del campo en la región de campo cercano. Obtenidas esas corrientes, se utilizarán como fuentes puntuales para calcular el campo lejano mediante la teoría de arreglos.

## 2. LIMITACIONES DE DISTANCIA EN LA MEDICIÓN DE ANTENAS

Cuando el campo radiado por una antena se distribuye en el espacio, existen tres regiones que

identifican el proceso (ver la figura 1): la primera región se refiere al campo puntual individual, que implica que la radiación generada en cada punto no se ha mezclado con la de los demás, esta región se denomina de Rayleigh; en la segunda, conocida como región de Fresnel, los campos individuales empiezan a interactuar entre ellos pero sus diferencias de fase son significativas, por lo que el diagrama de radiación no tiene la forma que deberá de adoptar en campo lejano; en la región 3 conocida como de Franhoufer los campos se suman casi en fase, cuya diferencia se hace menor a medida que se alejan más de la fuente, y se conoce como región de campo lejano.

Formalmente se ha considerado que la distancia de transición entre las regiones 2 y 3, es aquella en que la diferencia máxima de fase no es mayor de  $\lambda/16$ , es decir,  $22.5^\circ$ . Es posible demostrar que la distancia mínima de transición con esa diferencia de fase está dada por:

$$d = \frac{2L^2}{\lambda} \tag{1}$$

Por ejemplo, supongamos que la dimensión mayor de una antena es de 1.2 m y que la frecuencia de operación es 1.5 GHz, la distancia mínima a la que puede considerarse campo lejano es de 14.4 m. A esta distancia se puede suponer un frente de onda plano, es decir que el campo medido tiene una fase igual en toda la región de medición.

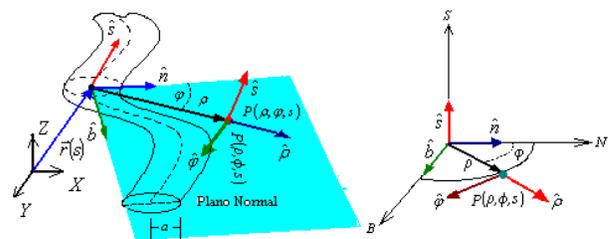
Si se observa la figura 1 se puede deducir que al principio de la región de Rayleigh las fuentes pueden considerarse puntuales, sin influencia entre ellas, este hecho permite usarlas para calcular el campo lejano como la suma de campos generados por fuentes puntuales usando la teoría de arreglos. Si es posible definir las corrientes que los generan, entonces será posible obtener el campo radiado total de los efectos de la suma fasorial de los campos individuales. Esta es la idea fundamental de nuestro procedimiento. Para ello usamos la Ecuación de Pocklington.

### 3. LA ECUACIÓN DE POCKLINGTON

Durante mucho tiempo la caracterización de antenas se hizo por medio de métodos analíticos que presuponían su distribución de corriente o con complicados métodos experimentales que la medían. A partir de la invención de la computadora se han simplificado los procedimientos de análisis y

síntesis no sólo en el caso de las antenas sino en muchos otros campos de la ciencia. La computadora ha tenido la virtud de revivir procesos antiguos, que tienen fundamento matemático incluso de siglos que han renacido posteriormente, debido a su capacidad de procesar gran cantidad de información con la rapidez práctica necesaria; uno de esos procesos antiguos es la ecuación de Pocklington definida en 1897 para antenas rectas [3].

La definición de la ecuación de Pocklington supone que la corriente en el conductor se concentra en un filamento en su superficie, de modo que el resto forma parte del medio de propagación [4]. Mediante la definición del campo tangencial usando cálculo vectorial, se puede generalizar la ecuación para conductores de forma arbitraria y después simplificarla mediante la reducción del núcleo de la integral, a fin de obtener una forma más sencilla que se traduce en ahorro de recursos de cómputo. La solución requiere únicamente de la definición de los vectores unitarios que describen la superficie y el eje del conductor en función de un sistema de coordenadas rectangulares (ver figura 2).



**Fig. 2.** Localización geométrica de un conductor de forma arbitraria

Considérese la figura 2, que representa un conductor de forma arbitraria en un sistema de coordenadas rectangulares. Un punto en el centro del conductor queda definido por un sistema de coordenadas auxiliares (B, N, S) con sus respectivos vectores unitarios. A partir de ese nuevo sistema de coordenadas se localiza un punto en el espacio con coordenadas P ( $\rho, \phi, s$ ); con estas definiciones es posible caracterizar el conductor de forma arbitraria, a partir de un vector unitario que describe su eje ( $\mathbf{s}$ ) y otro un punto sobre su superficie ( $\mathbf{s}'$ ).

En general el campo eléctrico cercano producido por un conductor está dado por [5]:

$$\mathbf{E} = -\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{A} - \nabla V = -j\omega \mathbf{A} - \nabla V \quad (2)$$

dónde:

$$\mathbf{A} = -\frac{\mu}{4\pi} \int_{vol} \frac{\mathbf{J}_e(\mathbf{r}') e^{-jkR}}{R} dv' = \mu \int \mathbf{J} G dv' \quad (3)$$

$$V = -\frac{1}{4\pi\epsilon} \int_{vol} \frac{\rho(\mathbf{r}') e^{-jkR}}{R} dv' = \int \rho G dv' \quad (4)$$

$\mathbf{J}$  representa la densidad de corriente en el conductor y  $G$  la función de Green:

$$G = \frac{e^{-jk|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{4\pi|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \quad (5)$$

$$R = |\mathbf{r}-\mathbf{r}'| \quad (6)$$

siendo  $\mathbf{r}'$  el vector que define un punto en el centro del conductor y  $\mathbf{r}$  un vector en su superficie dados por:

$$\mathbf{r} = x(s)\hat{\mathbf{i}} + y(s)\hat{\mathbf{j}} + z(s)\hat{\mathbf{k}} \quad (7)$$

$$\mathbf{r}' = x(s')\hat{\mathbf{i}} + y(s')\hat{\mathbf{j}} + z(s')\hat{\mathbf{k}} \quad (8)$$

Usando la Norma de Lorentz

$$\nabla \cdot \mathbf{A} = -\mu\epsilon \frac{\partial V}{\partial t} = -j\omega\mu\epsilon V \quad (9)$$

la ecuación (3) se reduce a

$$\begin{aligned} \mathbf{E}^s(\mathbf{r}_s) &= -j\omega \mathbf{A} + \frac{1}{j\omega\mu\epsilon} \nabla(\nabla \cdot \mathbf{A}) \\ &= \frac{1}{j\omega\mu\epsilon} \nabla [k^2 \mathbf{A} + \nabla(\nabla \cdot \mathbf{A})] \end{aligned} \quad (10)$$

Substituyendo (9) en (10) y tomando un elemento diferencial en la superficie del conductor el campo queda como:

$$d\mathbf{E}^s(\mathbf{r}_s) = \frac{1}{j\omega\epsilon} [k^2 \mathbf{J} G + \nabla(\nabla \cdot \mathbf{J} G)] dv' \quad (11)$$

Como la ecuación (11) representa un elemento diferencial en el conductor, la corriente en ese punto se considera constante. Tomando un elemento tangencial a la superficie se tiene:

$$\mathbf{s} \cdot d\mathbf{E}^s(\mathbf{r}_s) = \frac{1}{j\omega\epsilon} [k^2 \mathbf{s} \cdot \mathbf{s}' \mathbf{J} G + \mathbf{s} \cdot \nabla(\nabla \cdot \mathbf{J} G)] dv' \quad (12)$$

Mediante simplificaciones vectoriales se llega a:

$$E_s^i = -\frac{1}{j\omega\epsilon} \int [k^2 \mathbf{s} \cdot \mathbf{s}' G + \frac{\partial}{\partial s} \frac{\partial}{\partial s'} G] \mathbf{J} dv' \quad (13)$$

Si se considera que el conductor es cilíndrico, el volumen se expresa en coordenadas cilíndricas como:

$$\mathbf{E}_s^i = -\frac{1}{j\omega\epsilon} \int [k^2 \mathbf{s} \cdot \mathbf{s}' G + \frac{\partial}{\partial s} \frac{\partial}{\partial s'} G] \mathbf{J} \rho' d\rho' d\phi' ds' \quad (14)$$

Como se observa de la ecuación (14) el campo eléctrico incidente en la superficie en un punto  $s$ , está relacionado con la densidad de corriente  $\mathbf{J}$ , dentro de la integral. La ecuación puede simplificarse aún más tomando las derivadas de la función de Green e integrando en el área transversal del conductor en donde la densidad de corriente es constante, quedando:

$$E_s^i = -\frac{1}{j\omega\epsilon} \int \left[ \frac{R^2(k^2 R^2 - 1 - jkR) \mathbf{s} \cdot \mathbf{s}'}{+(3 + 3jkR - k^2 R^2)(\mathbf{R} \cdot \mathbf{s})(\mathbf{R} \cdot \mathbf{s}')} \right] \frac{e^{-jkR}}{4\pi R^5} I ds' \quad (15)$$

La expresión (15) se llama la ecuación generalizada de Pocklington y representa el campo tangencial en un punto  $\mathbf{s}$ , producido por todos los elementos de corriente  $\mathbf{s}'$  del conductor. En la integral la corriente es desconocida, por lo que no puede resolverse por métodos analíticos, pero sí mediante métodos iterativos. El cálculo debe hacerse para todos los puntos  $\mathbf{s}$  sobre la superficie del conductor, lo que genera una matriz cuadrada que se resuelve usando el procedimiento conocido como Método de Momentos [6].

#### 4. NUESTRA PROPUESTA

Para resolver la ecuación (15) se debe partir de la suposición de que el campo eléctrico tangencial sobre la antena es cero, excepto en el punto de alimentación, facilitando la solución. La propuesta es válida si se considera que la antena se construye de un conductor perfecto, con lo que se cumple con

la condición de frontera de campo eléctrico tangencial cero sobre su superficie.

Nuestra propuesta considera que la ecuación de Pocklington es válida no sólo en la superficie de la antena, sino también fuera pero cerca de ella, de modo que si es posible medir el campo en puntos cercanos, la corriente puntual se puede determinar resolviendo la ecuación (15) en forma discreta y no como integral.

El procedimiento que hemos desarrollado, determina la corriente mediante la medición del campo en puntos específicos de la antena y considerando que la integral es discreta, convirtiéndose en una suma, dada por:

$$E_m^i = -\frac{1}{j\omega\epsilon} \sum_{n=1}^N \left[ \begin{array}{l} R^2(k^2R^2 - 1 - jkR) \\ \mathbf{s}_m \cdot \mathbf{s}'_n + \\ (3 + 3jkR - k^2R^2) \\ (\mathbf{R} \cdot \mathbf{s}_m)(\mathbf{R} \cdot \mathbf{s}'_n) \end{array} \right] \frac{e^{-jkR}}{4\pi R^5} I_n \quad (16)$$

A excepción de la corriente, todos los elementos de la sumatoria se pueden determinar fácilmente de la geometría del sistema, de modo que puede construirse una matriz que tiene la forma:

$$\begin{bmatrix} Z_{11} & Z_{12} & \dots & Z_{1N} \\ Z_{21} & Z_{22} & \dots & Z_{2N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ Z_{M1} & Z_{M2} & \dots & Z_{MN} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} I_1 \\ I_2 \\ \vdots \\ I_N \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} E_1 \\ E_2 \\ \vdots \\ E_M \end{bmatrix} \quad (17)$$

A partir de la ecuación (17) se obtiene la corriente puntual a lo largo de la estructura. Las  $Z_{mn}$  representan impedancias dadas por el factor que multiplica a la corriente en la ecuación (16) y que son constantes y fácilmente obtenidas a partir de los elementos geométricos de la estructura. La matriz de corrientes se resuelve multiplicando la matriz de campo eléctrico, obtenida mediante las mediciones, por la inversa de la matriz de impedancias.

Considérese por ejemplo la figura 3. Con una antena de dimensiones adecuadas, se mide el campo  $E_m$  cerca de la ABP en un número suficiente de puntos; usando las ecuaciones (16) y (17) se pueden calcular, en módulo y fase, las corrientes virtuales en cada punto de medición.

Una vez obtenidas las corrientes virtuales, se calcula el campo lejano usando la teoría de

arreglos, bajo la consideración de que las corrientes calculadas representan un arreglo de elementos puntuales que generan ese campo lejano. El campo radiado por un arreglo de fuentes puntuales está dado por la ecuación (18):

$$E_T = E_0 \sum_{n=1}^M I_n e^{j\beta nd(f(\theta, \phi) + \alpha_n)} \quad (18)$$

En (18)  $E_0$  representa el campo de una de las antenas del arreglo, en este caso de fuentes puntuales y cuyo valor se considera 1; la suma de los campos individuales de cada antena considera la diferencia de fase debida a la distancia y a la posición del punto de cálculo ( $\beta d$ ), definido por  $(\theta, \phi)$ , y la fase relativa de la corriente respecto de la antena de referencia ( $\alpha$ ).

### 5. EXPERIMENTO

El trabajo de experimentación fue hecho sobre una antena LTE de 1.4 m de longitud, trabajando entre 1.7 GHz y 2.7 GHz. La prueba de campo cercano se hizo en una cámara anecoica a 4 m de distancia. Posteriormente, se midió el campo sobre la superficie protectora de la ABP, midiendo con una antena pequeña, como muestra la figura 3.

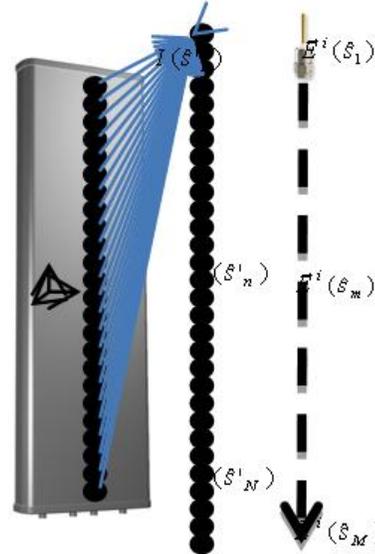
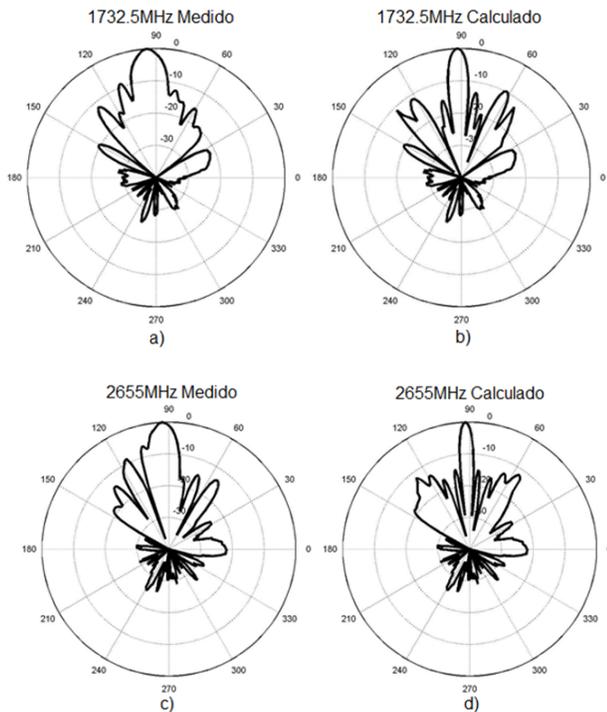


Fig. 3. Geometría de la medición.

Una vez medido el campo, calculamos las corrientes virtuales usando la ecuación de Pocklington discreta (ecuación 16) y finalmente el campo lejano usando la teoría de arreglos (ecuación 18).



**Fig. 4.** Diagramas de radiación a) Medido en campo cercano y b) Calculado para 1732.5 MHz; c) Medido en campo cercano y d) Calculado para 2655 MHz.

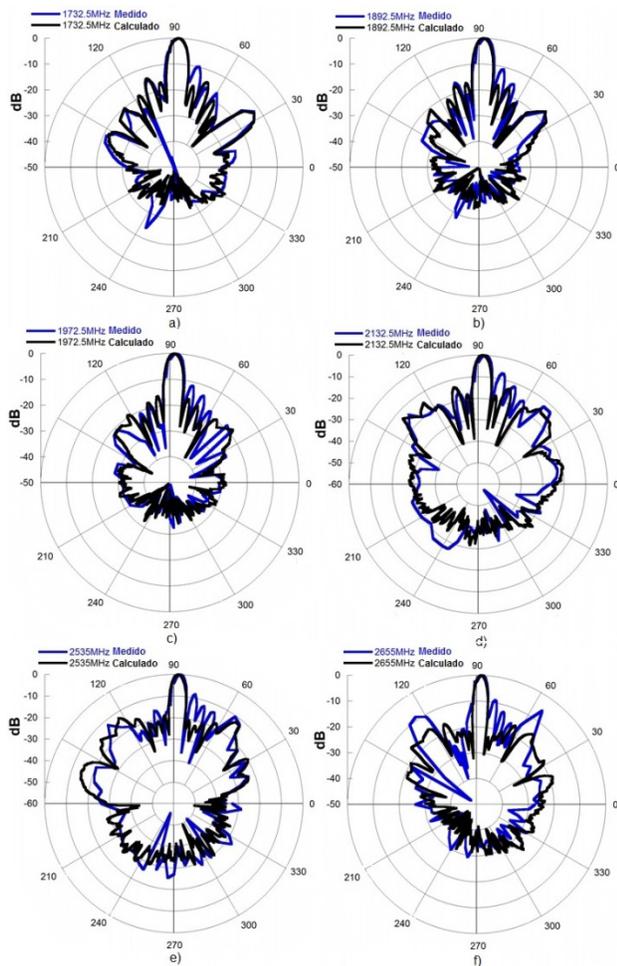
La figura 4 muestra la comparación entre el campo cercano medido y el campo lejano calculado, para dos frecuencias 1732.5 y 2655 MHz. Se observa como el diagrama calculado afina el campo cercano, sobre todo haciendo más evidentes los ceros de campo y más angosto el lóbulo principal. Es necesario aclarar que la corrección fue hecha entre  $45^\circ$  y  $135^\circ$ . El ángulo de  $0^\circ$  en las gráficas representa la referencia definida por el equipo de medición y de cómputo en la cámara anecoica, por lo que la dirección del lóbulo principal es  $90^\circ$ .

Para comprobar nuestro procedimiento, se realizaron mediciones de una antena LTE en el Sitio de Calibración de Antenas del Centro Nacional de Metrología (CALTS-CENAM). Se entiende que, por ser un sistema abierto, es posible tener efectos de interferencia directa de otras antenas o de reflexiones en el proceso de medición, sin embargo los resultados ilustran con cierta claridad la exactitud del procedimiento propuesto, como se observa en las figura 5. Es evidente la similitud entre los campos medidos (en campo lejano) y los calculados mediante la ecuación de Pocklington, notando algunas diferencias en los lóbulos

secundarios, acentuadas en las frecuencias altas. Las diferencias se pueden deber a las características de la antena de detección, usada en el cálculo, o quizá a reflexiones o interferencias en el lugar de medición.

## CONCLUSIONES

Hemos presentado en este trabajo nuestra propuesta para obtener campo lejano a partir de la medición de campo en la región de Rayleigh de una antena cuyo diagrama de radiación se desconoce. El procedimiento define corrientes virtuales cerca de la antena para posteriormente usarlas para el cálculo de campo lejano mediante la teoría de arreglos. Los resultados comparados con mediciones de campo a distancias adecuadas, muestran una similitud que comprueba que el procedimiento es aceptablemente preciso. La reproducción del lóbulo principal es casi exacta, aunque existen diferencias, principalmente en los lóbulos laterales en algunas frecuencias; consideramos que esas diferencias se deben a que la antena de prueba no es del todo adecuada, estamos ahora desarrollando antenas que permitirán afinar el método.



**Fig. 5.** Comparación de campo lejano medido (azul) y calculado (negro) para a) 1732.5, b)1892.5, c)1972.5, d)2132.5, e)2535 y f)2655 MHz.

**REFERENCIAS**

[1] Dan Slater “Near-Field Antenna Measurement” Artech House Publishers. Norwood MA, USA, 1991

[2] Stuart Gregson, John McCormick, Clive Parini, “Principles of Planar Near-Field Measurement” IET Electromagnetics Wave Series 53, Londen United Kingdom 2007

[3] H. C. Pocklington, “Electric Oscillations in Wire” Cambridge Philosophical Society Proceedings, London England, Vol 9, pp 324-332, 1897

[4] Barrera-Figueroa, V., Sosa-Pedroza, J. and López-Bonilla, J. *Simplification of Pocklington’s integral equation for arbitrary bent thin wires*, Boundary Elements XXVII edition, (Electrical Engineering and Electromagnetics), Editors A. Kassab, C. A. Brebbia, E. Divo and D. Poljak.

WIT Trans. on Modelling and Simulation, WIT Press, vol. 39, pp. 563-574, 2005.

[5] Constantine Balanis “Antenna Theory, Analysis and Design” John Wiley and Sons, 1982.

[6] R. F. Harrington, “Field Computation by Moment Methods” Mc Millan, New York 1968.

# DETERMINACIÓN DE COEFICIENTES DE TEMPERATURA DE PATRONES DE AUTOINDUCTANCIA

José A. Moreno Hernández  
Centro Nacional de Metrología  
km 4.5 Carretera a los Cués, El Marqués, Qro., México  
+52 (442) 211 05 00, jmoreno@cenam.mx

**Resumen:** Para brindar mayor soporte técnico al mantenimiento del Patrón Nacional de Autoinductancia, realizado en el Laboratorio de Impedancia del CENAM, y para la realización de una comparación internacional de autoinductancia, se realizó la determinación de los coeficientes de temperatura de autoinductancia y de resistencia eléctrica de 7 inductores patrón de 10 mH. El coeficiente de temperatura de resistencia se determinó mediante técnicas de medición en corriente alterna y en corriente continua. Se presentan los resultados de estas determinaciones y discusión sobre ellas.

## 1. INTRODUCCIÓN

El Patrón Nacional de Autoinductancia (PNA) es mantenido empleando inductores de valor nominal de 10 mH con núcleo toroidal no magnético con arrollamiento astático y simétrico, lo cual contribuye a la estabilidad del inductor y a que el coeficiente de temperatura de inductancia sea pequeño y constante, los cuales son calibrados a una temperatura ambiente nominal de 23 °C. Al realizar la medición de los inductores su temperatura no coincide con esta temperatura nominal, por lo cual es necesario realizar correcciones empleando su coeficiente de temperatura de autoinductancia (CTA). Del mismo modo, en comparaciones internacionales es muy importante definir una temperatura nominal de medición y proveer el CTA de los patrones viajeros para permitir la realización de dichas correcciones.

En muchos Institutos Nacionales de Metrología (INM) los inductores del tipo GR1482 se emplean para mantener las referencias nacionales, y también son usados ampliamente para la realización de comparaciones internacionales [1]. En estudios realizados en los INM de Alemania y de la India se ha encontrado que el CTA de estos inductores no corresponde al especificado por el fabricante [2, 3], que nominalmente es de  $(30 \pm 10) \mu\text{H}/\text{H}$  por °C, por lo cual se advierte que es necesaria la determinación del CTA de cada inductor en particular.

El fabricante de este tipo de inductores indica que la resistencia eléctrica del devanado del inductor también cambia con la temperatura, especificando que el coeficiente de temperatura de resistencia del inductor (CTR) es de  $32.3 \text{ m}\Omega/\text{°C}$  para inductores de

10 mH. Esta característica podría ser usada para determinar la temperatura del inductor a través de la medición de la resistencia eléctrica del devanado del mismo, pero además sería posible correlacionar los cambios de autoinductancia y de resistencia eléctrica del inductor para el aseguramiento de las mediciones durante una comparación internacional, principalmente para evaluar efectos de transporte.

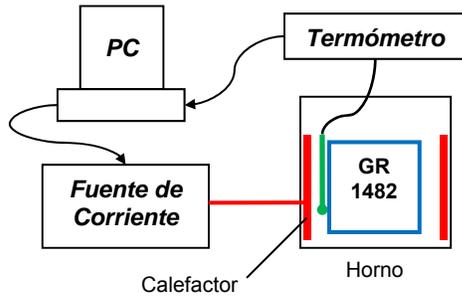
Bajo esta idea, se realizó la determinación de los coeficientes de temperatura de un total de 7 inductores, de los cuales 4 pertenecen al grupo de patrones que permiten el mantenimiento del PNA, y el resto servirán para realizar la comparación internacional SIM.EM-K3 piloteada por el CENAM.

## 2. SISTEMA PARA LA DETERMINACIÓN DE LOS COEFICIENTES DE TEMPERATURA

Para la determinación del CTA y del CTR se realiza un solo experimento que consiste en realizar la medición de autoinductancia y de resistencia eléctrica en corriente alterna empleando un puente RLC a distintas temperaturas del inductor. Para el caso del CTR esto también se puede realizar en corriente continua mediante el uso de un multímetro, lo cual se hizo para el caso de uno de los inductores para evaluar la equivalencia entre el CTR determinado en corriente alterna y el CTR determinado en corriente continua.

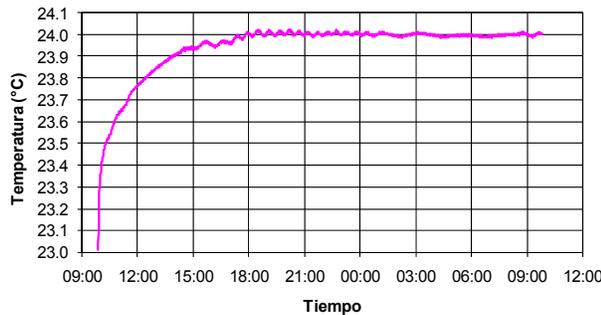
Para cambiar la temperatura de los inductores se empleó un horno cuyo valor de temperatura se establece y se mide a través de un sistema digital automático como el mostrado en la figura 1. El programa de computadora consta de un control PID digital cuyas constantes fueron determinadas

empleando las reglas de sintonización Ziegler-Nichols [4] a través de la obtención de datos experimentales, el cual trabaja con ciclos de ajuste de 1 minuto, lo cual es suficiente considerando que la constante de tiempo del sistema es del orden de 400 minutos.



**Fig. 1.** Sistema de Control de Temperatura.

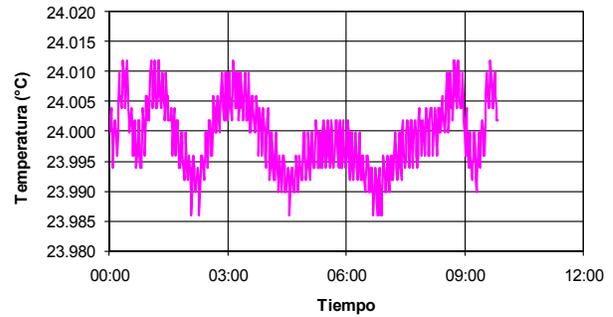
El horno alcanza su temperatura estacionaria en aproximadamente 12 horas, para cambios de 1°C de temperatura, tal como ilustra en la figura 2.



**Fig. 2.** Respuesta de temperatura del horno para un incremento de 1°C.

Una vez que la temperatura alcanza su estado estacionario, el control mantiene la temperatura dentro de un intervalo típico de  $\pm 0.02$  °C, tal como se muestra en la figura 3, la cual ilustra una vista ampliada de las últimas 10 horas de la gráfica de la figura 2.

Cabe mencionar que este mismo sistema de control sirvió de base para la construcción de hornos controlados en temperatura que están siendo incorporados al PNA, los cuales tienen una estabilidad mejor a 0.02 °C y permiten disminuir las componentes de incertidumbre por efectos ambientales.

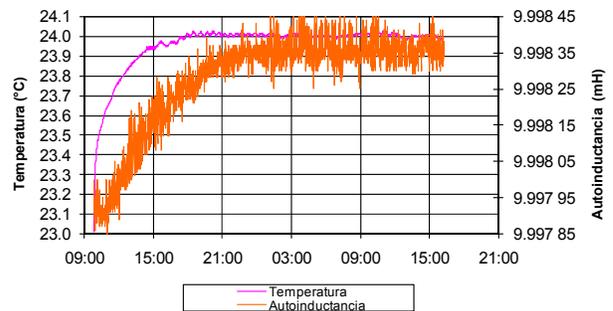


**Fig. 3.** Estabilidad del horno durante 9 horas.

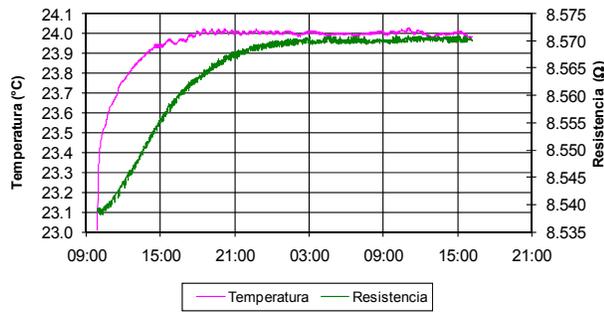
### 3. CAMBIOS DINÁMICOS DE LA AUTOINDUCTANCIA Y RESISTENCIA ELÉCTRICA CON LA TEMPERATURA

Como ya se mencionó, la determinación del CTA y del CTR en corriente alterna se logra con un solo experimento, que fue realizado empleando un puente RLC tipo GR1693 con resolución relativa de  $10^{-6}$  a una frecuencia de 1 kHz, tomando lecturas cada minuto. Esto permitió visualizar el cambio dinámico que tiene la autoinductancia y la resistencia eléctrica con la temperatura.

Las figuras 4 y 5 muestran la evolución en el tiempo de la autoinductancia y resistencia eléctrica con la temperatura en aproximadamente 30 horas. Se observa que la autoinductancia y la resistencia eléctrica no responden de manera inmediata a los cambios de temperatura, teniendo un tiempo de retraso de aproximadamente 45 minutos, observándose también que su estado estacionario se alcanza de 6 a 7 horas después que lo hace la temperatura.

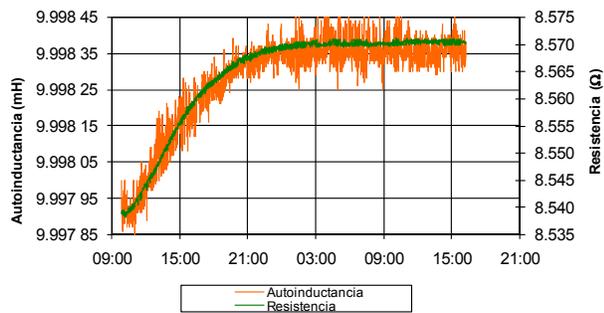


**Fig. 4.** Mediciones de temperatura e autoinductancia durante 30 horas.



**Fig. 5.** Mediciones de temperatura y resistencia eléctrica durante 30 horas.

La figura 6 muestra claramente que la autoinductancia y la resistencia eléctrica están correlacionadas a través de la temperatura, lo cual puede ser aprovechado para asegurar las mediciones de los patrones viajeros de la comparación SIM.EM-K3, principalmente cuando estos son transportados entre los laboratorios participantes.



**Fig. 6.** Mediciones de temperatura e autoinductancia durante 30 horas.

#### 4. DETERMINACIÓN DEL CTA Y CTR EN CORRIENTE ALTERNA

Para determinar el CTA y el CTR se midió la autoinductancia y resistencia eléctrica de los inductores a una frecuencia de 1 kHz en 4 temperaturas distintas siguiendo una secuencia determinada para revelar posibles efectos de histéresis debidos a ciclos térmicos, tal como lo realizó Fiebiger y Dröge [2].

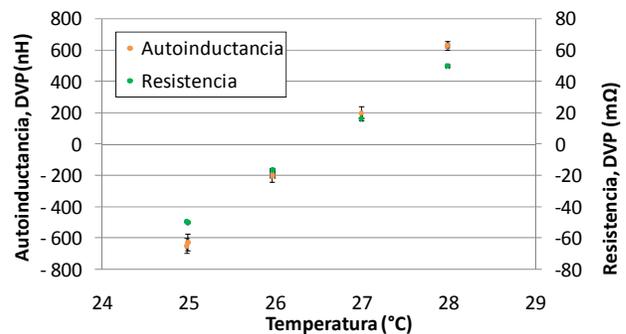
Las mediciones se realizaron iniciando en 25 °C hasta llegar a 28 °C, regresando a 25 °C. Esta secuencia de mediciones se realizó en incrementos de 1 °C, excepto para el último caso, para el cual se realizó un decremento de 3 °C. Para cada temperatura se calculó el valor promedio y

desviación estándar de las lecturas para un periodo de tiempo de al menos 3 horas una vez que la autoinductancia y resistencia eléctrica alcanzaron su estado estacionario.

La tabla 1 muestra los resultados para el caso de uno de los inductores caracterizados, y la figura 7 ilustra estos mismos resultados en forma gráfica, donde observa que ambos coeficientes son lineales. A diferencia de lo encontrado por Fiebiger y Dröge [2], no se observó ningún efecto significativo de histéresis, lo cual abre un campo de investigación para explicar esta diferencia.

Temperatura ± σ (°C)	Autoinductancia Desv. Valor Prom. ± σ (nH)	Resistencia Desv. Valor Prom. ± σ (mΩ)
24.988 ± 0.010	-625 ± 54	-49.97 ± 0.39
25.963 ± 0.024	-201 ± 42	-16.56 ± 0.40
26.992 ± 0.011	197 ± 42	16.50 ± 0.36
27.982 ± 0.020	629 ± 31	50.03 ± 0.40
24.974 ± 0.007	-648 ± 47	-49.46 ± 0.43

**Tabla 1.** Mediciones de Autoinductancia y Resistencia eléctrica a 1 kHz del inductor L3.



**Fig. 7.** Mediciones de Autoinductancia y Resistencia eléctrica a 1 kHz del inductor L3.

El valor del CTA y del CTR se determinó a través del método de mínimos cuadrados [5]. Tal como lo realizaron Fiebiger y Dröge [2] se estimó la incertidumbre expandida del CTA y del CTR tomando en cuenta la dispersión individual de cada punto de medición, adicionando la contribución de la dispersión de las mediciones de temperatura.

Tal como se mencionó, se determinaron los coeficientes de un total de 7 inductores, cuyos resultados se muestran en la tabla 2. Se puede observar que en 4 de los 7 inductores el CTA rebasa la especificación del fabricante, tal como se

encontró en [2, 3], mientras que en el resto de los casos se encuentra dentro de lo especificado, pero siempre es mayor al esperado (30  $\mu\text{H}/\text{H}$  por  $^{\circ}\text{C}$ ).

En el caso del CTR no se cuenta con los límites de especificación del fabricante, sin embargo se observa que los valores determinados se encuentran alrededor del valor esperado dentro de un intervalo de  $\pm 0.6 \text{ m}\Omega/^{\circ}\text{C}$ .

Inductor	CTA ( $\mu\text{H}/\text{H}$ por $^{\circ}\text{C}$ )	CTR ( $\text{m}\Omega/^{\circ}\text{C}$ )
L1	44.4 $\pm$ 2.4	32.36 $\pm$ 0.27
L2	39.0 $\pm$ 1.6	32.7 $\pm$ 1.7
L3	41.9 $\pm$ 3.4	33.15 $\pm$ 0.74
L4	41.9 $\pm$ 3.6	32.9 $\pm$ 6.9
L5	37.3 $\pm$ 1.8	32.3 $\pm$ 7.7
L6	48.6 $\pm$ 1.6	32 $\pm$ 13
L7	37.6 $\pm$ 1.4	33.26 $\pm$ 0.35

**Tabla 2.** CTA y CTR de los inductores caracterizados.

Para efectos de la realización de las correcciones de autoinductancia por temperatura mediante la medición de resistencia eléctrica del devanado del inductor conviene encontrar un coeficiente de resistencia de autoinductancia (CRA) definido por el cociente del CTA y el CTR, tal como lo muestra la ecuación 1.

$$\text{CRA} = \frac{\text{CTA}}{\text{CTR}} \quad (1)$$

La tabla 3 muestra el valor de este coeficiente para los 7 inductores caracterizados

Inductor	CRA ( $\mu\text{H}/\text{H}$ por $\text{m}\Omega$ )
L1	1.373 $\pm$ 0.016
L2	1.192 $\pm$ 0.095
L3	1.26 $\pm$ 0.10
L4	1.24 $\pm$ 0.27
L5	1.14 $\pm$ 0.32
L6	1.47 $\pm$ 0.61
L7	1.32 $\pm$ 0.41

**Tabla 3.** CRA de los inductores caracterizados.

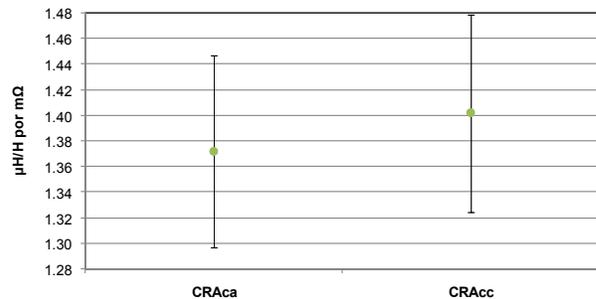
A partir de esta información, se encontró que se requiere medir la resistencia eléctrica del inductor con una incertidumbre menor a 0.68  $\text{m}\Omega$  para lograr

correcciones de autoinductancia con incertidumbre menor a 1  $\mu\text{H}/\text{H}$ , lo cual resulta complicado lograr por medio un puente RLC, pero podría realizarse por medio de un multímetro de alta exactitud. Por lo anterior, se requiere saber si el CTR determinado en corriente alterna es válido para ser usado con mediciones en corriente continua.

### 5. CRA EN CORRIENTE CONTINUA

Esta determinación fue realizada solo para el inductor L1 a través de la determinación del CTR en corriente continua empleando el mismo sistema de medición, sustituyendo el puente RLC por un multímetro de alta exactitud de 8 ½ dígitos en la función de medición de 4 terminales, siguiendo el método ya descrito.

El CRA determinado en corriente continua fue de (1.402  $\pm$  0.077)  $\mu\text{H}/\text{H}$  por  $\text{m}\Omega$ , el cual solo difiere 0.03  $\mu\text{H}/\text{H}$  por  $\text{m}\Omega$  del valor del CRA en corriente alterna, tal como se ilustra gráficamente en la figura 8, de donde se concluye que para efectos de correcciones de autoinductancia por temperatura midiendo resistencia eléctrica ambos coeficientes son equivalentes dentro de su incertidumbre.



**Fig. 8.** CRA en corriente alterna y en corriente continua.

### 6. DISCUSIÓN SOBRE EL USO DEL CRA

En la práctica, para realizar correcciones de autoinductancia por efecto de temperatura se tiene la alternativa de emplear el CRA determinado en corriente alterna o en corriente continua. La decisión de usar este medio no radica totalmente en el conocimiento del CRA, sino también en el conocimiento del valor de resistencia eléctrica del inductor a una temperatura de referencia, el cual puede lograrse con mejor exactitud empleando una técnica de medición en corriente continua. No

obstante lo anterior, es necesario realizar un estudio adicional sobre la estabilidad a largo plazo del valor de resistencia eléctrica del inductor, que para efectos de una comparación internacional podría representar una contribución de incertidumbre crítica.

## 7. CONCLUSIONES

En este trabajo se presentaron las determinaciones experimentales del CTA y del CTR en corriente alterna de 7 inductores patrón, realizadas a través de un solo experimento de medición. Estas determinaciones permiten reducir las contribuciones de incertidumbre por correcciones en temperatura del PNA, dando así mayor soporte técnico al mismo, así como para la realización de la comparación SIM.EM-K3.

Las características de los CTA encontradas en otros INM, respecto a las especificaciones del fabricante, coinciden con las encontradas en este trabajo. Así mismo, los efectos de histéresis descritos en otros trabajos no se presentaron de manera significativa, lo cual puede ser objeto de experimentación y posterior estudio.

Los resultados permiten concluir que el CRA calculado en corriente alterna y en corriente continua son equivalentes, y podrían permitir su empleo para realizar correcciones de autoinductancia, requiriendo adicionalmente conocer el valor de resistencia eléctrica del inductor a una temperatura de referencia y su estabilidad a largo plazo.

## AGRADECIMIENTOS

El autor agradece al Ing. Jaime Peña y al M. en C. Felipe Hernández por su trabajo y contribuciones hechas al presente documento.

## REFERENCIAS

- [1] CCEM WGKC/2001-15, "International Comparison of 10 mH Inductance Standards at 1 kHz CCEM-K3 Final Report", 2001, [http://kcdb.bipm.org/AppendixB/appbresults/cce-m-k3/ccem-k3\\_final\\_report.pdf](http://kcdb.bipm.org/AppendixB/appbresults/cce-m-k3/ccem-k3_final_report.pdf), 2014-05-28.
- [2] A. Fiebiger, K. Dröge, "Bestimmung der Temperaturkoeffizienten von

Induktivitätsnormalen des Typs GR 1482", PTB-Mitteilungen 94 1/84, pp 10-14.

- [3] Satish, M.A. Ansari, A.K. Saxena, "Determination and Comparison of Temperature Coefficients of Standards Using Different Methods", CPEM 2008 Digest.
- [4] Katsuhiko Ogata, "Ingeniería de Control Moderna", Prentice Hall, 1993, pp.637-639.
- [5] Natrella, "Experimental Statistics", Handbook 91 NIST, 1966, Chapter 5.

# METROLOGÍA BIOMÉDICA, VALIDACIÓN DEL MÉTODO EN LA CALIBRACIÓN DE DESFIBRILADORES

Diego Almeida, Roberto Paredes, Edy Alemán, David Alemán  
INNOVATEC Industrial Solutions Cía. Ltda.,  
EMCO Electrónica Médica & Control Cía. Ltda.  
Quito Ecuador  
593 2 2397094

[almeidadiego25@hotmail.com](mailto:almeidadiego25@hotmail.com), [rcarlospc@yahoo.com](mailto:rcarlospc@yahoo.com), [albert\\_aleman@msn.com](mailto:albert_aleman@msn.com), [edyaleman@gmail.com](mailto:edyaleman@gmail.com)

**Resumen:** La salud es muy importante para cada ser humano y depende fundamentalmente de la capacidad de obtener un diagnóstico fiable. Actualmente las mediciones de la presión arterial, la altura, el peso, la cantidad de glucosa en la sangre, la temperatura, el ritmo cardíaco, la cantidad de oxígeno en la sangre, etc., tienen cada vez mayor importancia en la seguridad y el bienestar del paciente. Para controlar cada uno de estos parámetros hay una ciencia dedicada a las mediciones que se conoce como Metrología. La Metrología cumple un papel muy importante en el desarrollo industrial de Ecuador y principalmente en la salud humana. Dando la debida importancia a esta área, desde hace varios años, se ha estado investigando y desarrollando la Metrología Biomédica en Ecuador con el fin de conocer las necesidades de medición en el campo de la salud, por lo que, la empresa EMCO Electrónica Médica & Control Cía. Ltda., se dedica a la calibración de equipos médicos. Los principales equipos médicos que calibra la empresa son: monitores de presión arterial, desfibriladores, monitores de signos vitales, pulsioxímetros SpO<sub>2</sub>, electrocardiógrafos, esfigmomanómetros, unidades de electro cirugía, máquinas de anestesia y ventiladores mecánicos (equipos de soporte vital).

Para reafirmar la competencia técnica, el departamento de Metrología de EMCO Electrónica Médica & Control se encuentra en proceso de acreditación en las magnitudes de temperatura, baja frecuencia, energía y presión las cuales cubren la calibración de los mencionados equipos. Por lo tanto este artículo tiene como objetivo presentar el procedimiento, la validación y el cálculo de incertidumbre en la calibración de los desfibriladores manuales.

## 1. INTRODUCCIÓN

Siendo la Metrología una ciencia de gran importancia para la salud humana, se debe tomar en cuenta que no se dado la respectiva importancia a esta área de la metrología y se conoce que en el Ecuador y en algunos países en Sur América no existen laboratorios acreditados en el área de Metrología Biomédica, es por esta razón que nos hemos preocupado por mediciones confiables en equipos médicos.

Por tal motivo se ha ido desarrollando, en base a trabajos efectuados en algunos países de la región y en el trabajo habitual, un procedimiento con su respectivo cálculo de incertidumbre para la calibración de los desfibriladores con el objetivo de informar su importancia, validar el método y poder continuar con el proceso de la Acreditación.

Sobre la fibrilación ventricular o trastorno del ritmo cardíaco diremos que es una por no decir la más grave de todas las arritmias cardíacas; la cual, si no se detiene en 2 o 3 minutos, es casi siempre mortal. Se denomina fibrilación ventricular o trastorno del

ritmo cardíaco que presenta un ritmo ventricular rápido (>250 latidos por minuto), irregular, de morfología caótica y que lleva irremediamente a la pérdida total de la contracción cardíaca, con una falta total del bombeo sanguíneo y por tanto a la muerte del paciente.

Es el ritmo final en la mayoría de las muertes súbitas y puede aparecer como complicación en prácticamente todas las patologías cardíacas. En la mayoría (entre el 75-80%) tienen enfermedad coronaria, cerca de un 20% otros tipos de patología cardíaca como la miocardiopatía hipertrófica y la miocardiopatía dilatada y finalmente en un 5% en los que no se detecta patología.

Dentro de este último grupo se ha identificado un subgrupo que presenta el denominado Síndrome de Brugada, una anomalía de origen genético que afecta al canal del sodio cardíaco.

Este síndrome tiene un ECG característico con bloqueo de rama derecha y elevación del segmento ST en las derivaciones derechas.

El único tratamiento eficaz es la desfibrilación, que consiste en dar un choque eléctrico de corriente continua que despolariza simultáneamente todo el corazón, provocando en caso de éxito y tras una pausa, una actividad eléctrica normal o por lo menos eficaz. La eficacia de este tratamiento disminuye con el paso de los minutos. En caso de darse precozmente (antes de los cinco minutos) tiene una supervivencia de 49 – 75 % y desciende cada minuto un 10 – 15 %.

En caso de que el paciente presente una posibilidad alta de tener una fibrilación ventricular se puede plantear, si es pertinente, la implantación de un desfibrilador automático implantable (DAI) [1] ver figura 1.

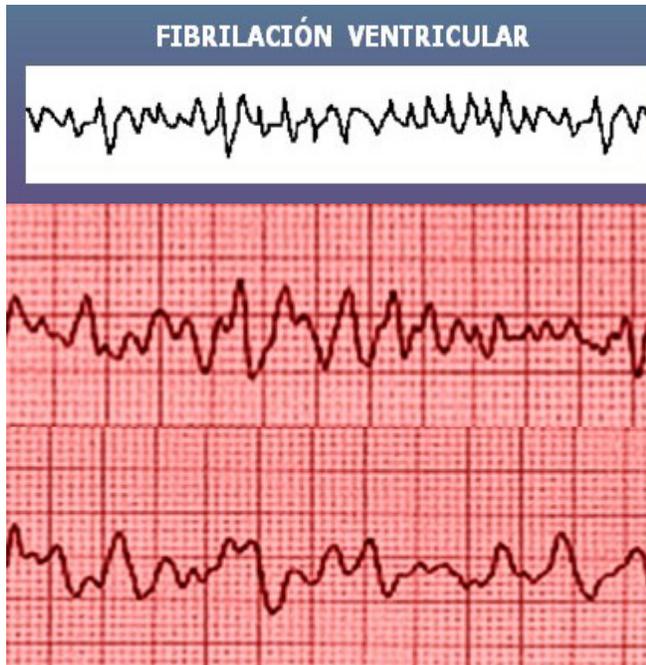


Fig. 1. Ejemplo de señales de fibrilación ventricular

Puede ser administrado de forma electiva o urgente, si la situación compromete la vida del paciente.

Las señales eléctricas o polarización eléctrica que provocan la contracción de los músculos cardíacos trabajan de manera sincronizada (cíclica) y única, cuando existe una alteración por patologías cardíacas o evento externo (Ej: alteraciones por accidentes) la señal sincronizada se altera y existe un desequilibrio en el funcionamiento del corazón como lo muestra la figura 2.

El objetivo de desfibrilador es despolarizar (inicialización) el sistema eléctrico en el corazón.

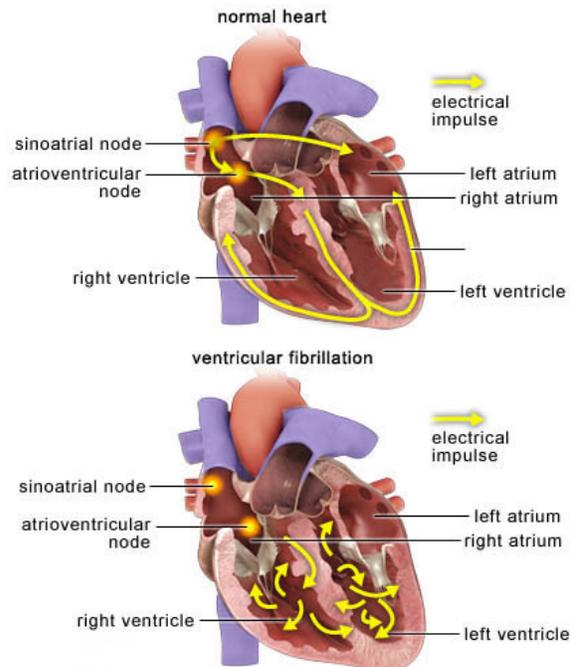


Fig. 2. Gráfico de corazón normal vs corazón en fibrilación ventricular

## 2. PROCEDIMIENTO DE CALIBRACIÓN

La calibración de desfibriladores consiste en determinar el error de la medición, lo cual es la relación entre los valores de las magnitudes indicados por valores representados por una medida materializada y los valores correspondientes determinados por medio de los patrones (1).

Para nuestro caso se utilizó como patrón, un analizador de desfibriladores Marca: FLUKE BIOMEDICAL, Modelo: IMPULSE 7000DP. Dicho patrón tiene una trazabilidad a través de un laboratorio externo competente.

El método utilizado para la calibración del desfibrilador se conoce como comparación. Se ha seleccionado para las pruebas un desfibrilador marca: HP, modelo: 43120A como generador de energía con un rango de descarga de 0 a 360 J.

1. Comprobar que las baterías del EBC Equipo bajo calibración se encuentren operativas según procedimiento interno.
2. Comprobar que las paletas de descarga estén libres de suciedad, óxido y gel conductivo.

3. Comprobar estado de cables y conectores.
4. Dejar encendidos el Patrón 15 minutos antes de la medición.
5. Seleccionar puntos de descargas en función del uso del desfibrilador ya sea paciente pediátrico o adulto. Ver tabla 1.
6. Iniciar la medición por el punto más bajo de escala seleccionada.
7. Tomar cinco mediciones por cada punto hasta llegar al punto más alto de la escala seleccionada.

ADULTO		PEDIÁTRICO	
MONOFÁSICO	BIFÁSICO	MONOFÁSICO	BIFÁSICO
J	J	J	J
50	30	10	5
100	50	50	30
160	75	100	50
250	100	160	75
300	150	250	100
360	200	300	150

**Tabla. 1.** Valores nominales de calibración en función de tipo de paciente

Nota: Los valores podrían variar de acuerdo al modelo y marca del equipo.

Para el caso de nuestro estudio los puntos de calibración particular que se han tomado son de 50 J, 100 J, 160 J, 250 J, 300 J, 360 J.

Una vez que hayamos tomado todas las mediciones estas serán registradas para el cálculo correspondiente.



**Fig. 1.** Ejemplo de calibración

### 3. RESULTADOS

$$\Delta e_x = EBC - P \tag{1}$$

$\Delta e_x$  = Error de indicación del equipo bajo calibración.  
 EBC = Equipo bajo calibración  
 P = Patrón

Para la estimación de la incertidumbre en la calibración de desfibriladores, el equipo bajo prueba genera la variable y el patrón de trabajo la mide, por lo tanto, deben tenerse en cuenta las siguientes actividades [3]:

Modelo de medición. El error en la indicación del equipo bajo calibración a una energía cualquiera está dado por el siguiente modelo de medición:

$$\Delta e_x = (e_{I(X)} + \delta e_{I(X)}) - \left( e_{I(S)} - \Delta e_{I(S)} + \delta e_{I(S)} + \delta e_{S(D)} \right) \tag{2}$$

Donde cada uno de los factores de influencia son:

$\Delta e_x$ : Error de indicación del equipo bajo calibración.

$e_{I(X)}$ : Energía indicada por el equipo bajo calibración.

$\delta e_{I(X)}$ : Desviación posible (desconocida) que resulta por la resolución finita en la indicación del equipo bajo calibración.

$e_{I(S)}$ : Energía indicada por el patrón de referencia.

$\Delta e_{I(S)}$ : Error de indicación del patrón de referencia según su certificado de calibración.

$\delta e_{I(S)}$ : Desviación posible (desconocida) que resulta por la resolución en la indicación del patrón de referencia.

$\delta e_{S(D)}$ : Desviación posible (desconocida) del error de indicación del patrón de referencia que resulta de derivas respecto a su última calibración.

$e_{I(X)}$ ; Evaluar la energía promedio de 5 mediciones tomadas en él equipo bajo calibración como una incertidumbre Tipo A.

$\sigma_y$  Es la desviación standard de los n resultados, es:

$$\sigma_y = \sqrt{\frac{1}{(n-1)} \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \quad (3)$$

La desviación standard de la media de los n resultados, es:

$$u(e_{I(X)}) = \frac{\sigma_y}{\sqrt{n}} \quad (3.1)$$

$\delta e_{I(X)}$ ; Evaluar la mínima división de escala del equipo bajo calibración como una incertidumbre Tipo B. El valor esperado para la corrección es cero.

$$u(\delta e_{I(X)}) = \frac{\text{Resolución}}{2\sqrt{3}} \quad (4)$$

$\delta e_{I(S)}$ ; Evaluar la mínima resolución del patrón de referencia como una incertidumbre Tipo B. El valor esperado para la corrección es cero.

$$u(\delta e_{I(S)}) = \frac{\text{Resolución}}{2\sqrt{3}} \quad (5)$$

$\Delta e_{I(S)}$ ; de acuerdo al certificado de calibración del patrón de referencia, a la energía actual de medición, el error del patrón y la incertidumbre expandida reportada para este punto con k = 2.

$$u(\Delta e_{I(S)}) = u(\text{patrón}) + u(\text{corrección\_no\_realizada}) \quad (6)$$

$$u(\Delta e_{I(S)}) = \frac{U}{2} + \frac{\text{Error}}{\sqrt{3}}$$

$\delta e_{S(D)}$ ; Evaluar el historial de las calibraciones del patrón como una incertidumbre Tipo B. Se ha establecido que se tiene una deriva de la incertidumbre entre calibraciones. El valor esperado para la corrección es asumido igual a cero y su incertidumbre estándar es estimada por:

$$u(\delta e_{S(D)}) = \frac{\text{Deriva}}{2\sqrt{3}} \quad (7)$$

Los coeficientes de sensibilidad de la ecuación (2) son igual a uno

$$\left(\frac{\partial \Delta e_x}{\partial e_{I(X)}}\right)^2 = \left(\frac{\partial \Delta e_x}{\delta e_{I(X)}}\right)^2 = \left(\frac{\partial \Delta e_x}{\delta e_{I(S)}}\right)^2 = \left(\frac{\partial \Delta e_x}{\Delta e_{I(S)}}\right)^2$$

$$= \left(\frac{\partial \Delta e_x}{\delta e_{S(D)}}\right)^2 = 1$$

Por lo tanto la forma en la que se combina estas incertidumbres según la GUM [2] es la siguiente:

$$u_c(\Delta e_x) = \sqrt{u^2(e_{I(X)}) * \left(\frac{\partial \Delta e_x}{\partial e_{I(X)}}\right)^2 + u^2(\delta e_{I(X)}) * \left(\frac{\partial \Delta e_x}{\delta e_{I(X)}}\right)^2 + u^2(\delta e_{I(S)}) * \left(\frac{\partial \Delta e_x}{\delta e_{I(S)}}\right)^2 + u^2(\Delta e_{I(S)}) * \left(\frac{\partial \Delta e_x}{\Delta e_{I(S)}}\right)^2 + u^2(\delta e_{S(D)}) * \left(\frac{\partial \Delta e_x}{\delta e_{S(D)}}\right)^2} \quad (8)$$

Luego de estimar la incertidumbre combinada procedemos a calcular los grados de libertad según la siguiente expresión:

$$v_{eff} = \frac{u_c^4(\Delta e_x)}{\sum_{i=1}^N \frac{1}{v_i} \left(\frac{\partial \mathcal{J}}{\partial x_i}\right)^4 u^4(x_i)} \quad (9)$$

$v_{eff}$  = Número de grados de libertad de la medición  
 $u_c(\Delta e_x)$  = Incertidumbre combinada de la medición  
 $u(x_i)$  = Incertidumbre de la medición de cada factor de influencia.

Para nuestro caso hemos obtenido un factor k = 2 para una distribución normal corresponde a una probabilidad de cobertura de aproximadamente el 95%

$$U_{k=2} = 2 * u_c(e) \quad (10)$$

### 3.1. Resultados A

Los resultados obtenidos de varias calibraciones se evaluaron en función del error normalizado (11).

$$EN = \frac{|E_{técnico1} - E_{técnico2}|}{\sqrt{U_{técnico1}^2 + U_{técnico2}^2}} \quad (11)$$

Se realizaron calibraciones de dos desfibriladores con dos diferentes técnicos. Ver tablas 2 y 3.

Es importante aclarar que los errores obtenidos deben ser siempre  $\pm 10\%$  del valor nominal medido, esto se debe a que la dosificación debe ser proporcional al peso del paciente, si la dosificación es menor a los establecido la energía no alcanza a detener la fibrilación y se pierde tiempo en la resucitación del paciente y la dosificación es mayor la energía suministrada puede detener definitivamente el corazón.

Valor nominal	Error 1	U1	Error 2	U2	EN
J	J	J	J	J	J
50	3,0	0,6	4,0	1,2	0,7
100	3,7	0,9	5,3	1,7	0,8
160	3,1	2,2	5,0	1,5	0,7
250	3,4	2,6	6,3	4,2	0,6

**Tabla 2.** Valores obtenidos por dos mediciones evaluando con el error normalizado del equipo HD-9000C

Valor nominal	Error 1	U1	Error 2	U2	EN
J	J	J	J	J	J
50	-1,2	2,4	0	1,2	0,4
100	-1,8	1,2	-1,3	1,3	0,3
160	-0,1	1,3	1,0	1,2	0,6
300	-4,9	2,6	-2,0	1,2	1,0

**Tabla 3.** Valores obtenidos por dos mediciones evaluando con el error normalizado del equipo HP 78620A

**4. DISCUSIÓN**

Los valores de error e Incertidumbre de cada técnico se evaluaron con la fórmula del error normalizado en cada punto medido y se obtuvieron valores menores e iguales a 1, lo cual determina la compatibilidad de los resultados y la validación del método.

En el Ecuador no existen laboratorios acreditados en el área biomédica, razón por la cual se quiere demostrar la importancia de esta área en nuestro país y de esta manera tener un mejor control de la salud humana a través de mediciones confiables.

**5. CONCLUSIONES**

El presente procedimiento da los lineamientos para realizar la calibración a desfibriladores; con su respectivo cálculo de incertidumbre.

Se obtuvieron las ecuaciones para propagar la incertidumbre a valores de energía calculados a partir de valores conocidos.

Se realizó la evaluación numérica de las ecuaciones obtenidas en los intervalos de mayor interés para los casos mencionados.

Las ecuaciones obtenidas se pueden usar en desfibriladores que cuentan con opción para indicar el valor medido.

EMCO cuenta con la documentación necesaria para cumplir con el sistema de calidad, por lo que se pretende obtener la acreditación ante el Organismo Acreditación Ecuatoriano OAE en lo relacionado a los procedimientos e instructivos para la calibración/ensayo de equipo electromédico, con lo que será posible asegurar el servicio al paciente y certificar la calidad de las entidades prestadoras de salud asegurando que los Equipos de medición y diagnóstico utilizados para tal fin cumplen con la seguridad y exactitud de los valores permitidos.

**REFERENCIAS**

- [1] Interactive Cardiovascular library; American Heart Association.
- [2] VIM3: International Vocabulary of Metrology (JCGM 200:2012, VIM 3rd edition, 2008, with minor corrections).
- [3] Guide To The Expression Of Uncertainty In Measurement; ISO TAG 4 WG 3. BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP, OIML; 1995

# PATRÓN PRIMARIO PARA MEDICIÓN DE POTENCIA ELÉCTRICA EN RADIOFRECUENCIAS DE 0.05 GHz A 18 GHz

Mariano Botello-Pérez<sup>1</sup>, Thomas P. Crowley<sup>2</sup>, Israel García-Ruiz<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Dirección de Radiofrecuencias, Dirección General de Metrología Eléctrica, Centro Nacional de Metrología, Carretera a Los Cués km 4.5, Municipio El Marqués, Querétaro México. C.P. 76246

<sup>2</sup>Electromagnetics Division, National Institute of Standards and Technology, Boulder, CO 80305 USA  
mbotello@cenam.mx, thomas.crowley@nist.gov, igarcia@cenam.mx

**Resumen:** En este trabajo se presenta la realización de un patrón primario para la medición de potencia eléctrica en radiofrecuencias en el alcance de frecuencia de 0.05 GHz a 18 GHz. El patrón consiste de un microcalorímetro en línea de transmisión coaxial de 7 mm, de un detector bolométrico de potencia en conector coaxial tipo N, así como de la instrumentación electrónica para su operación. Se presentan también los resultados de la evaluación del factor de corrección del calorímetro, de la eficiencia efectiva del detector bolométrico y de su incertidumbre de medida.

## 1. INTRODUCCIÓN

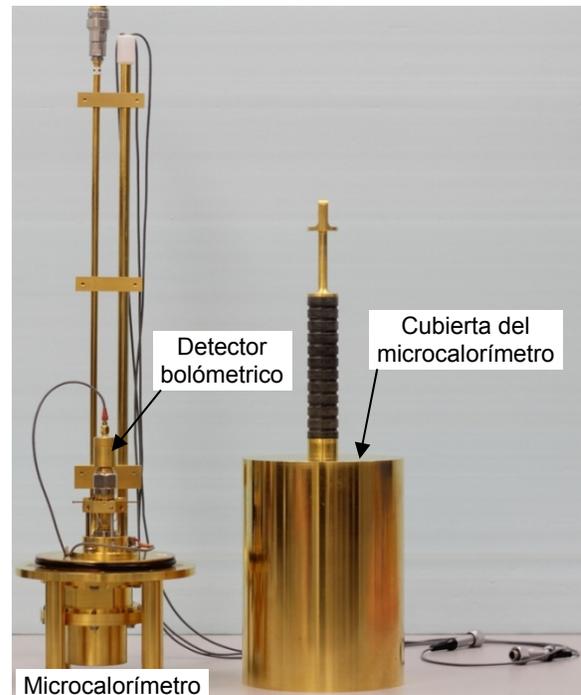
El laboratorio de Potencia Eléctrica (PE) en Radiofrecuencias (RF) del CENAM tiene una demanda creciente de servicios de calibración de PE en RF de alta exactitud. La mayoría de estas solicitudes de servicio provienen de organismos involucrados en el proceso de evaluación de la conformidad de equipo electrotécnico, electrónico de telecomunicaciones y automotriz. Para satisfacer la demanda de estos servicios de calibración, el CENAM desarrolló un Patrón Primario de PE (PPPE) en RF, el cual materializa la unidad del watt (W) en RF y que al ser una unidad derivada tiene trazabilidad directa hacia otros patrones nacionales que materializan las unidades del SI en el CENAM.

A nivel primario, la medición de PE en RF se basa en el método de sustitución de potencias. En este método se establece una relación entre el nivel promedio de la potencia de la señal de RF que se quiere medir y un nivel equivalente de potencia en corriente continua (c.c.). El nivel de potencia en c.c. se determina con alta exactitud a través de mediciones de tensión eléctrica continua en un resistor dependiente de la temperatura, termistor, el cual se opera a un valor de resistencia constante. Esta relación a su vez permite establecer la trazabilidad de las mediciones de PE en RF al patrón nacional de tensión eléctrica continua.

## 2. DESCRIPCIÓN DEL PATRÓN

El PPPE en RF se compone, básicamente, de un microcalorímetro en línea de transmisión coaxial de 7 mm [1], de un detector de potencia bolométrico

(DPB) en conector coaxial tipo N [2] (véase la figura 1), así como de la instrumentación electrónica para su operación. El patrón actualmente tiene un alcance en frecuencia de (0.05 a 18) GHz.



**Fig. 1.** Patrón primario de PE en RF.

### 2.1 Método de detección de potencia en RF

El DPB cuenta con un par de elementos termistores para la detección de la potencia promedio de RF [2] mediante el método primario de sustitución de potencias. Estos termistores son resistores cuyo valor de resistencia varía en función de la

temperatura, o sea bolómetros, con un coeficiente de temperatura negativo. El método de sustitución de potencias requiere de dos condiciones de operación diferentes. En la primera de ellas, una fuente de corriente continua, materializada por un puente de sustitución de potencias [3], hace fluir una corriente de polarización a través del bolómetro, materializado con la combinación en serie del par de termistores para mantener un valor constante de resistencia de  $200 \Omega$ . En la segunda de ellas, se aplica PE de RF a través del microcalorímetro, en esta condición, la fuente de c.c. disminuye la corriente de polarización en los termistores para mantener constante el valor de su resistencia en  $200 \Omega$ .

El cambio en la corriente de polarización de c.c. aplicada en las dos condiciones se determina con alta exactitud a través de mediciones de tensión eléctrica continua, permitiendo determinar el cambio de la potencia de c.c.. La cantidad de potencia de c.c. que tiene que extraerse a fin de mantener constante el valor de resistencia en  $200 \Omega$ , se le llama potencia sustituida,  $P_{cc}$ , y es aproximadamente igual a la PE en RF neta absorbida por el DPB,  $P_{RF,net}$ . El valor de  $P_{cc}$  se calcula mediante la ecuación (1).

$$P_{cc} = (V_{RF,OFF}^2 - V_{RF,ON}^2) / R \quad (1)$$

donde  $V_{RF,OFF}$  es la tensión de polarización de c.c. en ausencia de RF,  $V_{RF,ON}$  es la tensión de polarización de c.c. en presencia de RF y  $R$  es la resistencia nominal del par de termistores.

La  $P_{cc}$  y la  $P_{RF,net}$  absorbida por el DPB no son exactamente iguales debido a errores inherentes a la sustitución de potencias y a que no toda la energía de RF que incide en el detector es absorbida por los termistores. La combinación de los efectos de pérdidas están englobados en el factor de corrección llamado eficiencia efectiva del DPB,  $\eta_e$ . La  $\eta_e$  de los detectores de potencia varía en función de la frecuencia y tiene valores entre 0.9 y 1.0. Esto significa que si se desconoce la  $\eta_e$  de un detector, las mediciones de potencia se realizarían con errores de medición de hasta 100 mW/W. No obstante, si se conoce y se toma en cuenta la  $\eta_e$  de un detector, la medición de potencia puede realizarse con exactitudes entre (0.5 y 5.0) mW/W.

El microcalorímetro se utiliza para medir con muy alta exactitud la  $\eta_e$  del DPB [1]. Una vez que se conoce la  $\eta_e$  del detector, éste se utiliza como

patrón de transferencia para medir la  $\eta_e$  o el factor de calibración de otros detectores de potencia [4], siendo esta la forma usual en que se disemina la alta exactitud que brinda el patrón primario. Con el microcalorímetro se mide el efecto de toda la energía en RF que se disipa en el DPB. Esto se logra midiendo el incremento de temperatura en el detector con respecto a una masa térmica de referencia para las dos condiciones de operación requeridas por el principio de sustitución de potencias. Los cambios de temperatura se evalúan con una termopila. La  $\eta_e$  para cada frecuencia de medición se calcula con la ecuación (2).

$$\eta_e = g \frac{1 - (V_{RF,ON} / V_{RF,OFF})^2}{e_{RF,ON} / e_{RF,OFF} - (V_{RF,ON} / V_{RF,OFF})^2} \quad (2)$$

donde  $e_{RF,OFF}$  es la tensión en la termopila en ausencia de RF,  $e_{RF,ON}$  es la tensión en la termopila en presencia de RF y  $g$  es el factor de corrección de la combinación calorímetro - DPB. El término  $g$  es un factor dependiente de la frecuencia que describe la respuesta relativa de la termopila a la potencia de c.c. y a la potencia en RF [5]. La  $\eta_e$  es independiente de errores por desacoplamiento, los cuales son considerados por separado al momento de realizar la calibración de otros detectores de potencia. La  $P_{RF,net}$  se calcula como se indica en la ecuación (3), y su exactitud depende primordialmente de la exactitud con que se mida la  $\eta_e$  del DPB en el microcalorímetro, razón por la cual la estimación de la  $\eta_e$  es una tarea fundamental en los laboratorios nacionales de metrología (LNM).

$$P_{RF,net} = P_{cc} / \eta_e \quad (3)$$

## 2.2 Detector de potencia bolométrico

En la figura 2 se muestra la sección transversal del DPB. Este detector se fabricó de acuerdo con las especificaciones de diseño establecidas en [2], y periódicamente se miden los valores del módulo de su coeficiente de reflexión,  $|\Gamma|$ , y de su  $\eta_e$ , para asegurar que puede operar como patrón de transferencia. Con este DPB se pueden medir niveles de PE en RF en el alcance de 1 mW a 10 mW para frecuencias de (0.05 a 18) GHz.

### 2.2.1 Materiales de fabricación

Las piezas del DPB se fabricaron de materiales con conductividad térmica alta como el cobre (Cu) electroformado (395 W/mK) y la aleación de cobre-berilio (372 W/mK). Las piezas de la línea coaxial de entrada se fabricaron en Cu electroformado, con el

propósito de disminuir la rugosidad de sus paredes y las pérdidas por propagación en la línea coaxial de entrada. El resto de las piezas del cuerpo del detector se fabricaron de la aleación de cobre-berilio (CuBe). Todas las piezas están recubiertas de oro (Au) para evitar que se deterioren las características térmicas y eléctricas de sus superficies.

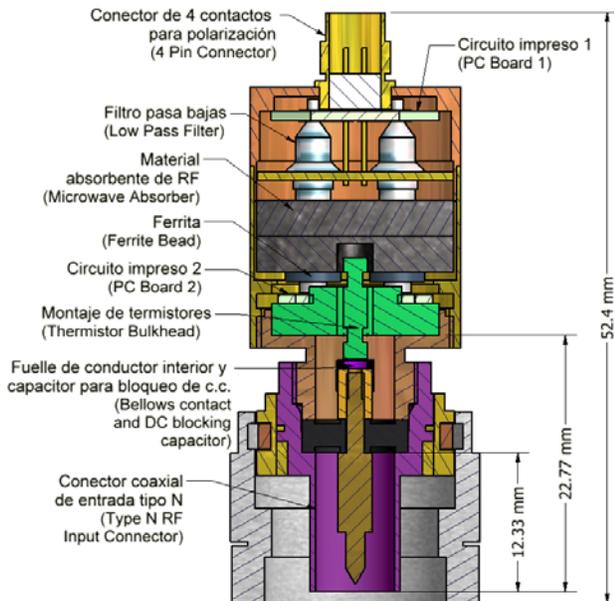


Fig. 2. Sección transversal del detector bolométrico.

**2.2.2 Dimensionamiento de piezas**

La masa térmica del detector está optimizada para disminuir la constante de tiempo de las mediciones de  $\eta_e$  en el microcalorímetro, haciendo más eficiente la operación del patrón primario. El tiempo de medición promedio por frecuencia de la  $\eta_e$  es de  $\approx 35$  minutos. Existen comercialmente algunos tipos de DPB cuya masa de  $\approx 142$  g es muy grande en comparación con la del detector desarrollado para este patrón primario, de tan sólo 53 g, por lo que aquellos no son aptos para emplearse como patrones de transferencia en el microcalorímetro.

**2.2.3 Montaje de elementos de detección**

El par de elementos termistores están conectados en serie para su polarización en c.c. y en paralelo para las señales de RF, de manera que para igualar la impedancia característica de la línea coaxial del microcalorímetro,  $50 \Omega$ , cada elemento se opera a un valor de resistencia de  $100 \Omega$ , así la combinación en serie produce un valor de  $200 \Omega$ , en tanto que la combinación en paralelo resulta de  $50 \Omega$ . El cuerpo del detector se diseñó para alojar el montaje del par

de termistores en una cavidad que sirve como terminación de la línea coaxial de 7 mm del DPB [2].

El alambrado del montaje del par de termistores está hecho de tal manera que es posible hacer una conexión a cuatro hilos con el puente de sustitución de potencias, figura 3. Esto es especialmente importante porque la resistencia del cableado entre el par de termistores y el puente de sustitución de potencias afecta el valor de la resistencia de operación en c.c. del detector, esta situación se ve reflejada como un error en la estimación de la PE en RF [6]. El alambrado se realizó con alambres de Cu con recubrimiento de Au [7], siendo ésta una característica única y distintiva en montajes de este tipo. El puentes de sustitución de potencias que permiten hacer tal conexión se conocen como tipo NIST IV o simplemente Tipo IV [3].

**2.2.4 Blindaje contra fugas por radiación**

La fuga de energía de RF por radiación es una fuente de error de primer orden en la estimación de la  $\eta_e$  del DPB. La energía que no se disipa en la línea coaxial de entrada de RF, pero que tampoco se detecta por el par de termistores ni por la termopila se fuga por radiación. La energía se puede fugar a través de las uniones mecánicas del cuerpo del detector, de las terminales de polarización y del conector coaxial de entrada. El detector está diseñado para minimizar cualquier espacio entre las uniones mecánicas de las piezas que constituyen el cuerpo. Las fugas que puedan presentarse en las uniones roscadas se reducen colocando pintura conductora entre las roscas. Las paredes del cuerpo del detector son muy delgadas  $\approx 0.7$  mm, por lo cual la tapa del detector está diseñada para acoplarse a presión [2].

Al interior del DPB, cada uno de los cuatro contactos de polarización en c.c. cuentan con un filtro pasa bajas en configuración PI (un par de capacitores con un inductor de ferrita) y ferritas para evitar que la energía de RF se fugue a través de las terminales de polarización, figura 3. Adicionalmente, todo el espacio sobrante es ocupado por material capaz de absorber la energía de RF, figura 4. Los contactos de polarización están terminados en un conector miniatura a través del cual se aplica la señal de polarización proveniente del puente de sustitución de potencias.

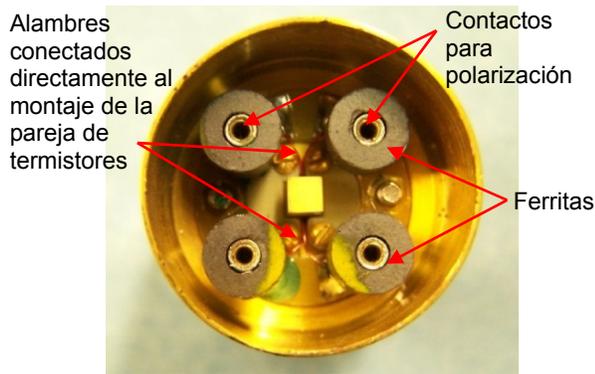


Fig. 3. DPB sin tapa y sin absorbentes de RF.

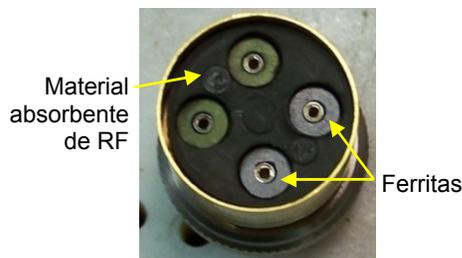


Fig. 4. DPB sin tapa y con absorbentes de RF.

**2.3 Microcalorímetro**

El microcalorímetro se desarrolló en línea de transmisión coaxial de 7 mm y conector tipo N hembra. Este microcalorímetro se fabricó de acuerdo con la mayoría de las especificaciones establecidas en la referencia [1]. Las diferencias entre ambos diseños radican principalmente en la sección coaxial de entrada de señal de RF, en la geometría de la masa (anillo) de referencia térmica y de la termopila utilizada (elementos tipo Peltier). En la figura 5 se muestra el microcalorímetro.

El microcalorímetro primordialmente sirve para medir el incremento de temperatura en el DPB. Con esa información se evalúa con muy alta exactitud la  $\eta_e$  del detector, ecuación 2, a diferentes niveles de potencia en el intervalo de 1 mW a 10 mW, para el alcance en frecuencia de (0.05 a 18) GHz. La  $\eta_e$  del detector típicamente se mide en 210 frecuencias dentro del alcance indicado. El tiempo que se requiere para realizar tal medición, con el sistema automatizado que se describe en la referencia [7], es de aproximadamente 110 horas.

**2.3.1 Consideraciones de diseño**

La función primordial del microcalorímetro es medir el efecto de toda la energía en RF que se disipa en forma de calor en el DPB. Esto se logra midiendo el

incremento de temperatura en el DPB con respecto a una masa térmica de referencia, con forma de anillo, para las dos condiciones de operación requeridas por el principio de sustitución de potencias. Los cambios de temperatura se evalúan midiendo la tensión de salida de un par de elementos tipo Peltier localizados entre el calorímetro y la masa térmica de referencia. Los cambios de temperatura que se registran son muy pequeños, del orden de 0.05 °C (50 mK), por lo que el microcalorímetro está diseñado para operar dentro de un baño de agua a temperatura controlada a fin de minimizar el efecto producido por los cambios de la temperatura ambiental. El baño de agua que se utiliza mantiene las variaciones de temperatura en el orden de  $\pm 0.8$  mK.

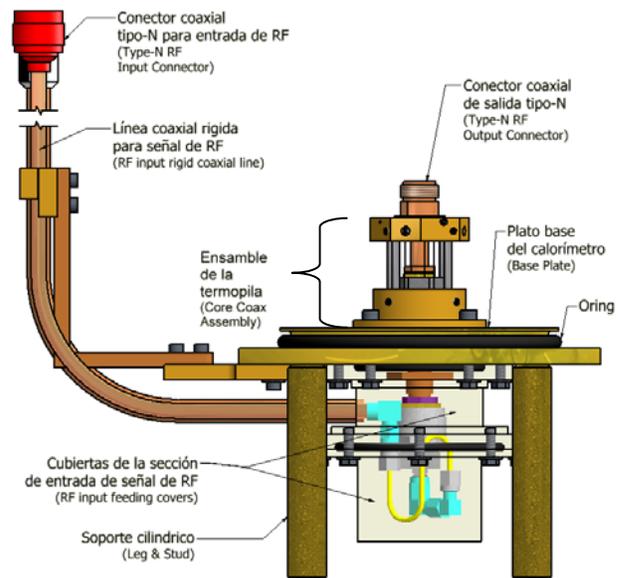


Fig. 5. Vista lateral del Microcalorímetro.

**2.3.2 Ensamble de la termopila**

Este ensamble incluye la sección coaxial de aislamiento térmico, figura 6, el par elementos Peltier que operan como una termopila, así como la masa térmica de referencia con forma de anillo, figura 7. La sección coaxial de 7 mm de aislamiento térmico se localiza entre el bolómetro y el plato base del microcalorímetro que está en contacto con el baño de agua. Esto permite que la temperatura del DPB aumente con respecto a la del plato base. La sección de aislamiento es un tramo corto de línea de transmisión coaxial de 7 mm. El cuerpo del conductor exterior incluye una sección con paredes delgadas,  $\approx 254 \mu\text{m}$ , y está hecho de CuBe con recubrimiento de Au. El conductor interior incluye

una sección de tubo de acero inoxidable con espesor de 680  $\mu\text{m}$  recubierto de Au, sus demás componentes también son de Cu recubiertas de Au.

La termopila se compone de dos módulos Peltier [7] eléctricamente conectados en serie y montados radialmente entre el cuerpo del conductor exterior y la masa térmica de referencia con forma de anillo, figura 7. En la figura 8 se muestra un ejemplo del nivel de tensión de salida de la termopila. Los módulos Peltier están en contacto térmico con el conductor exterior de la sección de aislamiento térmico, por debajo del conector coaxial hembra, y también están en contacto térmico con el anillo de referencia térmica, a través de un pequeño bloque que los aprisiona. El anillo de referencia térmica está diseñado para igualar la capacidad térmica del DPB, y de esa manera simular el efecto de un segundo bolómetro, que hace la función de referencia térmica (*dummy reference standard*) como sucede en los calorímetros de doble canal [8].

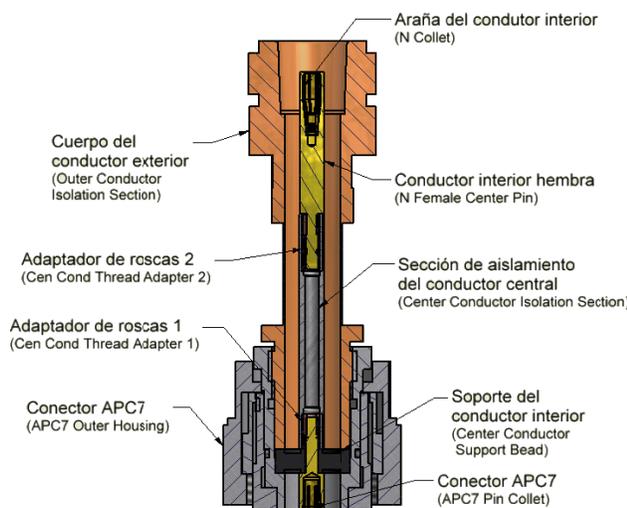


Fig. 6. Sección transversal de la línea coaxial de aislamiento térmico.

**2.3.3 Otras consideraciones de diseño**

El cable coaxial rígido que conduce la señal de RF del generador al calorímetro, así como la tubería por donde pasan los cables para polarización del DPB y de la señal de salida de la termopila se diseñaron para entrar por la parte inferior del calorímetro, figura 9. Esta disposición proporciona un arreglo más conveniente para remover la cubierta superior. A manera de protección contra la corrosión todas las piezas del calorímetro, incluyendo la cubierta superior, tienen recubrimiento de Au.

**3. RESULTADOS DE EVALUACIÓN**

En el PPPE en RF se consideran como figuras de merito: al factor de corrección de la combinación calorímetro-DPB,  $g$ ; al módulo del coeficiente de reflexión,  $|\Gamma|$ ; a la  $\eta_e$  del DPB y a su incertidumbre relativa,  $U(\eta_e)$ . La evaluación detallada de estas figuras de merito se describe en la referencia [7]. El factor  $g$  se determinó al comparar mediciones de  $\eta_e$  del DPB realizadas en el antiguo calorímetro del NIST, con mediciones realizadas en el nuevo calorímetro del CENAM [9], véase la ecuación (4).

$$g = 1 + \frac{(1 + |\Gamma|^2)}{(1 + |\Gamma|^2)} g_{sC} \quad (4)$$

donde  $g_{sC} = 3.54 \times 10^{-3} f^{0.44} - 5.2 \times 10^{-5} f - 1.05 \times 10^{-5} f^2 + 8.3 \times 10^{-7} f^3 + 4 \times 10^{-4}$ , y  $f$  es la frecuencia en GHz.

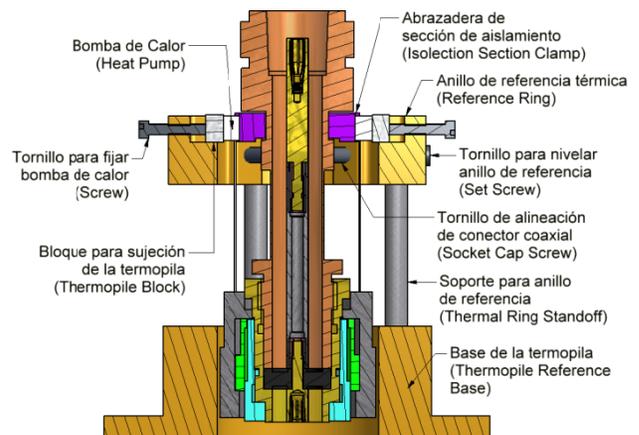
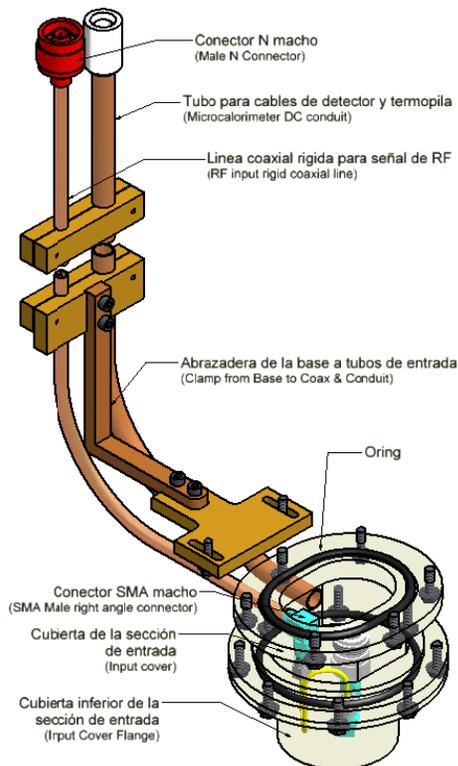


Fig. 7. Sección transversal del ensamble de la termopila y la línea coaxial de aislamiento térmico.



Fig. 8. Tensión de salida de la termopila para 5 frecuencias (en GHz)

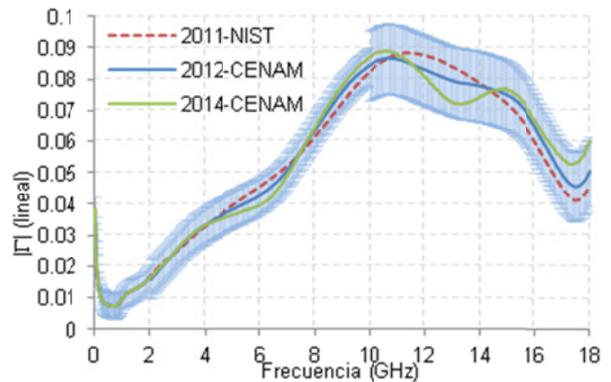


**Fig. 9.** Sección de entrada de la señal en RF y del alambrado para c.c.

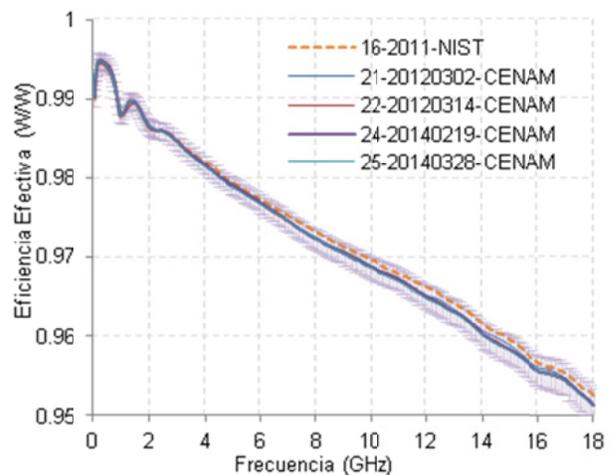
En la figura 10 se muestra mediciones del  $|\Gamma|$ . Las mediciones se realizaron en el NIST en 2011 y en el CENAM en 2012 y 2014 con un analizador de redes en el intervalo de (0.05 a 18) GHz. Para las mediciones de  $\eta_e$  en el microcalorímetro no es necesario que el  $|\Gamma|$  sea bajo, pero es importante para reducir el nivel de potencia que se le exige al generador de RF y el nivel de incertidumbre alcanzable durante una calibración. En este tipo de detectores es deseable que  $|\Gamma| < 0.1$  V/V.

En la figura 11 se muestran algunas mediciones de  $\eta_e$  del DPB realizadas en el NIST en 2011 y en el CENAM de 2012 a 2014. La  $\eta_e$  presenta valores entre (0.950 y 0.995) W/W, los cuales se consideran aceptables para un PPPE en RF. La incertidumbre expandida asociada a la medición de la  $\eta_e$  se ajustó con el polinomio de la ecuación (5), los niveles resultantes se comparan con los de un patrón equivalente del NIST en la figura 12. Los valores de  $U(\eta_e)$ , (2.1 a 4.8) mW/W, se consideran suficientemente bajos para un PPPE en RF.

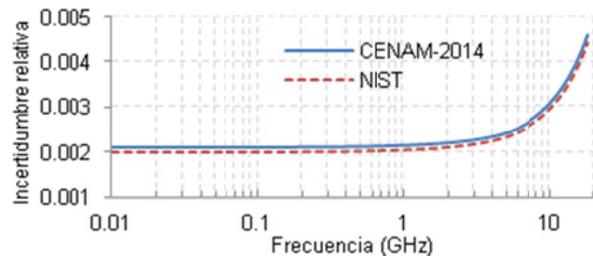
$$U(\eta_e) = 2.07 \times 10^{-3} + 2.86 \times 10^{-5} f + 5.17 \times 10^{-6} f^2 \quad (5)$$



**Fig. 10.** Mediciones del  $|\Gamma|$  del DPB.



**Fig. 11.** Eficiencia efectiva del DPB.



**Fig. 12.** Incertidumbre expandida de la  $\eta_e$ .

#### 4. CONCLUSIONES

El patrón primario descrito en el presente artículo, permite determinar la  $\eta_e$  del DPB con la exactitud más alta en el país y con trazabilidad hacia los patrones nacionales que materializan las unidades del SI. Esto es de gran importancia ya que permite que las mediciones de potencia en RF realizadas en el país sean trazables a los patrones nacionales establecidos en el CENAM. Cabe resaltar que los niveles de incertidumbre asociados a las mediciones

de  $\eta_e$  que se obtienen con este patrón primario son comparables a los de otros LNM de primer nivel.

## AGRADECIMIENTOS

Este PPPE en RF se desarrolló dentro de un proyecto de colaboración científica y tecnológica con el grupo de electrónica en radiofrecuencias del National Institute of Standards and Technology (NIST), bajo la supervisión del Dr. T. P. Crowley.

## REFERENCIAS

- [1] Fred R. Clague, "Microcalorimeter for 7 mm coaxial transmission line", NIST Technical Note 1358, August 1993.
- [2] F. R. Clague and P. G. Voris, "Coaxial reference standard for microwave power", NIST Technical Note 1357, April 1993.
- [3] N. T. Larsen. "A new self-balancing dc-substitution rf power meter". IEEE Trans. Instrum. Meas. IM-25: 343-347; December 1976.
- [4] M. Botello-Pérez, I. García-Ruiz, D. Covarrubias-Mtz, "Sistema de Referencia para la Calibración de Detectores de Potencia por Comparación Directa", Simposio de Metrología 2012, Santiago de Querétaro, México, Octubre 2012.
- [5] Fred R. Clague, "A calibration service for coaxial reference standards for microwave power", NIST Technical Note 1374, May 1995.
- [6] T. P. Crowley and B. F. Riddle, "Error in Calorimetric Effective Efficiency Measurements due to DC Losses", in Proc. CPEM Dig., Daejeon, Korea, pp. 694–695, June 2010.
- [7] Mariano Botello-Pérez, Israel García-Ruiz, "Patrón Nacional de Potencia Eléctrica en RF", Informe Técnico, Dirección de Radiofrecuencias, CENAM, Marzo 2014.
- [8] Alan C. Macpherson and David M. Kerns, "A microwave microcalorimeter". Rev. Sci. Instrum. 26(1): 27-33; January 1955.
- [9] T. Crowley, "Type N Calorimeters—Correction Factor and Uncertainty", NIST internal memorandum, February, 2012.

# CALIBRACIÓN DE VÓLTMETROS DE RF MEDIANTE TERMOCONVERTIDORES DE TENSIÓN

Mariano Botello-Perez, Rafael Castañeda-Castillo, Israel García-Ruiz  
 Dirección de Radiofrecuencias, Dirección General de Metrología Eléctrica, Centro Nacional de Metrología  
 Carretera a Los Cués km 4.5, Municipio El Marqués, Querétaro México C.P. 76246  
 Tel: (442) 211 05 00; [mbotello@cenam.mx](mailto:mbotello@cenam.mx), [rcastane@cenam.mx](mailto:rcastane@cenam.mx), [igarcia@cenam.mx](mailto:igarcia@cenam.mx)

**Resumen:** En este trabajo se describe la implantación de un sistema de referencia para calibrar vóltmetros de radiofrecuencias en el alcance de tensión eléctrica de (500 a 1000) mV y de frecuencia de (10 a 1000) kHz. El sistema permite determinar el error del vóltmetro con trazabilidad hacia los patrones nacionales que materializan las unidades del SI en CENAM. El error se evalúa al comparar el valor de tensión indicado por el vóltmetro contra el valor de referencia obtenido mediante un patrón del tipo termoconvertidor de tensión. Las incertidumbres de medida se evalúan exhaustivamente y se presentan algunos resultados de medición.

## 1. INTRODUCCIÓN

En el presente trabajo se describe una metodología para la calibración de vóltmetros de radiofrecuencias (RF) en conjunto con su detector de tensión. La calibración consiste en comparar el valor de la tensión de RF indicada por el vóltmetro bajo calibración (VBC) contra el valor de la tensión de referencia de RF obtenido a través de un termoconvertidor de tensión (TVC por sus siglas en inglés); el TVC funge como patrón de referencia en la calibración.

En la sección 2.1 se menciona el principio de equivalencia entre la fuerza electromotriz (FEM) desarrollada por una señal de RF y una señal de corriente continua (c.c.), ambas aplicadas en un elemento resistivo. Este es el principio de operación de los termoconvertidores de tensión [1] que se utilizan como base para la calibración del VBC.

En la sección 2.2 se detalla el sistema de calibración. En la sección 2.3 se describe detalladamente el método de calibración, en el que la tensión de referencia se obtiene a partir de mediciones de la FEM de salida en el TVC al aplicar alternadamente tensiones en RF y en c.c.; de manera simultánea se registra la tensión indicada por el VBC. En la sección 2.3 se presenta la secuencia de medición empleada durante la calibración del VBC y en la sección 2.4 el modelo matemático que se utiliza para estimar la incertidumbre de medida, la cual se evalúa de acuerdo con la Guía BIPM/ISO para el cálculo de incertidumbres [2].

Los resultados de la calibración y su análisis se presentan en la sección 3. Finalmente, en la sección

4, se enlistan los logros y alcances obtenidos con el método antes descrito.

## 2. DESCRIPCIÓN DEL MÉTODO DE CALIBRACIÓN DE VÓLTMETROS DE RF

### 2.1. Principio de Operación del TVC

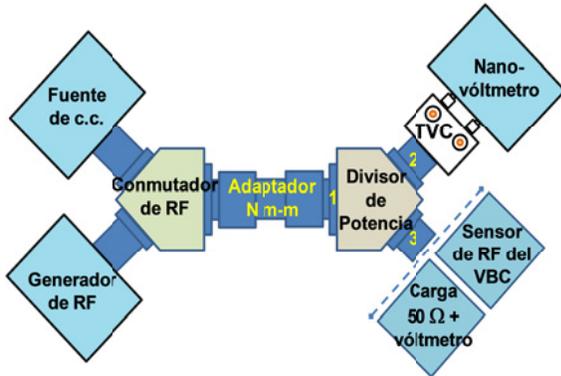
El patrón empleado en la calibración es un TVC que opera hasta un nivel de tensión de entrada de 1 V. Éste dispositivo permite determinar el valor eficaz de una señal eléctrica de corriente alterna (c.a.) desconocida al compararlo contra la potencia contenida en una señal eléctrica de c.c., cuando ambas se aplican al mismo elemento resistivo [1]. Un TVC consta de un elemento resistivo a la entrada llamado calefactor y de un termoelemento a la salida, los cuales están en contacto térmico entre sí a través de un material aislante eléctrico.

El principio consiste en encontrar la tensión de c.c. de entrada  $V_{c.c.}$ , la cual produce una FEM de salida  $E_{c.c.}$  en el termoelemento igual a la FEM  $E_{c.a.}$  producida por la tensión en c.a.  $V_{c.a.}$  y cuyo valor es el que se desea determinar; tales tensiones se relacionan por medio de la **diferencia c.a.-c.c.**,  $\delta_{cal}$ , que es única para cada TVC en cada valor de frecuencia, tal como se muestra en la ecuación (1).

$$\delta_{cal} = \left. \frac{V_{c.a.} - V_{c.c.}}{V_{c.c.}} \right|_{E_{c.a.} = E_{c.c.}} \quad (1)$$

**2.2. Sistema de calibración**

El sistema implantado en CENAM tiene la estructura mostrada en la figura 1 y está formado por una fuente de tensión en c.c., un generador de RF, un conmutador de RF, un divisor de potencia resistivo de tres puertos de alta calidad, un patrón de tensión y el VBC. El patrón utilizado es un TVC comercial modelo 11050A, calibrado con trazabilidad al patrón nacional de tensión en corriente alterna. El patrón está permanentemente conectado al puerto 2 del divisor de potencia. En el puerto 3 del divisor de potencia se conectan alternadamente el detector del VBC y una carga de 50 Ω del tipo feedthrough. El conmutador de RF permite seleccionar qué señal se aplica al puerto de entrada del divisor de potencia, ya sea la de c.c. o la de RF. La FEM desarrollada por el TVC se mide con un nanovóltmetro calibrado con trazabilidad al patrón nacional de tensión en c.c.



**Fig. 1.** Sistema de referencia para la calibración de volímetros de RF.

**2.3. Método de calibración**

La calibración consiste en determinar el error del valor indicado por el volímetro de RF, tal como se muestra en la ecuación (2).

$$Error = V_{ind} - V_{ref} \tag{2}$$

donde  $V_{ind}$  es la tensión de RF indicada por el VBC y  $V_{ref}$  es el valor de tensión de referencia obtenida mediante el TVC. Para obtener este valor de referencia, se aplican alternadamente una tensión de RF y una tensión de c.c. al TVC. La tensión de c.c. debe de producir una FEM de salida,  $E_{c.c.}$ , en el termoelemento del TVC igual a la FEM de salida,  $E_{RF}$ , producida por la tensión de RF. La ecuación (3) representa algebraicamente lo antes descrito.

$$d = \frac{V_{RF} - V_{c.c.}}{V_{c.c.}} \Big|_{E_{RF} = E_{c.c.}} \tag{3}$$

donde  $V_{RF}$  y  $V_{c.c.}$  son las tensiones de RF y c.c. que producen el mismo valor de FEM, esto es  $E_{RF} = E_{c.c.}$ , a la salida del termoelemento del TVC por lo que a  $d$  la podemos re-etiquetar como la **diferencia RF-c.c.** del TVC. Dado que las ecuaciones (1) y (3) describen procesos análogos, estas se pueden igualar para encontrar el valor de tensión de RF de referencia, tal como se muestra en la ecuación (4).

$$V_{ref} = (\delta_{cal} + 1)V_{c.c.} \tag{4}$$

Para compensar la diferencia c.a.-c.c. causada por el efecto Thomson y el efecto Peltier en las terminales de salida del TVC, se aplica alternadamente tensión de c.c. con polaridad positiva y negativa al TVC; por lo que  $V_{c.c.}$  es el promedio de los módulos de estas tensiones. La ecuación (4) se modifica, tal como se indica en la ecuación (5).

$$V_{ref} = (\delta_{cal} + 1) \left( \frac{|V_{c.c.+}| + |V_{c.c.-}|}{2} \right) \tag{5}$$

Para obtener el valor de la tensión de c.c.,  $V_{c.c.}$ , que permite cumplir con la condición  $E_{RF} = E_{c.c.}$ , se aplican las tensiones en RF y en c.c. de manera alternada en la secuencia de medición mostrada a continuación:

- I. Tensión en RF.
- II. Tensión en c.c. positiva.
- III. Tensión en RF.
- IV. Tensión en c.c. negativa.
- V. Tensión en RF.

El tiempo de estabilización de la respuesta del TVC a las tensiones en RF y c.c. depende del tipo de convertidor empleado y pueden ir desde 30 s a 60 s. Para los resultados mostrados en este artículo se aplican tensiones en RF y en c.c. durante 60 s.

La secuencia de medición se repite, ajustando el valor de tensión de c.c. en cada iteración hasta que la diferencia  $E_{RF} - E_{c.c.}$  cumpla con el criterio de convergencia; por ejemplo,  $E_{RF} - E_{c.c.} < 100$  ppm. Una vez que se cumple el criterio de convergencia, se mide el valor de la tensión en c.c. con el que se cumple dicho criterio y se sustituye en la ecuación

(5) para encontrar la tensión de referencia. En la práctica, los valores  $E_{RF}$  y  $E_{c.c.}$  no son exactamente iguales. Para considerar esta diferencia, se introduce la diferencia RF-c.c. medida,  $\delta_{med}$ , como un término de error adicional. El valor de  $\delta_{med}$  se calcula mediante la ecuación (6) cada vez que se repite la secuencia de medición.

$$\delta_{med} = \frac{\overline{E_{c.a.}} - \overline{E_{c.c.}}}{\eta \overline{E_{c.c.}}} \quad (6)$$

donde  $\overline{E_{c.a.}}$  es el promedio de las tres mediciones de la FEM resultante de la aplicación de la tensión de RF;  $\overline{E_{c.c.}}$  es el promedio de las dos mediciones de la FEM resultante de la aplicación de las dos tensiones en c.c. positiva y negativa; y  $\eta$  es el coeficiente de sensibilidad del TVC el cual se obtiene del certificado de calibración. La ecuación final para obtener el valor de la tensión de referencia se muestra en la ecuación (7).

$$V_{ref} = (\delta_{cal} - \delta_{med} + 1) \left( \frac{|V_{c.c.+}| + |V_{c.c.-}|}{2} \right) \quad (7)$$

Al sustituir la ecuación (7) en la ecuación (2), se obtiene la ecuación final (8) para calcular el error:

$$Error = V_{ind} - (\delta_{cal} - \delta_{med} + 1) \left( \frac{|V_{c.c.+}| + |V_{c.c.-}|}{2} \right) \quad (8)$$

En la mayoría de los casos se reporta el error como un porcentaje o fracción del valor de referencia, a dicho error se le conoce como error relativo y resulta de dividir el error simple entre el valor de referencia, tal como se expresa en la ecuación (9):

$$Error\ relativo = E_r = \frac{V_{ind} - V_{ref}}{V_{ref}} \quad (9)$$

#### 2.4. Secuencia de medición

La secuencia de medición está dividida en dos etapas. En la primera etapa, el VBC se conecta al divisor de potencia y se obtienen los valores de tensión en RF y en c.c. con los cuales se cumple el criterio de convergencia. En la segunda etapa, una carga resistiva de  $50 \Omega$  se conecta al divisor de potencia en lugar del VBC con el fin de medir las

tensiones de c.c.  $V_{c.c.+}$  y  $V_{c.c.-}$ , las cuales se emplean para calcular la tensión de referencia,  $V_{ref}$ .

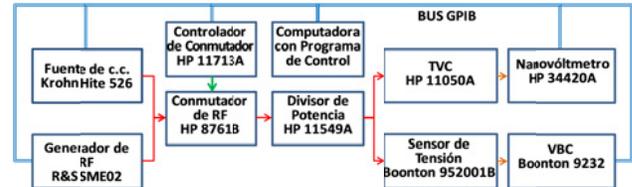
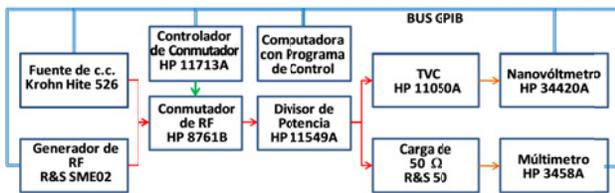


Fig. 2. Diagrama a bloques del sistema de referencia para determinar  $\delta_{med}$  y medir  $V_{ind}$ .

En la primera etapa de medición, se integra el sistema de medición que se indica en la figura 2 y se realizan los pasos siguientes:

- i. En la fuente de c.c. se selecciona el nivel de tensión a calibrar; por ejemplo 1 V para el nivel de 500 mV (rms) y 2 V para el nivel de 1 V (rms). A continuación se enciende la tensión de c.c. positiva y esta se aplica al TVC.
- ii. En el generador de RF se selecciona la frecuencia de prueba y el nivel correspondiente; por ejemplo +13.01 dBm para el nivel de 500 mV (rms) y +19.03 dBm para el nivel de 1 V (rms). A continuación, se enciende la señal de RF.
- iii. Se espera de 45 a 60 minutos a que las señales de la fuente de c.c. y del generador de RF se estabilicen.
- iv. Se aplica la señal de RF, para lo cual el controlador del conmutador de RF cambia para habilitar la señal del generador de RF.
- v. Se espera 60 segundos y se toma la primera lectura de  $E_{c.a.}$  en el nanovóltmetro y la lectura indicada en el VBC,  $V_{ind}$ .
- vi. Se aplica la tensión de c.c. positiva, para lo cual el controlador del conmutador de RF cambia y habilita la señal de la fuente de c.c.
- vii. Se espera 60 segundos y se toma la lectura indicada en el nanovóltmetro,  $E_{c.c.+}$ .
- viii. Se repiten los pasos iv y v para obtener la segunda lectura de  $E_{c.a.}$  y la lectura indicada en el VBC,  $V_{ind}$ .
- ix. Se aplica la tensión de c.c. negativa, para lo cual la polaridad de la señal de c.c. en la fuente de c.c. se cambia y el controlador del conmutador de RF habilita la señal de la fuente de c.c.
- x. Se espera 60 segundos y se toma la lectura indicada en el nanovóltmetro,  $E_{c.c.-}$ .

- xi. Se repiten los pasos iv y v para obtener la tercera lectura de  $E_{c.a.}$ . Si en el paso siguiente se repite la secuencia de medición, esta será la primera lectura de  $E_{c.a.}$ .
- xii. Se promedian los valores de  $E_{c.a.}$  y  $E_{c.c.±}$  para obtener la  $\delta_{med}$ . Si el valor obtenido es mayor al criterio de convergencia, se ajusta el valor de la tensión en c.c. de la fuente de c.c., y se repiten los pasos vi al xiii hasta que se establezca el TVC. Si el valor de  $\delta_{med}$  cumple con el criterio de convergencia, se repite la secuencia de medición 5 veces más para cuantificar la variabilidad del proceso.
- xiii. Se repite esta secuencia de medición para cada frecuencia de calibración.
- xiv. Se apagan la tensión de c.c. de la fuente de c.c. y la señal de RF en el generador de RF.



**Fig. 3.** Diagrama a bloques del sistema de referencia para medir  $V_{c.c.+}$  y  $V_{c.c.-}$ .

En la segunda etapa de medición se integra el sistema de medición mostrado en la figura 3 y se realizan los pasos siguientes:

- xv. Se conecta una carga de  $50 \Omega$  (tipo feedthrough), cuya salida va conectada a un vólmetro de c.c. de alta exactitud. La carga es de  $50 \Omega$  para que se conserven los valores de impedancia del sistema.
- xvi. Se ajusta la tensión de salida de la fuente de c.c. al valor para el cual la diferencia RF-c.c. fue menor al criterio de convergencia (paso xiii) para una frecuencia dada.
- xvii. Se aplica la tensión de c.c. positiva, para lo cual el controlador del conmutador, habilita la señal de la fuente de c.c.
- xviii. Se espera 60 segundos y se toma la lectura indicada en el vólmetro de c.c., que corresponde al valor de tensión  $V_{c.c.+}$  para la frecuencia de calibración dada.
- xix. Se cambia la polaridad de la tensión de c.c. en la fuente de c.c.
- xx. Se espera 60 segundos y se toma la lectura indicada en el vólmetro de c.c., que corresponde

al valor de tensión  $V_{c.c.-}$  para la frecuencia de calibración dada.

- xxi. Se repiten los pasos i a xx para cada frecuencia de calibración.
- xxii. Se repiten los pasos i a xxi entre 10 y 20 veces para cuantificar la variabilidad del proceso y poder estimar la media y la desviación estándar del mismo.

### 2.5. Estimación de la Incertidumbre

La ecuación (9) se utiliza como modelo para estimar la incertidumbre de medida del error relativo del VBC. Con ese modelo se evalúa la incertidumbre estándar combinada, ecuación (10), aplicando las recomendaciones de la Guía para el Cálculo de Incertidumbres [2].

$$u_c^2(E-r) = \sum_{n=1}^m c_n^2 \times u_n^2 \quad (10)$$

Los coeficientes de sensibilidad,  $c_n$ , se obtienen a través de las derivadas parciales de las ecuaciones (8) y (9) respecto de cada una de las variables,  $u_n$ , que contribuyen a la incertidumbre estándar. Desarrollando la ecuación (10), se obtiene:

$$u_c^2(E-r) = \left[ \frac{\partial E-r}{\partial V_{ind}} u(V_{ind}) \right]^2 + \left[ \frac{\partial E-r}{\partial V_{ref}} u(V_{ref}) \right]^2 \quad (11)$$

donde:

$$\frac{\partial E-r}{\partial V_{ind}} = \frac{1}{V_{ref}} \quad (12) \quad \frac{\partial E-r}{\partial V_{ref}} = -\frac{V_{ind}}{V_{ref}^2} \quad (13)$$

La incertidumbre estándar debida a la tensión de referencia,  $u(V_{ref})$ , se estima a partir de la ecuación (7), con lo que se obtiene la ecuación (14):

$$u_c^2(V_{ref}) = \left[ \frac{\partial V_{ref}}{\partial V_{c.c.+}} u(V_{c.c.+}) \right]^2 + \left[ \frac{\partial V_{ref}}{\partial V_{c.c.-}} u(V_{c.c.-}) \right]^2 + \left[ \frac{\partial V_{ref}}{\partial \delta_{cal}} u(\delta_{cal}) \right]^2 + \left[ \frac{\partial V_{ref}}{\partial \delta_{med}} u(\delta_{med}) \right]^2 \quad (14)$$

donde:

$$\frac{\partial V_{ref}}{\partial V_{c.c.+}} = \frac{\partial V_{ref}}{\partial V_{c.c.-}} = \frac{(\delta_{cal} - \delta_{med} + 1)}{2} \quad (15)$$

$$\frac{\partial V_{ref}}{\partial \delta_{cal}} = \frac{|V_{c.c.+}| + |V_{c.c.-}|}{2} \quad (16)$$

$$\frac{\partial V_{ref}}{\partial \delta_{med}} = -\frac{|V_{c.c.+}| + |V_{c.c.-}|}{2} \quad (17)$$

La incertidumbre estándar debida a la tensión indicada por el VBC,  $u(V_{ind})$ , es equivalente a la incertidumbre debida a la resolución del instrumento, la cual se estima con la ecuación (18).

$$u_c^2(V_{ind}) = [u(Resol)]^2 = [Resol/\sqrt{12}]^2 \quad (18)$$

La incertidumbre debida a la variabilidad de las lecturas de tensión en el VBC es atribuida a la deriva del nivel de potencia de salida del generador de RF, y su efecto se contabiliza en la dispersión del error relativo, por lo que no se considera en (18).

La evaluación de la incertidumbre estándar tipo A debida a la reproducibilidad,  $u(ran)$ , del proceso de medición del  $E_r$  se realiza mediante la evaluación de la desviación estándar,  $\sigma(E_r)$ , de mediciones repetidas del error relativo. Por lo tanto, la incertidumbre estándar combinada del error relativo se calcula con la ecuación (19).

$$u_c^2(E_r) = \left[ \frac{u(Resol)}{V_{ref}} \right]^2 + \left[ \frac{V_{ind}}{V_{ref}^2} u(V_{ref}) \right]^2 + u(ran)^2 \quad (19)$$

### 3. RESULTADOS DE CALIBRACIÓN

En la gráfica de la figura 5 se presentan los resultados de calibración del error relativo de un voltmetro de RF modelo: Boonton 9232 con detector de tensión en RF modelo: Boonton 952001B, para el nivel de tensión de 500 mV. Este voltmetro se utiliza para realizar servicios de calibración de medidores y generadores de tensión en RF y de potencia en el alcance de frecuencia de 10 kHz a 1000 kHz.

Las frecuencias de calibración seleccionadas son (10, 20, 30, 50, 70, 100, 200, 300, 500, 700 y 1000) kHz. El criterio de convergencia se estableció en 100 ppm para la diferencia RF-c.c.,  $\delta_{med}$ .

En la tabla 1 se muestra el presupuesto de incertidumbre del  $E_r$  para el punto de calibración de 500 mV a una frecuencia de 20 kHz. Los errores simple y relativo se calcularon mediante las ecuaciones (8) y (9) respectivamente.

Punto de medición	Fuente	valor	$u(x)$	FDP	[ ]	c.s.	[ ]	$u(y)$	[ ]	v	
0.5 V a 20 kHz	$V_{c.c.+}$	0.49562	3.69E-06	Normal	V	-5.00E-01	1	-1.06E-06	V	61	
	$V_{c.c.-}$	0.49579	4.22E-06	Normal	V	-5.00E-01	1	-1.22E-06	V	35	
	$\delta_{cal}$	2.00E-06	3.00E-06	Normal	1	-4.96E-01	V	-1.49E-06	V	80	
	$\delta_{med}$	7.46E-06	2.24E-05	Normal	1	-4.96E-01	V	-1.11E-05	V	80	
	$V_{ref}$	0.49570	V					$u(V_{ref})$ :	1.16E-05	V	
	$V_{ref}$	495.70	1.16E-02	Normal	mV	-2.01	1/V	-2.33E-02	mV/V	61	
	$V_{ind}$	494.24	2.89E-03	Normal	mV	2.02	1/V	5.82E-03	mV/V	80	
	$\sigma(E_r)$ :	8.54E-02	4.93E-02	Normal	mV/V	1.00	1	4.93E-02	mV/V	60	
	Error	-1.46	mV					$u_c(E_r)$ :	5.48E-02	mV/V	87
	$E_r$	-2.95	mV/V		K	2.03		$u_{exp}(E_r)$ :	0.11	mV/V	

**Tabla. 1.** Cálculo del  $E_r$  y presupuesto de incertidumbre de medida para el nivel de 500 mV a 20 kHz.

Las incertidumbres estándar de la tensión indicada y de la tensión de referencia se estimaron mediante las ecuaciones (18) y (14), respectivamente. La incertidumbre estándar combinada del error relativo se estimó mediante la ecuación (19). La incertidumbre expandida se obtuvo al multiplicar la incertidumbre combinada por un factor de cobertura,  $k$ , que asegura un nivel de confianza de 95.45%

bajo la suposición de que la distribución del mensurando (el error de medición) es normal. De acuerdo a los resultados de la tabla 1, la incertidumbre combinada de las contribuciones de  $V_{ind}$  y  $V_{ref}$  tiene un valor de 0.025 mV/V en el peor de los casos; para el resto de los puntos de calibración, tiene un valor que varía entre 0.01 mV/V y 0.015 mV/V.

La dispersión del error relativo,  $\sigma(E_r)$ , tiene un valor de 0.09 mV/V, en el peor de los casos, tal como se puede observar en la figura 5, siendo está la componente con la contribución de incertidumbre dominante. Al combinar la contribución debida a la  $\sigma(E_r)$  con las contribuciones debidas a  $V_{ind}$  y  $V_{ref}$  mediante la ecuación (19), se obtiene una incertidumbre estándar combinada de 0.055 mV/V, y una expandida,  $u_{exp}(E_r)$ , de 0.11 mV/V.

En la gráfica de la figura 5 se puede observar que la dispersión del error relativo es diferente para cada frecuencia siendo el peor caso de 0.093 mV/V. Esta dispersión es atribuida a las variaciones del nivel de potencia de salida del generador de RF, cuya

especificación es del orden de 0.5 dBm. Dada esta situación, se optó por calcular un valor único de incertidumbre estándar combinada válido para todas las frecuencias, este valor está basado en el peor caso de las desviaciones estándar, el cual se presenta en el presupuesto de incertidumbre de la tabla 1. El valor de incertidumbre estándar que se considera para todas las frecuencias es de 0.055 mV/V, y de incertidumbre expandida de 0.11 mV/V.

Para minimizar las dispersiones del error relativo es necesario implementar un sistema de control del nivel de salida del generador de RF que permita disminuir las variaciones de su nivel de potencia de salida.

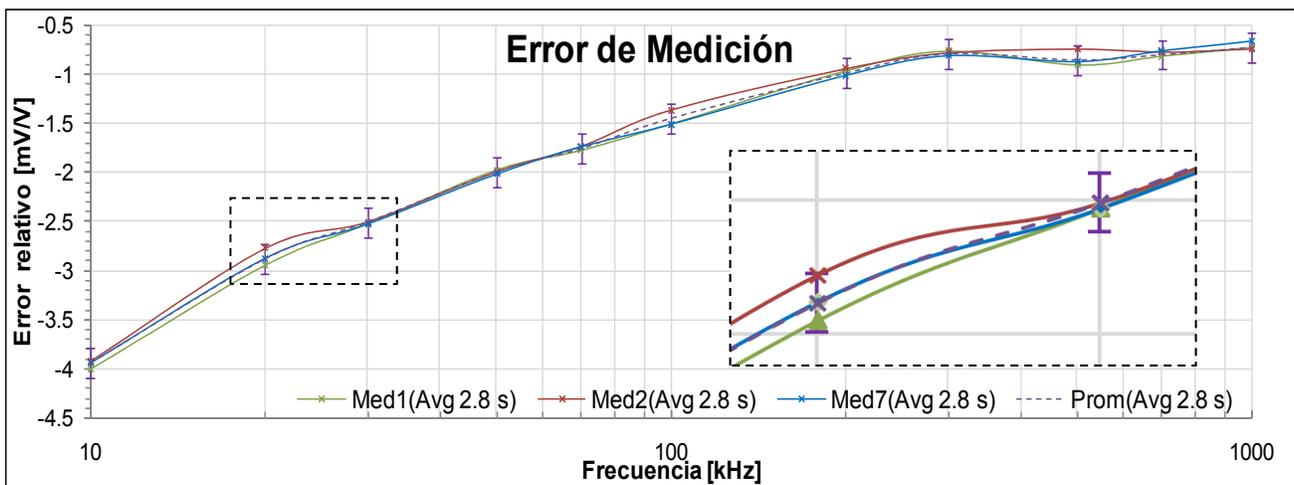


Fig. 4. Comparación de los resultados obtenidos con diferente criterio de convergencia; Med1 y Med2 con criterio de 100 ppm; Med7 con criterio de 30 ppm; Prom muestra el promedio de los tres resultados.

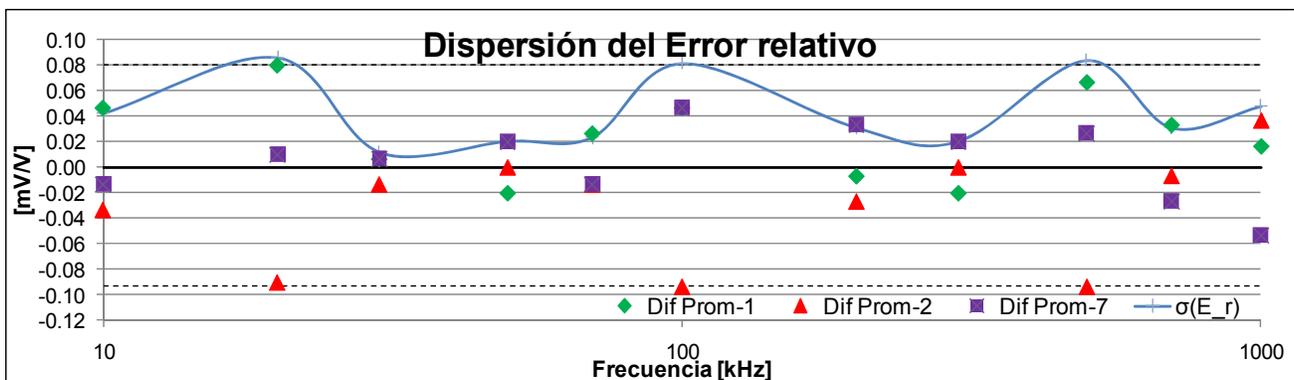


Fig. 5. Dispersión del  $E_r$  con respecto al promedio de tres diferentes mediciones y su desviación estándar.

#### 4. CONCLUSIONES

El sistema de referencia descrito en el presente artículo permite calibrar vóltmetros de RF con incertidumbres de medición del orden de 0.11 mV/V, con lo que se establece la trazabilidad metrológica a los patrones nacionales mantenidos en el CENAM de las magnitudes de tensión y potencia en RF en el alcance de frecuencia de 10 kHz a 1000 kHz.

El sistema y la metodología de calibración presentada en este trabajo aún se pueden refinar para disminuir la incertidumbre en un orden de magnitud,  $\approx 0.01$  mV/V; sin embargo, el sistema de referencia descrito en este artículo podría implementarse con relativa facilidad en laboratorios secundarios de calibración a fin de ofrecer servicios de calibración de tensión de RF en los alcances antes mencionados.

#### AGRADECIMIENTOS

A Sara Campos de la Dirección de Mediciones Electromagnéticas del CENAM por sus valiosas aportaciones durante el desarrollo del sistema de referencia descrito en este trabajo.

#### REFERENCIAS

- [1] S. Campos, Termoconvertidores: ¿Qué necesitamos para hacer mediciones de tensión en c.a. con mediana y alta exactitud?, Memorias del Encuentro Nacional de Metrología 2007, <https://www.cenam.mx/dme/pdf/ME13.pdf>, 13 de Marzo de 2014.
- [2] NMX-CH-140-IMNC 2002 Guía para la expresión de la Incertidumbre en las Mediciones, equivalente al documento: Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP, OIML (1995).

# ACTUALIZACIÓN DEL PATRÓN NACIONAL DE COEFICIENTES DE REFLEXIÓN Y TRANSMISIÓN

Susana Padilla-Corral, Israel García-Ruiz  
Centro Nacional de Metrología  
Carretera a Los Cués km 4.5, 76246 El Marqués, Querétaro, México  
Tel.: +52-442-2110500. Fax: 2110528,  
correo electrónico: [spadilla@cenam.mx](mailto:spadilla@cenam.mx), [igarcia@cenam.mx](mailto:igarcia@cenam.mx)

**Resumen:** En este artículo se describe la teoría y el principio de operación de las líneas coaxiales de precisión que se utilizan en el Patrón Nacional de Coeficientes de Reflexión y Transmisión del CENAM. Se describen las ecuaciones matemáticas utilizadas para determinar las características eléctricas calculables del patrón así como su incertidumbre estándar combinada. Finalmente, se muestran algunos de los resultados obtenidos de la incertidumbre estándar combinada de la impedancia y de los coeficientes de reflexión y transmisión en sus partes real e imaginaria y en función de la frecuencia.

## 1. INTRODUCCIÓN

En el CENAM, el patrón nacional de coeficientes de reflexión y transmisión ha sido mantenido desde 2004 usando un conjunto de 6 líneas coaxiales de precisión con dieléctrico de aire con conector Tipo N. No obstante, debido a la necesidad de atender necesidades de trazabilidad a frecuencias más altas, en años recientes se incorporaron al patrón 2 líneas coaxiales de precisión con dieléctrico de aire con conector 3.5 mm con lo que dicho alcance se extendió a 32 GHz y actualmente se trabaja con líneas coaxiales en conector 2.92 mm y 2.4 mm para cubrir un total de 50 GHz.

Los coeficientes de reflexión y transmisión en radiofrecuencias, también conocidos como parámetros de dispersión, son magnitudes eléctricas que permiten describir el comportamiento y desempeño de componentes, circuitos y sistemas cuando estos se operan con señales de radiofrecuencias (RF). Esto convierte a dichos coeficientes o parámetros en magnitudes indispensables en diversos campos de la ciencia, la ingeniería y la tecnología.

El desarrollo y operación de nuevas tecnologías de comunicaciones de voz, datos e imágenes plantea un reto importante a los laboratorios de metrología: la necesidad de calibración de equipos, sistemas y componentes, de modo que los valores medidos o generados tengan trazabilidad a patrones nacionales. Para un laboratorio nacional de metrología como lo es el CENAM el requerimiento es establecer el o los patrones que proporcionen el origen de la trazabilidad y diseminar su valor y

exactitud a través de servicios de calibración de alto nivel.

## 2. JUSTIFICACIÓN DEL PATRÓN NACIONAL DE COEFICIENTES DE REFLEXIÓN Y TRANSMISIÓN EN RADIOFRECUENCIAS

Las áreas productivas que requieren mediciones de coeficiente de reflexión y transmisión son: fabricantes de equipo de telecomunicaciones, empresas de servicios de telecomunicaciones, laboratorios de metrología, laboratorios secundarios de calibración, laboratorios de pruebas, universidades e institutos de investigación, principalmente. En cuanto a la demanda de servicios metrológicos de estas entidades, existe toda una gama de necesidades que puede resumirse de la siguiente manera:

- Calibración con alta exactitud de patrones de coeficientes de reflexión y transmisión tales como Conjuntos de calibración y verificación de analizadores de redes.
- Calibración de coeficiente de reflexión de patrones de potencia empleados en laboratorios secundarios y de fabricantes de equipo de telecomunicaciones.
- Calibración de puentes y acopladores direccionales, atenuadores, divisores de potencia, antenas e instrumentación similar empleada en laboratorios de metrología y pruebas.
- Calibración de equipo de mediana y baja exactitud empleado en pruebas de campo por empresas de servicios de telecomunicaciones.

### 3. DESCRIPCIÓN DEL PATRÓN NACIONAL

En la fotografía de la Figura 1 se muestra el conjunto de líneas coaxiales de precisión con conector Tipo N que cubren el alcance a 18 GHz en tanto que la Figura 2 muestra las dos líneas coaxiales de precisión con conector 3.5 mm que conforman el patrón hasta 32 [GHz], [1].

Los parámetros eléctricos de estas líneas son calculables con alta exactitud a partir de sus dimensiones físicas y de las propiedades de los materiales de que están fabricadas, tales como la permitividad y permeabilidad de su dieléctrico y la conductividad de los conductores. Esto permite su empleo como patrones eléctricos calculables de coeficiente de reflexión y de transmisión.



**Fig. 1..** Conjunto de 6 líneas coaxiales de precisión con conector tipo N y con dieléctrico de aire, que conforman el patrón hasta 18 GHz.



**Fig. 2..** Conjunto de 2 líneas coaxiales de precisión con conector 3.5 mm y con dieléctrico de aire, que conforman el patrón hasta 32 GHz. Del lado izquierdo se observa el conductor exterior y del lado derecho el interior.

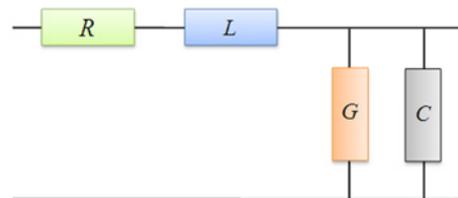
Los conductores interior y exterior de las líneas coaxiales de precisión con dieléctrico de aire se encuentran físicamente separados. Esto permite la caracterización dimensional al más alto nivel de exactitud de los diámetros y longitudes de los

conductores, y su empleo como patrones de reflexión y transmisión. Durante su utilización como patrones, el conductor interior de cada línea se coloca manualmente dentro del conductor exterior de manera tal que se conforma la estructura coaxial, esto es, se inserta uno dentro del otro, y se conectan al equipo bajo calibración.

Las líneas coaxiales de precisión están maquinadas en cobre al berilio (BeCu) con un recubrimiento de oro (Au) [2]. El cuerpo de los conectores Tipo N en los extremos de cada línea y que permiten su apareamiento con otros componentes, está fabricado en acero inoxidable.

#### 3.1. Teoría de las líneas de las líneas de transmisión

Una línea de transmisión puede describirse usando el modelo de circuito distribuido representando en la Figura 3, en la que  $R$ ,  $L$ ,  $G$  y  $C$  son la resistencia, inductancia, conductancia y capacitancia, respectivamente, por unidad de longitud [3].



**Fig. 3..** Modelo del circuito distribuido de una sección de la línea coaxial.

Para una línea de transmisión sin pérdidas, la parte reactiva inductiva es mucho mayor que la resistencia ( $jX_L \gg R$ ) y la parte de la susceptancia capacitiva es mucho mayor que la conductancia en paralelo ( $jB_C \gg G$ ), por lo tanto y se pueden aproximar a cero. La inductancia y la capacitancia resultan ser independientes de la frecuencia y están dados por:

$$L = \frac{\mu \ln(b/a)}{2\pi} \tag{1}$$

$$C = \frac{2\pi\epsilon}{\ln(b/a)} \tag{2}$$

donde:

$b$  diámetro interno del conductor exterior,  
 $a$  diámetro externo del conductor interior,  
 $\mu = \mu_0 \mu_r$  es la permeabilidad magnética del medio existente entre los conductores,

$\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$  es la permitividad eléctrica del medio existente entre los conductores.

$\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$  es la constante magnética, [H/m] y

$\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$  es la constante eléctrica, [F/m].

La impedancia característica de una línea de transmisión coaxial sin pérdidas es:

$$Z_{00} = \sqrt{\frac{L}{C}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\mu}{\epsilon}} \ln\left(\frac{b}{a}\right) \quad (3)$$

En tanto que la constante de propagación de una línea sin pérdidas es:

$$\gamma = j\beta = j\omega\sqrt{LC} = j\frac{2\pi}{\lambda} \quad (4)$$

La constante de propagación de una línea sin pérdidas es puramente imaginaria, es decir, no contiene la componente real y la constante de atenuación es cero. La ecuación anterior indica que en una longitud de onda  $\lambda = c/f$ , la fase de una señal propagada será desplazada  $\gamma = 2\pi$  radianes.

### 3.2. Principio de operación

Los sistemas de medición en alta frecuencia operan a un determinado valor de impedancia característica, en la mayoría de los casos este valor es de 50  $\Omega$ , mientras que en otros pocos es de 75  $\Omega$ . Las pérdidas por atenuación son mínimas en la línea con un valor de impedancia característica nominal de 77  $\Omega$ , mientras que la máxima transferencia de potencia ocurre para una impedancia característica nominal de 30  $\Omega$ . El promedio de estos dos valores es 53  $\Omega$ , el cual se aproxima a un valor de 50  $\Omega$ . Por lo tanto, 50  $\Omega$  es un buen compromiso para el valor de la impedancia característica de las líneas de transmisión coaxial utilizadas en muchas y muy diversas aplicaciones.

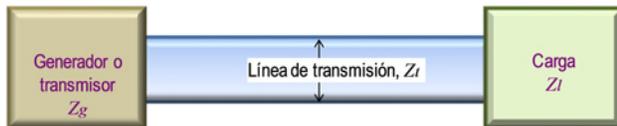


Fig. 4. Diagrama de un generador conectado a una carga a través de una línea de transmisión.

Si tanto el generador, la carga y la línea de transmisión poseyeran exactamente los mismos valores de impedancia, no ocurrirían fenómenos de reflexión. Éstos, son el resultado de las diferencias en las impedancias del generador,  $Z_g$ , la

impedancia de la línea de transmisión,  $Z_l$ , y la impedancia de la carga,  $Z_l$ , [4].

Las líneas coaxiales patrón poseen una impedancia característica  $Z_{00}$  definida exclusivamente por sus propiedades mecánicas y los materiales de que están fabricadas, de ahí que dicho valor de impedancia característica pueda emplearse para fijar un valor de referencia en sistemas de medición en alta frecuencia. Cualquier otro valor de impedancia produce reflexiones.

### 3.3. Característica eléctricas calculables de las líneas coaxiales de precisión.

El coeficiente de reflexión complejo  $\Gamma$  de la línea coaxial, se obtiene a partir de su impedancia y su impedancia característica, como lo muestra la ecuación (5):

$$\Gamma = \frac{Z_0 - Z_{00}}{Z_0 + Z_{00}} \quad (5)$$

La impedancia característica de la línea  $Z_{00}$  se obtiene como lo muestra en la ecuación (3).

Resulta entonces evidente que la impedancia característica de una línea de precisión se puede determinar a partir de las mediciones de los diámetros del los conductores interior y exterior de la línea. Esta determinación tiene trazabilidad directa a las unidades base del SI de longitud. La impedancia característica de una línea coaxial es una magnitud puramente real, es decir, no contiene la componente imaginaria, es independiente de la frecuencia y fuertemente determinada por la relación  $b/a$ . Por ejemplo, para conseguir una impedancia característica de 50 [ $\Omega$ ] la relación es aproximadamente 2.3. La impedancia de la línea se calcula de la siguiente forma:

$$Z_0 = Z_{00} \left[ 1 + \frac{\delta \left( \frac{1}{a} + \frac{1}{b} \right)}{4 \ln\left(\frac{b}{a}\right)} (1 - j) \right] \quad (6)$$

donde  $\delta$  es la profundidad de penetración del campo en el conductor y se define:

$$\delta = \frac{1}{\sqrt{\pi\mu\sigma f}} \quad (7)$$

donde  $f$  es la frecuencia de operación y  $\sigma$  es la conductividad del material. Las líneas coaxiales patrón de 7 mm de diámetro de conductor exterior (o menos) están fabricadas de aleaciones de cobre de bajas pérdidas tales como cobre al berilio (BeCu) con recubrimiento de oro (Au). Las conductividades para presentaciones en barra o rodillo de BeCu pueden ir desde  $2.61 \times 10^7$  [S/m] hasta  $3.48 \times 10^7$  [S/m]. Otras presentaciones de BeCu pueden tener conductividades de alrededor de  $1.3 \times 10^7$  [S/m]. Por otra parte, también se conoce que la conductividad del oro es de  $4.55 \times 10^7$  [S/m]. La profundidad de penetración  $\delta$  impacta directamente en la impedancia  $Z_0$ , y en el módulo del coeficiente de reflexión, esto es,  $|\Gamma|$ . De todo esto, se estimó conveniente utilizar un valor de conductividad de  $\sigma = 2.95 \times 10^7$  [S/m] con una incertidumbre de  $\pm 1.65 \times 10^7$  [S/m]. Esto daría valores extremos de conductividad de  $4.6 \times 10^7$  [S/m] y  $1.3 \times 10^7$  [S/m]. Es oportuno mencionar que todas las líneas coaxiales que conforman el patrón están construidas con los mismos materiales, por lo que el valor de conductividad estimado es el mismo para todas.

Los coeficientes de reflexión y transmisión describen las propiedades de reflexión y transmisión de ondas electromagnéticas de las líneas coaxiales. Se obtienen mediante las ecuaciones (8) y (9):

$$s_{11} = \frac{\Gamma [1 - \exp(-j2\gamma l)]}{1 - \Gamma^2 \exp(-j2\gamma l)} \quad (8)$$

$$s_{21} = \frac{(1 - \Gamma^2) \exp(-j\gamma l)}{1 - \Gamma^2 \exp(-j2\gamma l)} \quad (9)$$

donde  $l$  es la longitud de la línea coaxial. Para las líneas de transmisión coaxiales de precisión, se aplica el principio de simetría mediante el cual el parámetro  $s_{11} = s_{22}$  y el de reciprocidad con el cual  $s_{12} = s_{21}$ .

Las líneas coaxiales de precisión pueden utilizarse también como patrones de cambio de fase, ya que una línea sin pérdidas introducirá un cambio de fase único en la señal, el cual está relacionado directamente con la longitud de la línea coaxial de precisión.

$$\Delta\phi = 2\pi \frac{\sqrt{\epsilon_r \mu_r}}{c} f l \quad [\text{rad}] \quad (10)$$

$$\Delta\phi = 360 \frac{\sqrt{\epsilon_r \mu_r}}{c} f l \quad [\text{grados}] \quad (11)$$

### 3.4. Análisis de fuentes de incertidumbre

La capacitancia por unidad de longitud  $C$  y la inductancia por unidad de longitud  $L$  de las líneas se obtienen mediante la siguiente ecuación (1) y (2), respectivamente. La incertidumbre estándar combinada de  $C$  puede expresarse como [5]:

$$u_c(C) = \sqrt{[c_{c1} u(b)]^2 + [c_{c2} u(a)]^2}$$

donde:

$$c_{c1} = \frac{\partial C}{\partial b} = -\frac{C}{b \ln\left(\frac{b}{a}\right)}, \quad c_{c2} = \frac{\partial C}{\partial a} = \frac{C}{a \ln\left(\frac{b}{a}\right)}$$

Y la incertidumbre estándar combinada de  $L$  se estima de la siguiente forma:

$$u_c(L) = \sqrt{[c_{L1} u(b)]^2 + [c_{L2} u(a)]^2}$$

donde:  $c_{L1} = \frac{\mu}{b2\pi}$ ,  $c_{L2} = \frac{\mu}{a2\pi}$ , son los coeficientes de sensibilidad,  $u(b)$  y  $u(a)$  son las incertidumbres en la calibración de los diámetros exterior e interior, respectivamente, de la línea coaxial patrón.

La relación funcional entre la impedancia característica y las dimensiones de las líneas coaxiales está dada por la ecuación (3). La incertidumbre estándar combinada de  $Z_{00}$  puede expresarse como:

$$u_c(Z_{00}) = \sqrt{[c_{z1} u(b)]^2 + [c_{z2} u(a)]^2}$$

donde:  $c_{z1} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\mu}{\epsilon}} \left(\frac{1}{b}\right)$ ,  $c_{z2} = -\frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\mu}{\epsilon}} \left(\frac{1}{a}\right)$ , son los coeficientes de sensibilidad.

La constante de fase de la línea coaxial  $\beta$  se calcula usando la ecuación (4), la incertidumbre combinada,  $u_c(\beta)$ , se estima:

$$u_c(\beta) = \sqrt{[c_{f1} u(f)]^2}$$

donde:  $c_{f1} = \frac{2\pi}{c}$ , es el coeficiente de sensibilidad y  $u(f)$  es la incertidumbre en la frecuencia.

La incertidumbre combinada de la profundidad de penetración de la onda en los conductores de la línea se calcula:

$$u_c(\delta) = \sqrt{[c_{d1}u(\sigma)]^2 + [c_{d2}u(f)]^2}$$

donde:  $c_{d1} = \frac{\partial \delta}{\partial \sigma} = -\frac{\delta}{2\sigma}$ ,  $c_{d2} = \frac{\partial \delta}{\partial f} = -\frac{\delta}{2f}$ , son los

coeficientes de sensibilidad de la ecuación (7). De la ecuación (5), se observa que el coeficiente de reflexión  $\Gamma$  se obtiene a partir de  $Z_0$  y  $Z_{00}$ , separando en sus partes real e imaginaria:

$$\Gamma = \frac{Z_R^2 + Z_I^2 - Z_{00}^2}{(Z_R + Z_{00})^2 + Z_I^2} + j \frac{2Z_I Z_{00}}{(Z_R + Z_{00})^2 + Z_I^2} \quad (12)$$

A diferencia de lo que ocurre en las magnitudes que son escalares,  $\Gamma$  y  $Z_0$  son complejas, es decir, vectoriales. En mediciones en alta frecuencia es frecuente el empleo de magnitudes de este tipo. Por lo tanto, es necesario realizar un tratamiento vectorial, apoyándose en matemáticas con vectores y matrices [6-9]. La matriz de covarianza del vector de salida queda como:

$$V(\underline{Y}_2) = J_\Gamma V(\underline{X}_2) J_\Gamma^T = \begin{pmatrix} u^2(\Gamma_R) & u(\Gamma_R, \Gamma_I) \\ u(\Gamma_I, \Gamma_R) & u^2(\Gamma_I) \end{pmatrix} \quad (13)$$

donde  $V(\underline{X}_2)$  es la matriz de covarianza del vector de entrada y se define:

$$V(\underline{X}_2) = \begin{pmatrix} u^2(Z_R) & u(Z_R, Z_I) & 0 \\ u(Z_I, Z_R) & u^2(Z_I) & 0 \\ 0 & 0 & u^2(Z_{00}) \end{pmatrix} \quad (14)$$

y  $J_\Gamma$  es la matriz del Jacobiano, en este caso tiene la forma:

$$J_\Gamma = \begin{pmatrix} \frac{\partial \Gamma_R}{\partial Z_R} & \frac{\partial \Gamma_R}{\partial Z_I} & \frac{\partial \Gamma_R}{\partial Z_{00}} \\ \frac{\partial \Gamma_I}{\partial Z_R} & \frac{\partial \Gamma_I}{\partial Z_I} & \frac{\partial \Gamma_I}{\partial Z_{00}} \end{pmatrix} \quad (15)$$

Los elementos de la matriz Jacobiano son:

$$\frac{\partial \Gamma_R}{\partial Z_R} = \frac{2Z_{00}[(Z_R + Z_{00})^2 - Z_I^2]}{[(Z_R + Z_{00})^2 + Z_I^2]^2} \quad \frac{\partial \Gamma_I}{\partial Z_R} = \frac{-4Z_I Z_{00}(Z_R + Z_{00})}{[(Z_R + Z_{00})^2 + Z_I^2]^2}$$

$$\frac{\partial \Gamma_R}{\partial Z_I} = \frac{4Z_I Z_{00}(Z_R + Z_{00})}{[(Z_R + Z_{00})^2 + Z_I^2]^2} \quad \frac{\partial \Gamma_I}{\partial Z_I} = \frac{2Z_{00}[(Z_R + Z_{00})^2 - Z_I^2]}{[(Z_R + Z_{00})^2 + Z_I^2]^2}$$

$$\frac{\partial \Gamma_R}{\partial Z_{00}} = \frac{-2Z_R(Z_R + Z_{00})^2 - 2Z_I^2(Z_R + 2Z_{00})}{[(Z_R + Z_{00})^2 + Z_I^2]^2}$$

$$\frac{\partial \Gamma_I}{\partial Z_{00}} = \frac{2Z_I[Z_I^2 + Z_R^2 - Z_{00}^2]}{[(Z_R + Z_{00})^2 + Z_I^2]^2}$$

Por lo tanto, después de realizar las operaciones matriciales, los elementos de  $V(\underline{Y}_2)$ , que representan las incertidumbres de las partes real e imaginaria de  $\Gamma$ , así como su correlación, resultan como se muestra a continuación:

$$\begin{aligned} u^2(\Gamma_R) &= \left\{ \frac{2Z_{00}[(Z_R + Z_{00})^2 - Z_I^2]}{[(Z_R + Z_{00})^2 + Z_I^2]^2} \right\}^2 u^2(Z_R) \\ &+ \left\{ \frac{4Z_I Z_{00}(Z_R + Z_{00})}{[(Z_R + Z_{00})^2 + Z_I^2]^2} \right\}^2 u^2(Z_I) \\ &+ \left\{ \frac{-2Z_R(Z_R + Z_{00})^2 - 2Z_I^2(Z_R + 2Z_{00})}{[(Z_R + Z_{00})^2 + Z_I^2]^2} \right\}^2 u^2(Z_{00}) \\ &+ \frac{8Z_I Z_{00}^2(Z_R + Z_{00})[(Z_R + Z_{00})^2 - Z_I^2]}{[(Z_R + Z_{00})^2 + Z_I^2]^4} u(Z_R, Z_I) \\ &+ \frac{8Z_I Z_{00}^2(Z_R + Z_{00})[(Z_R + Z_{00})^2 - Z_I^2]}{[(Z_R + Z_{00})^2 + Z_I^2]^4} u(Z_I, Z_R) \\ u^2(\Gamma_I) &= \left\{ \frac{4Z_I Z_{00}(Z_R + Z_{00})}{[(Z_R + Z_{00})^2 + Z_I^2]^2} \right\}^2 u^2(Z_R) \\ &+ \left\{ \frac{2Z_{00}[(Z_R + Z_{00})^2 - Z_I^2]}{[(Z_R + Z_{00})^2 + Z_I^2]^2} \right\}^2 u^2(Z_I) \\ &+ \left\{ \frac{2Z_I(Z_I^2 + Z_R^2 - Z_{00}^2)}{[(Z_R + Z_{00})^2 + Z_I^2]^2} \right\}^2 u^2(Z_{00}) \end{aligned}$$

$$+ \frac{8Z_I Z_{00}^2 (Z_R + Z_{00}) [(Z_R + Z_{00})^2 - Z_I^2]}{[(Z_R + Z_{00})^2 + Z_I^2]^4} u(Z_R, Z_I)$$

$$+ \frac{8Z_I Z_{00}^2 (Z_R + Z_{00}) [(Z_R + Z_{00})^2 - Z_I^2]}{[(Z_R + Z_{00})^2 + Z_I^2]^4} u(Z_I, Z_R)$$

Se realiza un análisis similar a los coeficientes de reflexión  $s_{11}$ , transmisión  $s_{21}$  y la impedancia compleja de la línea coaxial  $Z_0$ .

$$u^2(s_{11R}) = \left(\frac{\partial s_{11R}}{\partial \Gamma_R}\right)^2 u^2(\Gamma_R) + \left(\frac{\partial s_{11R}}{\partial \Gamma_I}\right)^2 u^2(\Gamma_I)$$

$$+ \left(\frac{\partial s_{11R}}{\partial \beta}\right)^2 u^2(\beta) + \left(\frac{\partial s_{11R}}{\partial l}\right)^2 u^2(l) + 2 \frac{\partial s_{11R}}{\partial \Gamma_R} \frac{\partial s_{11R}}{\partial \Gamma_I} u(\Gamma_R, \Gamma_I) \dots$$

$$u^2(s_{11I}) = \left(\frac{\partial s_{11I}}{\partial \Gamma_R}\right)^2 u^2(\Gamma_R) + \left(\frac{\partial s_{11I}}{\partial \Gamma_I}\right)^2 u^2(\Gamma_I)$$

$$+ \left(\frac{\partial s_{11I}}{\partial \beta}\right)^2 u^2(\beta) + \left(\frac{\partial s_{11I}}{\partial l}\right)^2 u^2(l) + 2 \frac{\partial s_{11I}}{\partial \Gamma_R} \frac{\partial s_{11I}}{\partial \Gamma_I} u(\Gamma_R, \Gamma_I)$$

$$u^2(s_{21R}) = \left(\frac{\partial s_{21R}}{\partial \Gamma_R}\right)^2 u^2(\Gamma_R) + \left(\frac{\partial s_{21R}}{\partial \Gamma_I}\right)^2 u^2(\Gamma_I)$$

$$+ \left(\frac{\partial s_{21R}}{\partial \beta}\right)^2 u^2(\beta) + \left(\frac{\partial s_{21R}}{\partial l}\right)^2 u^2(l) + 2 \frac{\partial s_{21R}}{\partial \Gamma_R} \frac{\partial s_{21R}}{\partial \Gamma_I} u(\Gamma_R, \Gamma_I)$$

$$u^2(s_{21I}) = \left(\frac{\partial s_{21I}}{\partial \Gamma_R}\right)^2 u^2(\Gamma_R) + \left(\frac{\partial s_{21I}}{\partial \Gamma_I}\right)^2 u^2(\Gamma_I)$$

$$+ \left(\frac{\partial s_{21I}}{\partial \beta}\right)^2 u^2(\beta) + \left(\frac{\partial s_{21I}}{\partial l}\right)^2 u^2(l) + 2 \frac{\partial s_{21I}}{\partial \Gamma_R} \frac{\partial s_{21I}}{\partial \Gamma_I} u(\Gamma_R, \Gamma_I)$$

$$u^2(Z_R) = \left[1 + \frac{\delta \left(\frac{1}{a} + \frac{1}{b}\right)}{4 \ln\left(\frac{b}{a}\right)}\right]^2 u^2(Z_{00}) + \left[\frac{Z_{00} \left(\frac{1}{a} + \frac{1}{b}\right)}{4 \ln\left(\frac{b}{a}\right)}\right]^2 u^2(\delta)$$

$$+ \left[\frac{Z_{00} \delta \left(a + b - b \ln\left(\frac{b}{a}\right)\right)}{4a^2 b \left[\ln\left(\frac{b}{a}\right)\right]^2}\right]^2 u^2(a) + \left[\frac{Z_{00} \delta \left(a + b + a \ln\left(\frac{b}{a}\right)\right)}{4ab^2 \left[\ln\left(\frac{b}{a}\right)\right]^2}\right]^2 u^2(b)$$

$$u^2(Z_I) = \left[\frac{\delta \left(\frac{1}{a} + \frac{1}{b}\right)}{4 \ln\left(\frac{b}{a}\right)}\right]^2 u^2(Z_{00}) + \left[\frac{Z_{00} \left(\frac{1}{a} + \frac{1}{b}\right)}{4 \ln\left(\frac{b}{a}\right)}\right]^2 u^2(\delta)$$

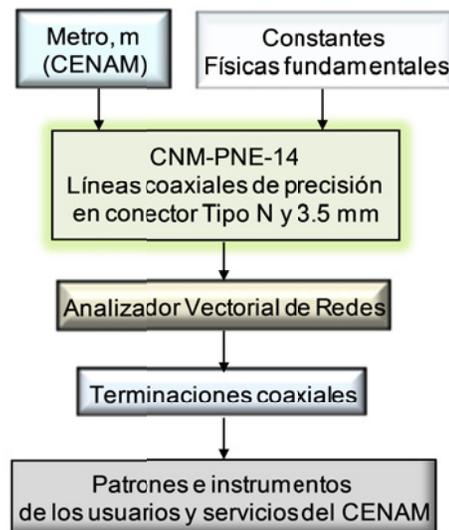
$$+ \left[\frac{Z_{00} \delta \left(-a - b + b \ln\left(\frac{b}{a}\right)\right)}{4a^2 b \left[\ln\left(\frac{b}{a}\right)\right]^2}\right]^2 u^2(a) + \left[\frac{Z_{00} \delta \left(a + b + a \ln\left(\frac{b}{a}\right)\right)}{4ab^2 \left[\ln\left(\frac{b}{a}\right)\right]^2}\right]^2 u^2(b)$$

La incertidumbre estándar combinada de  $\Delta\phi$  ecuación (11) se estima:

$$u_c(\Delta\phi) = \sqrt{[c_{\Delta\phi} u(l)]^2}$$

donde:  $c_{\Delta\phi} = 2\pi \frac{\sqrt{\epsilon_r \mu_r}}{c} f$ , es el coeficiente de sensibilidad,  $u(l)$  es la incertidumbre de la longitud de las líneas [m] y  $f$  es la frecuencia en [Hz].

### 3.5. Carta de trazabilidad



**Fig. 5.** Carta de trazabilidad Metrológica del Patrón Nacional de Coeficientes de Reflexión y Transmisión en radiofrecuencias.

Las líneas coaxiales de precisión han sido caracterizadas dimensionalmente con trazabilidad al patrón nacional de longitud (m) en el CENAM. La disseminación del valor del patrón se realiza por medio de un Analizador Vectorial de Redes, al cual se le realiza un proceso de puesta a punto y determina su error empleando como referencia los valores de las líneas coaxiales. Realizado esto, pueden calibrarse terminaciones coaxiales en

circuito abierto, circuito corto y carga adaptada de 50 [Ω], que se emplean como Patrones de Trabajo.

**3.6. Servicios**

Con este patrón nacional y la aplicación de métodos que permiten transferir su valor y su exactitud, el CENAM ofrece servicios de calibración de instrumentos de medición de coeficientes de reflexión y transmisión, así como de otras magnitudes derivadas. Ejemplos de ellos son: Conjuntos de patrones coaxiales de calibración en diversos tipos de conector, Conjuntos de atenuadores coaxiales tanto fijos como de pasos, Detectores de potencia, Antenas de corneta, entre otros. Dichos servicios han sido ampliamente evaluados por lo que actualmente están publicados en la base de datos del BIPM, como parte del Arreglo de Reconocimiento Mutuo del Comité Internacional de Pesas y Medidas.

**4. RESULTADOS**

Se obtuvieron los valores de la incertidumbre estándar combinada de  $\delta$ ,  $\beta$  y de las partes real e imaginaria de  $Z_0$ ,  $\Gamma$ ,  $s_{11}$ ,  $s_{21}$ , descritas en la sección 3.4 y se muestran en la tabla 1 los valores correspondientes a las frecuencias de 1 GHz, 11 GHz y 17 GHz para conector Tipo N y en la tabla 3 se muestran los valores para el conector 3.5 mm a las frecuencias de 7 GHz, 26 GHz y 32 GHz.

En la tabla 2 se muestra la incertidumbre estándar combinada de los mensurandos que son independientes de la frecuencia y que fueron descritas en la sección 3.4.

**5. CONCLUSIONES**

Las características eléctricas de un conjunto de líneas coaxiales de precisión en conector Tipo N y 3.5 mm han sido determinadas en el CENAM, por lo que actualmente estas se emplean como patrones primarios calculables de coeficientes de reflexión y transmisión a partir de los cuales se realizan servicios de calibración en estas magnitudes hasta 32 GHz con muy baja incertidumbre.

Ha sido posible estimar la incertidumbre de los valores obtenidos de impedancia, coeficientes de reflexión y transmisión para un conjunto de frecuencias de operación. De esta manera, las líneas pueden emplearse como patrones calculables

con trazabilidad al patrón nacional de longitud y a constantes físicas fundamentales.

Se ha calculado también con muy baja incertidumbre la impedancia característica de las líneas coaxiales de precisión en conector Tipo N y 3.5 mm (de  $\pm 0.01 \Omega$  hasta  $\pm 0.02 \Omega$ )

Mensurando	Incertidumbre relativa, $k=1$		
	1 x10 <sup>9</sup> [Hz]	11 x10 <sup>9</sup> [Hz]	17 x10 <sup>9</sup> [Hz]
Penetración de la onda, $u(\delta)$ , [m]	$\pm 8.19 \times 10^{-7}$	$\pm 2.47 \times 10^{-7}$	$\pm 1.99 \times 10^{-7}$
Parte Real de la Impedancia de la línea, $u(Z_R)$ , [Ω]	$\pm 10.4 \times 10^{-3}$	$\pm 8.8 \times 10^{-3}$	$\pm 8.7 \times 10^{-3}$
Parte Imaginaria de la Impedancia de la línea, $u(Z_I)$ , [Ω]	$\pm 5.8 \times 10^{-3}$	$\pm 1.8 \times 10^{-3}$	$\pm 1.4 \times 10^{-3}$
Constante de fase, $u(\beta)$ , [rad/m]	$\pm 1.0 \times 10^{-23}$	$\pm 1.0 \times 10^{-23}$	$\pm 1.0 \times 10^{-23}$
Parte Real del Coeficiente de reflexión $u(\Gamma_R)$ , [1]	$\pm 0.13 \times 10^{-3}$	$\pm 0.12 \times 10^{-3}$	$\pm 0.12 \times 10^{-3}$
Parte Imaginaria del Coeficiente de reflexión $u(\Gamma_I)$ , [1]	$\pm 0.21 \times 10^{-3}$	$\pm 0.06 \times 10^{-3}$	$\pm 0.05 \times 10^{-3}$
Parte Real del Coeficiente de reflexión $u(s_{11R})$ , [1]	$\pm 0.27 \times 10^{-3}$	$\pm 0.25 \times 10^{-3}$	$\pm 0.24 \times 10^{-3}$
Parte Imaginaria del Coeficiente de reflexión $u(s_{11I})$ , [1]	$\pm 0.12 \times 10^{-3}$	$\pm 0.03 \times 10^{-3}$	$\pm 0.03 \times 10^{-3}$
Parte Real del Coeficiente de transmisión $u(s_{21R})$ , [1]	$\pm 0.01 \times 10^{-3}$	$\pm 0.10 \times 10^{-3}$	$\pm 0.16 \times 10^{-3}$
Parte Imaginaria del Coeficiente de transmisión $u(s_{21I})$ , [1]	$\pm 0.01 \times 10^{-5}$	$\pm 0.09 \times 10^{-5}$	$\pm 0.22 \times 10^{-5}$
Cambios de fase $\Delta\phi$ , [Grados] para $l=7.5$ cm	$\pm 0.5 \times 10^{-3}$	$\pm 4.9 \times 10^{-3}$	$\pm 9.2 \times 10^{-3}$

**Tabla 1.** Tabla de resumen de los valores de incertidumbre estándar combinada para 3 puntos en frecuencia con conector Tipo N.

Mensurando	Incertidumbre relativa, $k=1$		
	Conector Tipo N	Conector 3.5 mm ID:2-7 GHz	Conector 3.5 mm ID: 7-32 GHz
Inductancia por unidad de longitud, $u(L)$ , [H/m]	$\pm 0.03 \times 10^{-9}$	$\pm 0.04 \times 10^{-9}$	$\pm 0.07 \times 10^{-9}$
Capacitancia por unidad de longitud, $u(C)$ , [F/m]	$\pm 0.01 \times 10^{-12}$	$\pm 0.02 \times 10^{-12}$	$\pm 0.03 \times 10^{-12}$
Impedancia característica, $u(Z_{00})$ , [Ω]	$\pm 0.01$	$\pm 0.01$	$\pm 0.02$

**Tabla 2.** *Mensurandos que son independientes de la frecuencia*

Mensurando	Incertidumbre relativa, $k=1$		
	$7 \times 10^9$ [Hz]	$26 \times 10^9$ [Hz]	$32 \times 10^9$ [Hz]
Penetración de la onda, $u(\delta)$ , [m]	$\pm 3.10 \times 10^{-7}$	$\pm 1.61 \times 10^{-7}$	$\pm 1.45 \times 10^{-7}$
Parte Real de la Impedancia de la línea, $u(Z_R)$ , [ $\Omega$ ]	$\pm 13.8 \times 10^{-3}$	$\pm 21.7 \times 10^{-3}$	$\pm 21.6 \times 10^{-3}$
Parte Imaginaria de la Impedancia de la línea, $u(Z_I)$ , [ $\Omega$ ]	$\pm 4.4 \times 10^{-3}$	$\pm 2.3 \times 10^{-3}$	$\pm 2.1 \times 10^{-3}$
Constante de fase, $u(\beta)$ , [rad/m]	$\pm 1.05 \times 10^{-23}$	$\pm 1.05 \times 10^{-23}$	$\pm 1.05 \times 10^{-23}$
Parte Real del Coeficiente de reflexión $u(\Gamma_R)$ , [1]	$\pm 0.19 \times 10^{-3}$	$\pm 0.30 \times 10^{-3}$	$\pm 0.30 \times 10^{-3}$
Parte Imaginaria del Coeficiente de reflexión $u(\Gamma_I)$ , [1]	$\pm 0.04 \times 10^{-3}$	$\pm 0.02 \times 10^{-3}$	$\pm 0.02 \times 10^{-3}$
Parte Real del Coeficiente de reflexión $u(s_{11R})$ , [1]	$\pm 0.18 \times 10^{-3}$	$\pm 0.44 \times 10^{-3}$	$\pm 0.15 \times 10^{-3}$
Parte Imaginaria del Coeficiente de reflexión $u(s_{11I})$ , [1]	$\pm 0.20 \times 10^{-3}$	$\pm 0.28 \times 10^{-3}$	$\pm 0.26 \times 10^{-3}$
Parte Real del Coeficiente de transmisión $u(s_{21R})$ , [1]	$\pm 0.05 \times 10^{-3}$	$\pm 0.23 \times 10^{-3}$	$\pm 0.17 \times 10^{-3}$
Parte Imaginaria del Coeficiente de transmisión $u(s_{21I})$ , [1]	$\pm 0.26 \times 10^{-3}$	$\pm 0.14 \times 10^{-5}$	$\pm 0.29 \times 10^{-5}$
Cambios de fase $\Delta\phi$ , [Grados]	$\pm 4.2 \times 10^{-3}$	$\pm 15.6 \times 10^{-3}$	$\pm 19.2 \times 10^{-3}$

**Tabla 3.** *Tabla de resumen de los valores de incertidumbre estándar combinada para 3 puntos en frecuencia con conector 3.5 mm.*

**REFERENCIAS**

[1] S. Padilla-Corral, I. García-Ruiz, "Ampliación del alcance en frecuencia del patrón nacional de coeficiente de reflexión y transmisión hasta 30 GHz" Simposio de Metrología 2012.

[2] Precision N Connector Airlines, 2553 Series, Technical Data, Maury Microwave Corporation, USA, 1997.

[3] R. J. Collier and A. D. Skinner, "Microwave Measurements" 3rd Edition, The Institution of Engineering and Technology.

[4] S. Padilla-Corral, I. García-Ruiz, "Curso: Metrología en radiofrecuencias" Año de impartición: 2013.

[5] Expediente, "CNM-PNE-14 Patrón Nacional de Coeficientes de Reflexión y Transmisión", Fecha de publicación: Septiembre de 2004.

[6] N. M. Ridler and M. J. Salter, "An approach to the treatment of uncertainty in complex s-parameter measurements, Metrologia, Vol. 39, 295-302, 2002.

[7] Nick M. Ridler and Martin J. Salter, "Evaluating and expressing uncertainty in complex s-parameter measurements", 56th ARFTG Conference Digest, pp 63-75, USA, 2000.

[8] Nick M. Ridler and Martin J. Salter, "Propagating s-parameter uncertainties to other measurement quantities", 58th ARFTG Conference Digest, USA, 2001.

[9] B. D. Hall, "Calculating measurement uncertainty for complex valued quantities", Measurement Science and Technology, Vol. 14, pp. 368-375, 2003.

# COMPARACIONES INTERNACIONALES EN POTENCIA ELÉCTRICA EN LAS QUE HA PARTICIPADO EL CENAM

R. Carranza, S. Campos<sup>1</sup>, A. Castruita<sup>1</sup>

<sup>1</sup>CENAM, Centro Nacional de Metrología, México

**Resumen:** Entre los años de 1999 y 2012 se han organizado cuatro comparaciones internacionales en las magnitudes de potencia eléctrica activa y reactiva en las que el Laboratorio de Potencia y Energía Eléctrica del CENAM ha participado. Este trabajo presenta los resultados del CENAM en cada una de estas comparaciones internacionales, durante la conferencia se describirá detalladamente el trabajo realizado por personal del CENAM para la reducción de la incertidumbre del Patrón Nacional de Potencia y Energía Eléctrica.

## 1. INTRODUCCIÓN

Durante las últimas décadas varias comparaciones internacionales en las magnitudes de potencia eléctrica activa y reactiva se han llevado a cabo. La comparación de mediciones potencia eléctrica de patrones de referencia diferentes e independientes son de gran importancia para el establecimiento, mantenimiento y aseguramiento de patrones nacionales y de procedimientos de calibración y estimación de incertidumbre entre institutos nacionales de metrología.

Dichas comparaciones no solo inspiran confianza y certidumbre en el valor de referencia de un patrón nacional, las diferencias encontradas en los resultados conducen a través de la investigación al mejoramiento de los sistemas de referencia. Estas comparaciones también aseguran la consistencia de las mediciones a nivel internacional y proporcionan información de los sistemas de referencia en el mundo utilizados por los institutos nacionales de metrología.

El CENAM ha realizado esfuerzos económicos, científicos y humanos para participar en cada una de las comparaciones internacionales que han estado disponibles en las últimas décadas con la finalidad de ofrecer a la nación una referencia de alta confiabilidad y estabilidad con reconocimiento internacional.

## 2. COMPARACIONES INTERNACIONALES

Antes de que una comparación internacional de comienzo, previamente se realiza una reunión de trabajo entre los laboratorios participantes, donde se acuerdan los tópicos principales como lo son; el laboratorio piloto, la logística de la comparación, el patrón viajero, trámites aduanales y los costos de traslado del patrón viajero, homologación de las capacidades de medición y calibración de cada instituto nacional de metrología para la seleccionar los puntos de prueba.

Con todos los acuerdos de las reuniones previas de trabajo, el laboratorio piloto distribuye un protocolo, el cual debe ser aceptado por cada participante y establece la fecha de participación de cada país, los puntos de prueba y el patrón viajero a ser utilizado. Este protocolo también establece como deben de reportarse los datos de las mediciones realizadas, las condiciones ambientales y parámetros eléctricos a monitorear durante la toma de las mediciones.

Cuatro comparaciones internacionales en las magnitudes de potencia eléctrica se han llevado a cabo, en la tabla 1 se presenta el año en que se desarrollo la comparación, el laboratorio piloto encargado de su organización, así como, el análisis de los resultados.

Año	Laboratorio piloto
1996 – 1999 2002 – 2007	National Institute of Standards and Technology, NIST, EUA.
2010 – 2012	Centro Nacional de Metrología, CENAM, México.
2011 - 2012	National Research Council, NRC, Canadá.

**Tabla. 1.** Comparaciones internacionales en las últimas décadas en las magnitudes de potencia eléctrica.

La tabla 2, presenta los Institutos Nacionales de Metrología que han participado en las comparaciones internacionales de potencia eléctrica.

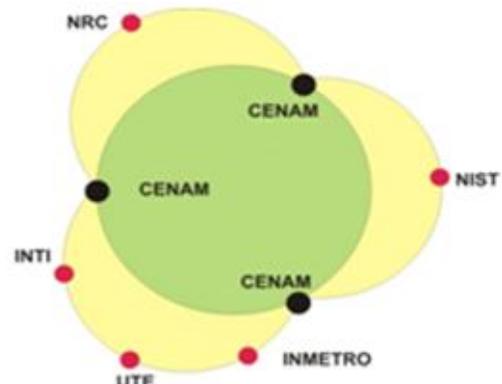
Laboratorio	Comparación Internacional			
	1996 1999	2002 2007	2010 2012	2011 2012
NIST	☺	☺	☺	☺
PTB	☺			
CENAM	☺	☺	☺	☺
CSIRO	☺			
CRI	☺			
INMETRO	☺	☺	☺	
INTI	☺	☺	☺	
PSB	☺			
NIM	☺			☺
IEM	☺			
SP	☺			
VNIM	☺			
NRC	☺	☺	☺	☺
CSIR	☺			
NPL	☺			
CONACYT		☺		
ICE		☺	☺	
INTN		☺		
UTE		☺	☺	
INDECOPI			☺	
CENAMEP			☺	
LCNP-ME			☺	
SIC			☺	

**Tabla. 2.** Institutos Nacionales de Metrología participantes en las comparaciones internacionales.

Durante una comparación internacional el patrón viajero es medido al menos durante al menos seis meses antes por el laboratorio piloto para caracterizar su desempeño y estabilidad a través del tiempo.

Para mantener en control el patrón viajero, y detectar cualquier cambio en su comportamiento debido a los efectos de transporte de un Instituto Nacional de Metrología a otro, la agenda de la comparación es organizada de tal forma que el patrón viajero salga del laboratorio piloto, se reciba por el participante para su medición y posteriormente regrese al laboratorio piloto, es recomendable, que el laboratorio piloto caracterice de forma permanente en sus instalaciones, un patrón redundante, con la finalidad de detectar oportunamente cualquier cambio que pudiere surgir durante el ejercicio.

La figura 1, muestra en ejemplo de los ciclos de viaje que puede tener un patrón viajero durante una comparación internacional, siempre saliendo del laboratorio piloto y visitando a uno o a varios participantes en cada ciclo.



**Fig. 1.** Ciclos de viaje del patrón en una comparación internacional.

Es de común acuerdo entre los laboratorios nacionales participantes realizar y agilizar los trámites aduanales para la entrada y salida del patrón viajero en sus países, esto con la finalidad de evitar contratiempos durante las comparaciones internacionales, ya que entre menor tiempo el patrón viajero permanezca fuera de las instalaciones del laboratorio piloto, la incertidumbre de los resultados será menor, debido a que el patrón viajero continuara en un mayor control metrológico.

Adicionalmente, si el laboratorio piloto lo cree necesario, el patrón viajero es acompañado con un registrador de temperatura, humedad relativa y presión durante los viajes y las mediciones en el laboratorio.

La tabla 3, presenta las condiciones de prueba, tensión, corriente, frecuencia y ángulo de fase, especificadas en el protocolo de cada comparación internacional para la realización de las mediciones de potencia eléctrica activa y reactiva en el patrón viajero.

Comparaciones Internacionales			
1996 1999	2002 2007	2010 2012	2011 2012
120 V	120 V	120 V	120 V
5 A	5 A	5 A	5 A
53 Hz	50 y 60 Hz	50, 53 y 60 Hz	
		0°	
		+60°	
0°		-60°	
+60°		+90°	
-60°		-90°	
		+30°	
		-30°	

**Tabla 3.** Puntos de prueba.

Generalmente, cada participante cuenta con cuatro semanas equivalentes a veinte días hábiles para obtener un conjunto de mediciones representativas del comportamiento del patrón viajero, y así estimar el error e incertidumbre de medición del patrón viajero. Cada participante es responsable de decidir en qué puntos de prueba tiene la capacidad de participar en cada comparación.

Con el avance de la tecnología los instrumentos de medición han ido evolucionando a la par que los patrones nacionales de cada Instituto Nacional de Metrología, lo que ha ocasionado que la comparación entre Institutos Nacionales de Metrología sea más sencilla y las diferencias entre estos sean menores, de mayor confiabilidad y de menor incertidumbre.

Durante la primera comparación (1996-1999) el patrón viajero utilizado fue un medidor electrónico comercial que convertía la potencia eléctrica medida a una señal de tensión en corriente continua, el cual

se energizaba con una señal de 120 V en el intervalo de frecuencia de 40 Hz a 400 Hz.

Este patrón viajero, contaba con dos intervalos de tensión (120 V y 240 V) y dos intervalos de corriente (1 A y 5 A). Cuando se aplicaba una señal de 120 V, una corriente de 5 A a factor de potencia unitario, la tensión nominal de salida era de 10 V en corriente continua, la cual estaba disponible en su panel frontal. Los participantes de esta comparación debían medir y registrar la tensión, la corriente, la frecuencia y el factor de potencia de la señal de prueba aplicada, así como las referencias internas del patrón viajero que son las referencias internas de tensión y su offset, finalmente las condiciones ambientales de temperatura y humedad relativa del laboratorio donde se realizaron las mediciones. Todas estas variables influían en el error e incertidumbre del patrón viajero que reportaba el laboratorio participante al laboratorio piloto, lo que ocasionaba una mayor discrepancia entre los resultados y una mayor incertidumbre de los participantes.

Durante la segunda comparación internacional (2002-2007) se utilizaron dos medidores de energía eléctrica comercial de la marca Radian Research<sup>1</sup>, modelo RM-11-06, con una especificación de ±250 (μWh/Wh) y de ±500 (μvarh/varh) para energía eléctrica activa y reactiva respectivamente. Este instrumento facilitó la comparación entre los Institutos Nacionales de Metrología. Contaba con intervalos automáticos para la selección del intervalo de medición para las señales de tensión y de corriente. Proporcionaba una frecuencia de pulsos proporcional a la potencia medida. Este instrumento permitió incrementar la confiabilidad en esta comparación internacional.

Finalmente durante las dos últimas comparaciones (2010-2012 y 2011-2012) se utilizaron dos medidores de energía eléctrica comercial de la marca Radian Research, modelo RD-22 y modelo RD-23, con una especificación de ±50 (μWh/Wh) y de ±50 (μvarh/varh) para energía eléctrica activa y reactiva respectivamente. Esta nueva generación de instrumento permitió a los laboratorios nacionales poder comparar un mayor número de puntos de prueba, con alta repetibilidad, alta estabilidad a través del tiempo permitiendo

<sup>1</sup> Se hacen referencia en este artículo a varias marcas, sin embargo, no significa que los autores recomienden las marcas citadas.

obtener resultados de alta calidad metroológica y una menor incertidumbre de medición.

Existen vínculos entre las comparaciones internacionales que es establecen a partir de comparaciones claves desarrolladas por el Sistema Interamericano de Metrología y el Consejo Consultivo de Electromagnetismo, dichas comparaciones se identifican con la nomenclatura SIM.EM-K5 y CCEM-K5 respectivamente. El vínculo entre los resultados de las comparaciones clave en potencia eléctrica se realiza con la participación de los siguientes laboratorios: NIST, NRC, INTI, INMETRO, UTE y CENAM. El vínculo básicamente consiste de una corrección adicional a los resultados de la comparación SIM.EM-K5, con la cual, los resultados transformados, pueden ser directamente comparados con los resultados obtenidos en la comparación clave en potencia CCEM-K5, donde la corrección aditiva es determinada por el peso promedio de las diferencias correspondientes de los laboratorios vinculados.

Este criterio es válido debido a que las comparaciones SIM.EM-K5 y CCEM-K5 tienen los mismos puntos de medición de potencia eléctrica activa a 120 V, 5 A, 53 Hz y factores de potencia igual a 1 y 0.5 atraso-adelanto. Este procedimiento no cambia el valor clave de referencia de la comparación CCEM-K5. Debido a este vínculo, los grados de equivalencia son calculados y reportados en [5].

### 3. RESULTADOS DE LA COMPARACIÓN

Los resultados de la comparación enviados por cada participante deben ser consistentes con el formato especificado en el protocolo inicial aceptado, con la finalidad de evitar confusiones durante el análisis de resultados del laboratorio piloto. Una vez enviados los resultados por parte del laboratorio participante, estos pueden ser modificados una vez que el laboratorio piloto envía el borrador A para revisión a los participantes. Una vez revisados y confirmados los resultados en el borrador A, estos no pueden ser modificados.

Si todos los participantes están de acuerdo con el análisis estadístico realizado por el laboratorio piloto en el borrador A, se procede a distribuir el borrador B con todas las correcciones detectadas por parte de los participantes en el borrador A. Una vez

aceptado el borrador B por todos los participantes, el laboratorio piloto emite el reporte final.

La figura 2, muestra la grafica de los resultados de un punto de prueba de la primera comparación internacional (1996-1999) en 120 V / 5 A / 60 Hz / FP = - 0.5.

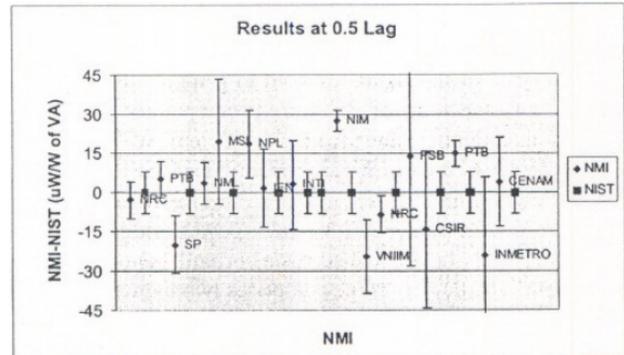


Fig. 2. Resultados de la comparación 1996 – 1999 en 120 V / 5 A / 60 Hz / FP = -0.5.

La tabla 4 presenta los resultados de la segunda comparación internacional (2002-2007), donde;

- NMI: Instituto Nacional de Metrología.
- x: representa el error de medición.
- u: representa la incertidumbre reportada

Punto de prueba en 120 V / 5 A / 60 Hz / FP = - 0.5.

NMI <sub>i</sub>	Traveling standard 505228												
	60 Hz						50 Hz						
	1.0	0.5ld	0.5lg	1.0	0.5ld	0.5lg	1.0	0.5ld	0.5lg	1.0	0.5ld	0.5lg	
	$x_{i,1}$	$u_{i,1}$	$x_{i,2}$	$u_{i,2}$	$x_{i,3}$	$u_{i,3}$	$x_{i,4}$	$u_{i,4}$	$x_{i,5}$	$u_{i,5}$	$x_{i,6}$	$u_{i,6}$	
NIST	29	7	84	8	14	8	23	7	107	8	-19	8	
ICE	-33	145	-26	146	-59	145							
SENACYT	58	67	209	114	-105	114							
CONACYT	-840	1020	-670	2760	-340	1860							
CENAM	17	20	60	23	-48	23	13	25	112	25	-73	25	
NRC	45	5	90	6	38	6							
NMI <sub>i</sub>	Traveling standard 504967												
	NIST	-47	7	90	8	38	8	45	7	114	8	12	8
	INMETRO	56	11	83	25	64	25	60	11	126	22	42	22
	UTE							45	21	43	42	66	42
	INTN							111	58	114	58	123	58
	SNM	26	35	38	118	9	41						
	INTI	89	21	-40	40	160	44	75	21	-58	40	172	40

Tabla. 4. Resultados reportados por los participantes en la segunda comparación.

La tabla 5 y la tabla 6 presentan los resultados en las magnitudes de potencia y energía eléctrica respectivamente de la tercer comparación internacional. Estos resultados se presentan en términos de las diferencias de los participantes

contra el valor clave de referencia y su incertidumbre asociada. En esta tercera comparación internacional el CENAM fue el designado como el laboratorio piloto.

Once países participaron en esta tercera comparación internacional, por lo cual se utilizaron dos patrones viajeros y se dividió a los participantes en dos grupos independientes, para reducir el tiempo de esta comparación.

Finalmente la figura 3, presenta los resultados de la cuarta comparación internacional (2011-2012), en la cual el laboratorio piloto fue el NRC de Canadá.

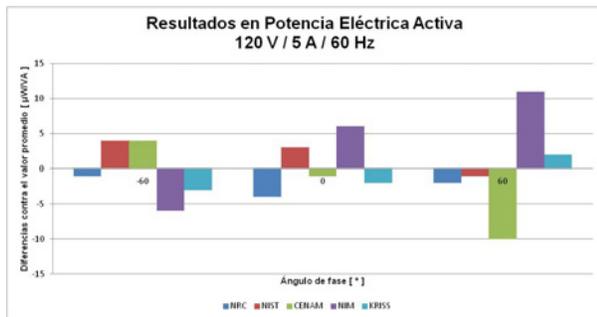


Fig. 3. Resultados de la cuarta comparación.

#### 4. PRESENTACIÓN DURANTE LA CONFERENCIA

Los resultados detallados de todas las comparaciones en las magnitudes de potencia eléctrica activa y reactiva en las que el CENAM ha participado serán presentados en el Simposio de Metrología 2014, adicionalmente se presentara una breve descripción de los sistemas de calibración de cada Instituto Nacional de Metrología y se analizaran detenidamente las mejoras realizadas al Patrón de Potencia y Energía Eléctrica del CENAM que ocasionaron su reducción de incertidumbre a través de más de dos décadas de trabajo científico y tecnológico en metrología eléctrica.

#### REFERENCIAS

[1] An International Comparison of 50/60 Hz Power; Nile M. Oldham; Thomas L. Nelson; R. Bergeest; G. Ramm; R. Carranza; A. C. Corney; M. Gibbes; Gregory Kyriazis; H. Laiz; L. X. Liu; Z. Lu; U. Pogliano; K. E. Rydler; E. Shapiro; E. So; M. Temba; P. Wright; IEEE Transactions on

Instrumentation and Measurement, Volume 50, Issue 2, Pages 356-360; Published April 01, 2001.

[2] SIM international comparison of 50/60 Hz Energy (2002-2007); Nelson, Tom; Zhang, Nien Fan; Oldham, Nile; Carranza, René; Campos, Sergio; Monge, Mario; Sanchez, Harold; Franco, Ana Maria; Di Lillo, Lucas; Duarte, Robert; So, Eddy; Sauders, Carlos; Postigo, Henry; Faverio, Carlos; Metrologia, Volume 45, Issue 1A, Pages. 01009; Published January 2008.

[3] An International Comparison of 50/60 Hz Reactive Power Meter Calibrations between NRC, NIST, CENAM, NIM, and KRIS; So, E. ; Angelo, D. ; Nelson, T. ; Waltrip, B.C. ; Campos, S. ; Castruita, A. ; Carranza, R. ; Wang, L. ; Li, M. ; Lu, Z. ; Park, Y.T. ; Wijesinghe, W.M.S.; Conference on Precision Electromagnetic Measurements (CPEM 2012); Page(s): 205 – 206.

[4] Results of the SIM.EM-K5 key comparison of 50/60 Hz power; R. Carranza, S. Campos, A. Castruita, T. Nelson, A. Ribeiro, E. So, L. Di Lillo, A. Spaggiari, D. Slomovitz, Daniel Izquierdo, Carlos Faverio, H. Postigo, H. Sanchez, J. Gonzalez and G. Porras; Conference on Precision Electromagnetic Measurements (CPEM 2014).

[5] ADDENDUM: Link between the CCEM-K5:2002 and SIM.EM-K5:2012, CENAM, Mexico, April 2013.

Frecuencia (Hz)	Grupo (j)	Laboratorio	Diferencias con $X_{KCRV}(m)$			Incertidumbre $k=2.0$				
			0°	+60°	-60°	0°	+60°	-60°		
50	1	CENAM	-1.4	-0.9	-0.5	20	20	20		
		NIST	3.4	2.0	1.5	8	8	8		
		INMETRO	0.0	6.1	-4.7	22	26	26		
		NRC	-2.9	-1.5	-0.6	7	7	7		
		UTE	3.1	0.7	9.8	20	40	40		
		INTI	10.1	2.7	-0.4	25	32	32		
	2	CENAM	0.0	-0.1	0.1	19	19	19		
		CENAMEP	4.8	7.6	0.3	62	93	93		
		INM	-9.7	-17.8	24.5	110	116	112		
		53	1	CENAM	-1.7	-0.7	0.9	20	20	20
				NIST	2.8	0.5	-1.0	8	8	9
				INMETRO	-2.4	3.2	-7.3	22	26	26
NRC	-4.0			-1.0	0.4	7	7	8		
UTE	13.6			3.9	9.1	20	40	40		
INTI	13.6			10.9	-2.1	25	32	32		
2	CENAM	-0.1	-0.3	0.2	19	19	19			
	CENAMEP	12.0	30.5	-18.8	62	93	93			
	INM	18.2	30.4	-5.8	110	110	131			
60	1	CENAM	-1.5	-1.4	-1.4	20	20	20		
		NIST	3.2	2.1	1.8	8	8	9		
		INMETRO	-2.3	5.1	-4.0	22	26	26		
		NRC	-2.6	-2.3	0.3	7	7	8		
		UTE	0.2	2.0	9.2	23	41	41		
		INTI	17.2	21.1	-5.0	25	32	32		
	2	CENAM	-0.1	-0.2	0.2	19	19	19		
		CENAMEP	19.8	42.9	-16.2	64	94	95		
		INM	-5.4	-31.1	16.0	93	93	103		
		ICE	3.9	27.3	-5.6	103	202	202		
		INDECOPI	-1.7	-1.9	4.2	133	70	70		

**Tabla. 5.** Potencia Eléctrica Activa, expresada en  $\mu W/VA$ .  
Diferencias entre INM y el valor clave de referencia con su incertidumbres asociada.

Frecuencia (Hz)	Grupo (j)	Laboratorio	Diferencias con $X_{KCRV}(m)$				Incertidumbre k=2.0				
			+90°	-90°	+30°	-30°	+90°	-90°	+30°	-30°	
50	1	CENAM	3.1	-6.2	0.1	1.3	20	20	20	20	
		NIST	-4.9	1.9	-0.8	-3.1	8	8	8	8	
		INMETRO	2.0	-4.6	-3.2	-2.7	22	22	26	26	
		NRC	-6.3	5.8	0.1	1.2	7	7	7	7	
		UTE	24.8	1.7	-2.6	-6.0	26	26	41	41	
		INTI	41.9	51.6	19.4	9.9	26	26	40	40	
	2	CENAM	0.0	-0.3	-0.2	-0.2	19	19	19	19	
		CENAMEP	-6.1	46.4	9.7	23.4	65	65	95	95	
	53	1	CENAM	2.9	-6.1	-0.9	1.5	20	20	20	20
			NIST	-4.5	1.8	-0.4	-3.7	8	8	8	8
INMETRO			2.7	-6.6	0.6	-3.1	22	22	26	26	
NRC			-8.3	6.1	-0.1	1.2	8	8	7	7	
UTE			32.5	11.7	7.1	1.7	26	26	41	41	
INTI			39.5	48.7	23.0	11.6	26	26	40	40	
2		CENAM	0.0	-0.2	-0.2	-0.2	19	19	19	19	
		CENAMEP	3.1	25.1	5.2	0.6	65	65	95	95	
60		1	CENAM	1.5	-4.4	1.4	0.7	20	20	20	20
			NIST	-7.0	5.3	-5.6	-1.7	8	8	8	8
	INMETRO		0.4	-3.7	5.1	-2.9	22	22	26	26	
	NRC		-1.8	0.3	1.7	0.4	7	7	7	7	
	UTE		21.0	7.7	3.5	-11.0	27	27	42	42	
	INTI		40.1	60.6	18.4	21.9	26	26	40	40	
	2	CENAM	-0.5	0.1	-0.4	-0.2	19	19	19	19	
		CENAMEP	63.7	-21.5	26.2	-16.4	67	66	96	95	
		ICE	19.9	13.9	27.8	7.7	116	116	116	116	

**Tabla. 6.** Potencia Eléctrica Reactiva, expresada en  $\mu\text{var/VA}$ .  
Diferencias entre INM y el valor clave de referencia con su incertidumbres asociada.

# INTRODUCCIÓN DE MEJORAS EN EL PROCESO DE CALIBRACIÓN DE BLOQUES PATRÓN PARA EL ANÁLISIS DE LA INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN LOS TÉRMINOS DE ORDEN MAYOR

Ing. Agustín Pérez Maldonado  
Ing. Mario Díaz Orgaz  
Centro de Ingeniería y Desarrollo Industrial  
Ave. Playa Pie de la Cuesta No. 702. Desarrollo Habitacional San Pablo, Querétaro, Qro.  
2119800 ext. 1242, [aperez@cidesi.mx](mailto:aperez@cidesi.mx)  
2119800 ext. 1322, [mdiaz@cidesi.mx](mailto:mdiaz@cidesi.mx)

**Resumen:** Se presenta el análisis y resultados para el estudio de la influencia de la temperatura en los términos de orden mayor en la incertidumbre de medida, así como las mejoras en los procesos durante la calibración de los bloques patrón con longitudes nominales de 0,5 mm hasta 100 mm.

Mediante este trabajo se obtiene información relevante sobre la influencia de la variable temperatura en este tipo de calibraciones y se establecen los límites de variación permisible de la misma con el objetivo de poder realizar y garantizar la correcta clasificación de este tipo de patrones en grados de exactitud.

## 1. INTRODUCCIÓN

En México la calibración de bloques patrón según la NMX-CH-3650-IMNC-2004 [1] de las clases de exactitud 0, 1 y 2 y sus equivalentes en sistema inglés 0, AS-1 y AS-2 según la norma ASME B89.1.9-2002 [2] se desarrolla, prácticamente al 90%, por los laboratorios de calibración acreditados por la ema.

Los usuarios de este tipo de patrones, en la mayoría de los casos, los utilizan en calibraciones y ajustes de instrumentos de medición considerando solamente su clase o grado de exactitud, sin hacer correcciones. Tal es el caso de la calibración de instrumentos de baja exactitud de las familias de calibradores y micrómetros, entre otros. Resulta entonces que para estos tipos de actividades metrológicas es imprescindible la correcta determinación de las incertidumbres para garantizar la adecuada clasificación de los bloques y proporcionar así a las industrias la certeza en sus procesos de medida.

Actualmente en México existe 15 laboratorios acreditados para la calibración de bloques patrón. En los procesos de acreditación y las guías técnicas hay especificaciones generales de estricto cumplimiento, pero no se establecen criterios documentados específicos que exijan el análisis de incertidumbre considerando la influencia de la temperatura, en órdenes superiores de exactitud.

Este detalle hace que algunos laboratorios estén clasificando los bloques patrón en grados de exactitud sin una correcta consideración de los términos de segundo orden, lo que ha provocado dudas al respecto.

La tendencia metrológica indica que para clasificar en grados o clases de exactitud en cuanto a desviación en longitud central y desviación de paralelismo, la incertidumbre de calibración debe ser del orden del tercio del error máximo permitido para cada valor nominal del bloque en cada una de las clases de exactitud [3]. Algunos laboratorios analizan y desarrollan sus modelos matemáticos de incertidumbre hasta el segundo orden.

El Centro de Ingeniería y Desarrollo Industrial (CIDESI) es uno de los 15 laboratorios acreditados para el servicio de calibración de bloques patrón y considera el análisis de la influencia de la temperatura hasta el segundo orden y realizó estudios de la influencia de la temperatura hasta el orden 3.

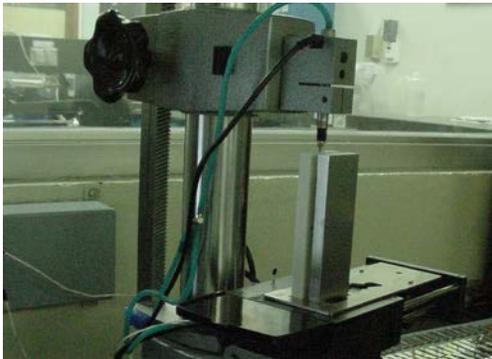
El desarrollo del modelo matemático para la expresión de la incertidumbre y su desarrollo hasta términos de orden 3, dará como conclusión si esta variable de influencia aporta aún a la incertidumbre de medida en estos órdenes de exactitud.

**2. CUERPO PRINCIPAL DEL TRABAJO (DETALLES EXPERIMENTALES, MODELO MATEMÁTICO)**

El CIDESI tiene acreditado el servicio de calibración de bloques patrón por más de 20 años. En sus procesos un rubro primordial lo ocupa la mejora continua en todos sus procesos. En este caso nos dimos a la tarea de realizar un estudio minucioso de todas las variables que deben ser contempladas en la estimación de la incertidumbre.

Las consideraciones fundamentales para la calibración de bloques patrón se describen en [1] y [2], por tal motivo el presente trabajo no las incluye.

La calibración de bloques patrón por comparación mecánica puede ser realizada en comparadores de bloques tipo diferencial y absolutos. En nuestro caso la calibración se realiza en un comparador de bloque absoluto, es decir, comparando patrón y calibrando del mismo nominal.



**Fig. 1.** Vista general de la comparación de bloques patrón.

Nuestro modelo matemático para la estimación de la incertidumbre se fundamenta en la relación de todas las variables que consideramos necesarias incluir durante la estimación de las incertidumbres. El mismo queda como se muestra a continuación:

$$l = l_s + \varepsilon_{al} - l_s (\alpha_s \cdot \delta\theta + \delta\alpha_s \cdot \theta) + \varepsilon_s + f_{def} \quad (1)$$

Donde:

- $l$ : Longitud del mensurando.
- $l_s$ : Longitud del bloque patrón (de referencia).
- $\varepsilon_{al}$ : Errores aleatorios del comparador de bloques.
- $\alpha_s$ : Coeficiente promedio de dilatación térmica del bloque patrón y del calibrando.

- $\delta\theta$ : Diferencia de temperaturas entre el bloque calibrando y el patrón.
- $\delta\alpha_s$ : Diferencia entre los coeficientes de expansión térmica del bloque calibrando y el patrón.
- $\theta$ : Desviación de la temperatura del bloque respecto a la de referencia de 20°C.
- $\varepsilon_s$ : Errores sistemáticos del comparador.
- $f_{def}$ : Deformación del material de los bloques bajo la fuerza de los palpadores (superior e inferior)

La incertidumbre de medida combinada  $u_c(y)$  queda, según [4]:

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^N \left[ \frac{\partial f}{\partial x_i} \right]^2 u^2(x_i) \quad (2)$$

Al analizar la no linealidad de nuestra función necesitamos incluir términos de orden más elevado en el desarrollo en serie de Taylor para la expresión de  $u_c^2(y)$ . Los términos más importantes de orden inmediatamente superior a añadir son los siguientes:

$$\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left[ \frac{1}{2} \left[ \frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j} \right]^2 + \frac{\partial f}{\partial x_i} \frac{\partial^3 f}{\partial x_i \partial x_j^2} \right] u^2(x_i) u^2(x_j) \quad (3)$$

Considerando esto la ecuación (2) queda como se muestra a continuación:

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^N \left[ \frac{\partial f}{\partial x_i} \right]^2 u^2(x_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left[ \frac{1}{2} \left[ \frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j} \right]^2 + \frac{\partial f}{\partial x_i} \frac{\partial^3 f}{\partial x_i \partial x_j^2} \right] u^2(x_i) u^2(x_j) \quad (4)$$

Denotamos:

Los términos de primer orden como:

$$C_i = \frac{\partial f}{\partial x_i};$$

Los términos de segundo orden como:

$$D_{ij} = \frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j}; \text{ y}$$

Los términos de tercer orden como:

$$T_{ijj} = \frac{\partial^3 f}{\partial x_i \partial x_j^2}$$

Sustituyendo estos términos en la ecuación (4), tenemos:

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^N C_i u^2(x_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left[ \frac{1}{2} D_{ij}^2 + C_i T_{ij} \right] u^2(x_i) u^2(x_j) \quad (5)$$

Se estimaron las varianzas para cada una de las variables de influencia y a la par se fueron calculando los coeficientes de sensibilidad.

Considerando la ecuación (1); entonces:

$$C_i = \frac{\partial f}{\partial x_i}$$

$$C_1 = \frac{\partial f}{\partial x_1} = \frac{\partial f}{\partial l_s} = 1 - [\alpha_s \delta\theta + \delta\alpha\theta] \quad C_2 = \frac{\partial f}{\partial x_2} = \frac{\partial f}{\partial \varepsilon_{al}} = 1$$

$$C_3 = \frac{\partial f}{\partial x_3} = \frac{\partial f}{\partial \alpha_s} = -l_s \delta\theta \quad C_4 = \frac{\partial f}{\partial x_4} = \frac{\partial f}{\partial \delta\theta} = -l_s \alpha_s$$

$$C_5 = \frac{\partial f}{\partial x_5} = \frac{\partial f}{\partial \delta\alpha} = -l_s \theta \quad C_6 = \frac{\partial f}{\partial x_6} = \frac{\partial f}{\partial \theta} = -l_s \delta\alpha$$

$$C_7 = \frac{\partial f}{\partial x_7} = \frac{\partial f}{\partial \varepsilon_s} = 1 \quad C_8 = \frac{\partial f}{\partial x_8} = \frac{\partial f}{\partial f_{def}} = 1$$

**Determinemos las derivadas de segundo orden:**

$$D_{ij} = \frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j} = \frac{\partial f}{\partial x_i} \left( \frac{\partial}{\partial x_j} \right)$$

pero:  $C_i = \frac{\partial f}{\partial x_i}$ ; entonces

$$D_{ij} = \frac{\partial}{\partial x_j} C_i$$

El análisis se realiza para cada *i* y para cada *j*, se ejemplifica uno de los casos y el procedimiento es el mismo para todos los demás.

Si tenemos que:

**i = 1 y j = 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7, 8;** entonces:

$$D_{1j} = \frac{\partial f}{\partial x_j} C_1 \quad y \quad C_1 = 1 - [\alpha_s \delta\theta + \delta\alpha\theta]$$

$$D_{11} = \frac{\partial}{\partial l_s} C_1 = 0$$

$$D_{12} = \frac{\partial}{\partial \varepsilon_{al}} C_1 = 0$$

$$D_{13} = \frac{\partial}{\partial \alpha_s} C_1 = -\delta\theta$$

$$D_{14} = \frac{\partial}{\partial \delta\theta} C_1 = -\alpha_s$$

$$D_{15} = \frac{\partial}{\partial \delta\alpha} C_1 = -\theta$$

$$D_{16} = \frac{\partial}{\partial \theta} C_1 = -\delta\alpha$$

$$D_{17} = \frac{\partial}{\partial \varepsilon_s} C_1 = 0$$

$$D_{18} = \frac{\partial}{\partial f_{def}} C_1 = 0$$

Resumiendo los términos de segundo orden tenemos:

$$D_{13} = \frac{\partial}{\partial \alpha_s} C_1 = -\delta\theta$$

$$D_{14} = \frac{\partial}{\partial \delta\theta} C_1 = -\alpha_s$$

$$D_{15} = \frac{\partial}{\partial \delta\alpha} C_1 = -\theta$$

$$D_{16} = \frac{\partial}{\partial \theta} C_1 = -\delta\alpha$$

$$D_{31} = \frac{\partial}{\partial l_s} C_3 = -\delta\theta$$

$$D_{41} = \frac{\partial}{\partial l_s} C_4 = -\alpha_s$$

$$D_{51} = \frac{\partial}{\partial l_s} C_5 = -\theta$$

$$D_{61} = \frac{\partial}{\partial l_s} C_6 = -\delta\alpha$$

$$D_{34} = \frac{\partial}{\partial \delta\theta} C_3 = -l_s$$

$$D_{43} = \frac{\partial}{\partial \alpha_s} C_4 = -l_s$$

$$D_{56} = \frac{\partial}{\partial \theta} C_5 = -l_s$$

$$D_{65} = \frac{\partial}{\partial \delta\alpha} C_6 = -l_s$$

**Determinemos las terceras derivadas:**

$$T_{ij} = \frac{\partial f}{\partial x_i} \frac{\partial^3 f}{\partial x_i \partial x_j^2} = \frac{\partial f}{\partial x_i} \frac{\partial f}{\partial x_j} \left[ \frac{\partial^2 f}{\partial x_j^2} \right] = \frac{\partial f}{\partial x_i} \frac{\partial f}{\partial x_j} \frac{\partial f}{\partial x_j} \frac{\partial f}{\partial x_j}$$

pero como:

$$C_i = \frac{\partial f}{\partial x_i} \quad y \quad D_{ij} = \frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j}; \text{ entonces}$$

$$T_{ij} = C_i \frac{\partial D_{ij}}{\partial x_j}$$

**Para**

**i = 1;**

**j = 1;  $\rightarrow x_1 = l_s$**

$$T_{111} = C_1 \left[ \frac{\partial D_{11}}{\partial x_1} \right] = [1 - (\alpha_s \delta\theta + \delta\alpha\theta)] \left[ \frac{\partial \theta}{\partial l_s} \right] = 0$$

Así se analizan todos los términos concluyendo que son iguales a "0", por lo que la influencia de la temperatura en términos de orden mayor queda descartada.

Posteriormente a esto nos dedicamos a evaluar de manera práctica la influencia de la temperatura durante el proceso de calibración de bloques patrón.

El laboratorio cuenta con un sistema de monitoreo de condiciones ambientales funcionando los 365 días del año.

Pero para la calibración de bloques patrón las condiciones ambientales deben ser evaluadas de manera puntual. Para ello se cuenta en el

laboratorio con un termómetro digital con termistores y con cinco canales de medición que escanean cada aproximadamente 15 segundos la temperatura ambiente dentro de la cabina de calibración, la temperatura del bloque a calibrar y la temperatura del bloque patrón. Este termómetro tiene una resolución de lectura de  $0,01^{\circ}\text{C}$ .

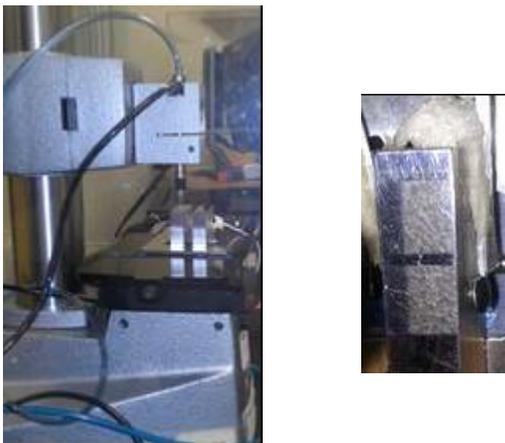


**Fig. 2.** Termómetro digital de cinco canales.

El estudio de la medición de la temperatura exterior se realizó sobre 15 bloques de acero y 15 bloques de cerámica con longitudes nominales entre 0,5 mm y 100 mm de grado "0" y "1" [1], divididos en cinco intervalos nominales diferentes:

1. 0,5
2. > de 0,5 mm hasta 10,0 mm
3. > de 10,0 mm hasta 25 mm
4. > de 25 mm hasta 50 mm
5. > de 50 mm hasta 75 mm
6. > de 75 mm hasta 100 mm

La toma de la temperatura superficial de cada bloque se realizó cada 0,5 h, para todos los intervalos y todos los materiales. Los sensores de temperatura de contacto se fijaron en cada bloque con elemento aislante.



**Fig. 3.** Vista general de la fijación del sensor de temperatura.

Esta toma de lecturas de la temperatura se realizó durante 20 días.

Los bloques se mantuvieron dentro de la cabina de calibración para simular lo más parecido a la realidad el escenario diario de calibraciones.

Por último, se hace un análisis de los datos recopilados y se llegan a conclusiones particularizadas al respecto de las variaciones de temperatura por intervalos.

### 3. RESULTADOS

Como ya mencionamos es buena práctica para poder clasificar en grados o clases de exactitud garantizar que la incertidumbre de calibración sea del orden del tercio del error máximo permitido para cada valor nominal del bloque en cada una de las clases de exactitud [3].

Partiendo de nuestro modelo las variaciones de temperatura afectan directamente al resultado de la incertidumbre, por lo que reviste vital importancia el control de la misma.

Para este ejercicio se estuvieron monitoreando las diferencias de temperatura entre los bloques y la temperatura de referencia  $20^{\circ}\text{C}$  ( $\theta$ ), así como las diferencias de temperatura entre el patrón y el calibrando ( $\delta\theta$ ), en intervalos de 0,5 h, 1,0 h y 8 h. Esto con la intención de recopilar datos para las calibraciones de bloques cortos (< a 25 mm), bloques intermedios (< 25 a 50 mm) y bloques mayores de 50 mm

Se presentan los resultados de las mediciones de la variación de temperatura entre los bloques patrón y los bloques bajo calibración ( $\delta\theta$ ) para las clases "0", "1", y "2" de manera informativa, debido a que estos permiten mayor variabilidad. Las temperaturas variaron de la siguiente manera:

Variaciones de temperatura entre bloque patrón y bloque que se calibra ( $\delta\theta$ ) obtenidas de manera experimental

Tiempo transcurrido entre mediciones de la temperatura, h	Variación de temperatura máxima registrada; °C
0,5	0,03
1,0	0,03
8,0	0,10

**Fig. 4.** Variaciones de temperatura entre el bloque patrón y el que se calibra.

Nótese de esta tabla que no hubo variación significativa para los valores de variación de temperatura para los ciclos de 0,5 h y 1,0 h. Las variaciones obtenidas en el transcurso de 1 día son importantes solamente con el objetivo de estudio para el proceso de calibración de juegos enteros de bloques patrón.

Por su parte las variaciones de temperatura de los bloques con respecto a 20°C ( $\theta$ ) medidas fueron las siguientes:

Tiempo transcurrido entre mediciones de la temperatura, h	Variación de temperatura máxima registrada; °C
0,5	0,03
1,0	0,04
8,0	0,19

**Fig. 4.1** Variaciones de temperatura de los bloques con respecto a 20°C.

La calibración de bloques cortos se lleva a cabo de manera normalizada en ciclos de tres mediciones.

En condiciones normales de trabajo la duración de cada ciclo en promedio, para bloques menores de 25 mm es de aproximadamente de 18 min, para bloques entre 25 y 40 mm la duración del ciclo en promedio es de 25 min y para bloques mayores de 40 mm hasta 100 mm la duración del ciclo puede variar entre 45 y 60 min.

Partiendo de nuestro modelo para la estimación de las incertidumbres de las calibraciones de bloques patrón, se hicieron análisis teóricos para conocer el nivel de variación de temperaturas, tanto entre la caseta y la temperatura de referencia así como entre bloques, que podríamos permitir para obtener

incertidumbres que permitan clasificar en grados de exactitud, atendiendo a lo establecido en [3].

Considerando las siguientes incertidumbres de calibración de los bloques patrón de referencia (clases k o anterior 00):

Longitud del bloque, mm	Incertidumbre de calibración; $\mu\text{m}$
Hasta 0,5	$\pm 0,020$
> 0,5 a 10	$\pm 0,020$
> 10 a 25	$\pm 0,024$
> 25 a 50	$\pm 0,030$
> 50 a 75	$\pm 0,041$
> 75 a 100	$\pm 0,049$

**Fig. 5.** Incertidumbres de calibración de los bloques patrón con las que se realizan los estudios.

Los valores que se determinaron teóricamente y se han comprobado en la práctica de calibraciones para las diferencias de temperatura entre el patrón y el calibrando ( $\delta\theta$ ) y para la diferencia de la temperatura entre el bloque y los 20°C ( $\theta$ ) y que permiten discriminar los grados de exactitud son:

Longitud del bloque, mm	Diferencias de temperatura entre el patrón y el calibrando ( $\delta\theta$ ); °C	Diferencia de la temperatura entre el bloque y los 20°C ( $\theta$ )
Hasta 0,5	0,5*	0,5*
> 0,5 a 10	0,15	0,15
> 10 a 25	0,07	0,07
> 25 a 50	0,05	0,05
> 50 a 75	0,04	0,04
> 75 a 100	0,04**	0,03**

**Fig. 6.** Diferencias de temperaturas entre el patrón y el calibrando y el bloque y la temperatura de referencia para clase 0.

\*.- Debido a que la diferencia de temperatura es directamente proporcional a las variaciones de longitud, para el caso de los bloques con longitud de nominales muy pequeñas (0,5 mm) se permiten variaciones de temperatura muy altas. Sin embargo, atendiendo a las buenas prácticas de medición establecidas en [5], se estable este valor de 0,5°C.

\*\*.- Los valores pueden reportados pueden ser indistintamente para  $\delta\theta$  como para  $\theta$

Longitud del bloque, mm	Diferencias de temperatura entre el patrón y el calibrando ( $\delta\theta$ ); °C	Diferencia de la temperatura entre el bloque y los 20°C ( $\theta$ )
Hasta 0,5	0,5*	0,5*
> 0,5 a 10	0,25**	0,30**
> 10 a 25	0,16	0,16
> 25 a 50	0,12**	0,10**
> 50 a 75	0,10**	0,09**
> 75 a 100	0,09**	0,08**

Fig. 6.1 Diferencias de temperaturas entre el patrón y el calibrando y el bloque y la temperatura de referencia para clase 1.

Longitud del bloque, mm	Diferencias de temperatura entre el patrón y el calibrando ( $\delta\theta$ ); °C	Diferencia de la temperatura entre el bloque y los 20°C ( $\theta$ )
Hasta 0,5	0,5*	0,5*
> 0,5 a 10	0,5	0,5
> 10 a 25	0,35	0,35
> 25 a 50	0,25**	0,20**
> 50 a 75	0,20**	0,18**
> 75 a 100	0,16**	0,18**

Fig. 6.2 Diferencias de temperaturas entre el patrón y el calibrando y el bloque y la temperatura de referencia para clase 2.

Comparando estos valores de desviaciones de temperatura “permisibles” con los que realmente se obtuvieron de las mediciones reales realizadas en el laboratorio se puede ver que están incluidos.

**3.1. Resultados:**

Se obtienen valores de medición de condiciones ambientales en la calibración de bloques patrón que se establecen como referencia para los servicios que el laboratorio ofrece a los clientes.

Se rediseñan las hojas de cálculo haciendo condicionantes como ayudas visuales que permiten al técnico observar el mantenimiento de la temperatura en intervalos idóneos durante el proceso de calibración de bloques patrón.

Los resultados primarios arrojan que el laboratorio puede cumplir con estas condiciones y así

garantizar la clasificación adecuada en grados de exactitud.

$\theta$ , Ciclo de var. de la T	0,12		
T del patrón, °C	T del calibrando, °C	$\delta\theta$ , Dif. de T	
20,3	20,28	0,02	¡O.K.!
20,29	20,28	0,01	¡O.K.!
20,3	20,31	0,01	¡O.K.!

Fig. 7. Condicionantes en las hojas de tomas de lecturas

VALOR NOMINAL, mm	INCERTIDUMBRE DE MEDIDA, $\mu\text{m}$	RELACIÓN INCERTIDUMBRE GRADO DE FABRICANTE	
		1/3 TOLERANCIA DEL GRADO, LC ( $\mu\text{m}$ )	¿SE PUEDE DISCRIMINAR EL GRADO DE EXACTITUD?
1,0	$\pm 0,392$	$\pm 0,067$	NO
1,005	$\pm 0,784$	$\pm 0,067$	NO
1,01	$\pm 0,030$	$\pm 0,067$	SI
1,02	$\pm 0,030$	$\pm 0,067$	SI
1,03	$\pm 0,030$	$\pm 0,067$	SI
1,04	$\pm 0,030$	$\pm 0,067$	SI
1,05	$\pm 0,030$	$\pm 0,067$	SI
1,06	$\pm 0,030$	$\pm 0,067$	SI
1,07	$\pm 0,030$	$\pm 0,067$	SI
1,08	$\pm 0,030$	$\pm 0,067$	SI
1,09	$\pm 0,030$	$\pm 0,067$	SI
1,2	$\pm 0,030$	$\pm 0,067$	SI
1,3	$\pm 0,030$	$\pm 0,067$	SI

Fig. 8. Configuración en Excel para poder determinar si el proceso de calibración permite discriminar la clase o grado de exactitud del bloque.

VALOR NOMINAL, mm	DESVIACIÓN DE LONGITUD EN EL PUNTO CENTRAL RESPECTO AL VALOR NOMINAL, $\mu\text{m}$	VARIACIÓN EN LONGITUD, $\mu\text{m}$	GRADO ACTUAL DE CADA BLOQUE	LONGITUD CENTRAL		
				0	1	2
1,0	0,06	0,03	S/C	---	---	S/C
1,005	0,00	0,03	S/C	---	---	S/C
1,01	-0,05	0,05	0	0	---	0
1,02	0,08	0,05	0	0	---	0
1,03	0,00	0,05	0	0	---	0
1,04	0,03	0,03	0	0	---	0
1,05	-0,01	0,04	0	0	---	0
1,06	0,04	0,05	0	0	---	0
1,07	0,03	0,04	0	0	---	0

Fig. 9. Configuración en Excel para poder discriminar la clase de exactitud de los bloques considerando las variaciones en longitud central.

#### 4. DISCUSIÓN

El laboratorio establece los siguientes límites de variación de temperatura:

Clase de exactitud	Diferencia máxima de temperatura entre el patrón y el calibrando ( $\delta\theta$ ); °C	Diferencia máxima de la temperatura entre el bloque y los 20°C ( $\theta$ )
0	0,04	0,04
1	0,09	0,09
2	0,16	0,18

Fig. 10. Límites de variaciones de temperatura establecidos por el laboratorio.

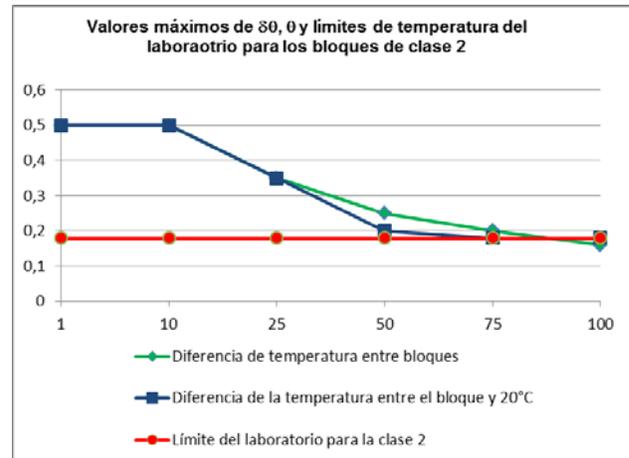
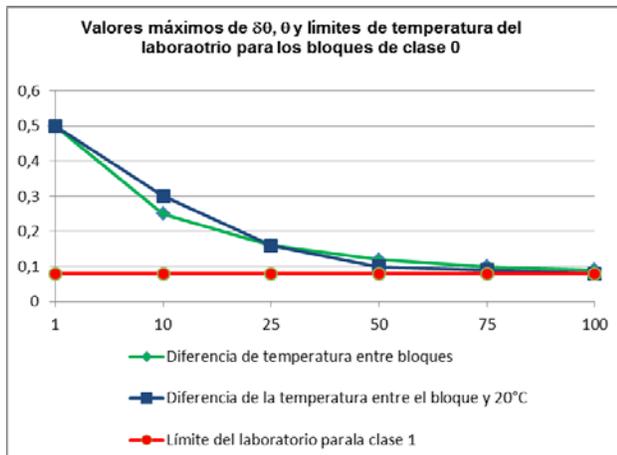
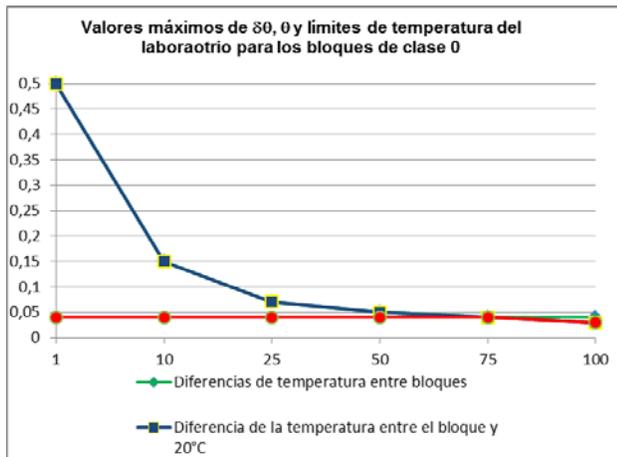


Fig. 11. Gráficas de sensibilidad de los dos términos de temperatura y valor límite del laboratorio para las diferentes clases de exactitud.

Las ventajas fundamentales de tener establecidos en el laboratorio los límites de temperatura durante la calibración de bloques, divididos por intervalos, grados de exactitud y material de los bloques patrón garantiza que la calibración de bloques se haga en condiciones idóneas y favorece la correcta estimación de incertidumbre.

Las incertidumbres que tenemos declaradas en el laboratorio son las siguientes:

Longitud Nominal, mm	U, ac-ac; $\mu\text{m}$	U, ac-c; $\mu\text{m}$	1/3 Error clase "0"
$\leq 0,5$	$\pm 0,020$	$\pm 0,020$	$\pm 0,047$
$0,5 < L_n \leq 10$	$\pm 0,024$	$\pm 0,024$	$\pm 0,040$
$10 < L_n \leq 25$	$\pm 0,029$	$\pm 0,029$	$\pm 0,047$
$25 < L_n \leq 50$	$\pm 0,055$	$\pm 0,054$	$\pm 0,067$
$50 < L_n \leq 75$	$\pm 0,080$	$\pm 0,079$	$\pm 0,083$
$75 < L_n \leq 100$	$\pm 0,091$	$\pm 0,089$	$\pm 0,100$

Fig. 12. Relación de valores de incertidumbres por bloques y tipos de material respecto al 1/3 del error de la clase 0.

Nótese que con estas restricciones se cumple con la condición de que la incertidumbre sea menor o igual al tercio del error máximo permitido para la clase 0 de exactitud.

La validación del modelo matemático para la estimación de las incertidumbres permite contar con niveles de incertidumbre del orden del tercio del error máximo tolerado y garantiza que estemos

entregando al cliente bloques patrón correcta y adecuadamente calificados en grados de exactitud.

Influencia de los términos de segundo orden:

COMPONENTE	DESCRIPCIÓN DE LA COMPONENTE u(x)	(C) Coeficiente de sensibilidad	(u) Valor de la comp. de la	(u <sup>2</sup> /P)	Porcentaje de contribución
1	Bloque patrón de referencia	0.999999440	2.45E-02	6.00E-04	99.7
2	Errores aleatorios del	1	0.001226	1.50E-06	0.2
3	Coef. Prom. de expansión	-40	8.65E-06	7.05E-08	0.0
4	Ciclo de variación en el tiempo	-0.012	0.03	1.05E-07	0.0
5	Dif. de los coef. de exp. térmica	-40	1.33E-06	2.82E-09	0.0
6	Dif. de temp. entre los bloques	-0.0023	0.02	2.82E-09	0.0
7	Errores sistemáticos	1	5.00E-04	2.50E-07	0.0
8	Deformación de los bloques	1	0.005E+00	0.00E+00	0.0
9	Términos de segundo orden	1	1.5795E-04	2.49E-08	0.0
Suma				6.00E-04	100.0
Incertidumbre a declarar				2.95E-02	
Incertidumbre expandida u = 2K				0.049	

1 mm para grado 0, 1 y 2  
100 mm grado 0

COMPONENTE	DESCRIPCIÓN DE LA COMPONENTE u(x)	(C) Coeficiente de sensibilidad	(u) Valor de la comp. de la	(u <sup>2</sup> /P)	Porcentaje de contribución
1	Bloque patrón de referencia	0.999999440	2.45E-02	6.00E-04	22.6
2	Errores aleatorios del	1	0.001226	1.50E-06	0.1
3	Coef. Prom. de expansión	-40.00	8.65E-06	7.05E-04	26.4
4	Ciclo de variación en el tiempo	-1.120	0.03	1.05E-03	39.8
5	Dif. de los coef. de exp. térmica	-40.00	1.33E-06	2.82E-06	1.1
6	Dif. de temp. entre los bloques	-0.023	0.02	2.82E-06	1.1
7	Errores sistemáticos	1	5.00E-04	2.50E-07	0.0
8	Deformación de los bloques	1	0.005E+00	0.00E+00	0.0
9	Términos de segundo orden	1	1.5795E-02	2.49E-04	9.3
Suma				2.76E-03	100.0
Incertidumbre a declarar				6.26E-02	
Incertidumbre expandida u = 2K				0.103	

Fig. 13. Presupuestos de incertidumbre que muestran el porcentaje de influencia de los términos de segundo orden en la calibración de bloques de clase 0 de 1,0 mm y 100 mm respectivamente..

5. CONCLUSIONES

1. Se estableció en el procedimiento de calibración del laboratorio el requisito de temperatura que se deberá cumplir en todas las calibraciones de bloques patrón, en dependencia de la clase de exactitud, para garantizar la calidad de las mismas.
2. Al analizar la no linealidad corroboramos que es imprescindible incluir términos de orden mayor en la serie de Taylor para la expresión de la incertidumbre.
3. Queda demostrado que la variable temperatura aporta hasta los términos de segundo orden en la serie de Taylor.

4. Se corroboran las capacidades de calibración que el laboratorio obtiene en condiciones cotidianas de trabajo.
5. Los estudios de variaciones de temperaturas en los diferentes bloques patrón, nos demostró que las condiciones ambientales son perfectamente obtenibles y pueden ser reproducidas por el laboratorio.
6. La introducción de ayudas visuales en las hojas de cálculo previene al especialista cuando las diferencias de temperatura sobrepasan los límites establecidos y garantizan que los niveles de incertidumbre sean los adecuados para discriminar los grados de exactitud de los bloques.

REFERENCIAS

- [1] NMX-CH-3650-IMNC-2004 “Especificaciones geométricas de producto (EGP) – Patrones de longitud – Bloques patrón”
- [2] ASME B89.1.9-2002. “Gage blocks”, Reaffirmed 2007
- [3] Carlos Colín Castellanos, Dr. Miguel Viliesid Alonso, Juan Carlos Zárraga Torres, Trinidad Chávez Rodríguez, “Informe del ensayo de aptitud en la calibración de bloques patrón por comparación mecánica: EMA-CENAM-DIM-02, pág. 13, 2010
- [4] NMX-CH-140-IMNC-2002 “Guía para la expresión de incertidumbre en las mediciones”.
- [5] Guía técnica de trazabilidad metrológica e incertidumbre de medida en Metrología Dimensional. ema-cenam, diciembre 2013

## METROLOGÍA DE REFLECTORES SEGMENTADOS CON LÁSER TRACKER

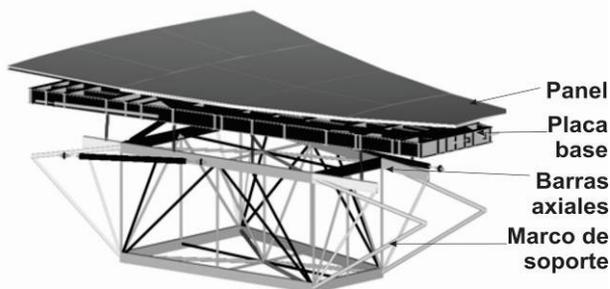
Lizeth Cabrera C., Maribel Lucero A., Andrea León H., Emilio Hernández R., Josefina Hernández L., Carlos A. Tzile T., David Castro S., David M. Gale.  
 Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica  
 Luis Enrique Erro #1, Tonantzintla, Puebla, México C.P. 72840  
 01 + 222 + 2663100 ext. 5010 dgale@inaoep.mx

**Resumen:** El Gran Telescopio Milimétrico Alfonso Serrano cuenta actualmente con un reflector primario de 32.5 metros de diámetro. Siendo el componente crítico de la cadena de reflectores, los trabajos de metrología para alinear los segmentos son de vital importancia. Se ha trabajado para establecer una metodología confiable de medición, para el ajuste de los 84 segmentos que conforman este reflector. La adquisición de puntos fiduciales, técnicas de adquisición de datos y su análisis son tareas importantes que requieren procesos de metrología los cuales serán mencionados en este trabajo.

### 1. INTRODUCCIÓN

El Gran Telescopio Milimétrico Alfonso Serrano (GTM) situado en la cumbre del volcán Sierra Negra a una altitud de 4600m, es un proyecto binacional entre el Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica (INAOE) en México y la universidad de Massachusetts (UMASS) en los EUA. El telescopio astronómico opera en longitudes de onda entre 0.85 - 4 mm, con un diseño óptico de tipo Cassegrain doblado [1]. Su aportación principal es en el estudio de la formación de estrellas y galaxias, e inició observaciones en 2013. Actualmente opera con un reflector primario de 32 metros de diámetro conformado por un total de 84 segmentos. Para 2016 se espera ampliar el reflector primario a su diámetro de diseño de 50 m.

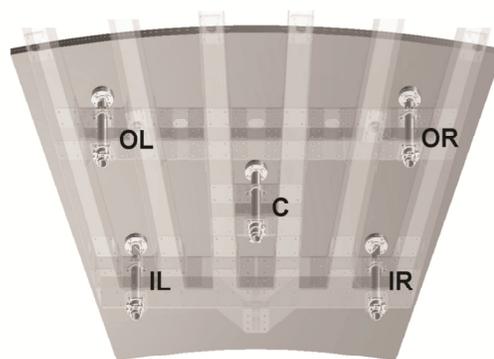
Durante el periodo 2011-2013 se llevó a cabo una renovación de 64 segmentos del reflector primario, por lo cual, fue necesario desmontarlos de la antena y reemplazar algunos componentes. En este trabajo se presentan detalles de la re-alineación de cada segmento, haciendo énfasis en el proceso de metrología.



**Fig. 1** Componentes mayores de un segmento.

### 2. SEGMENTOS DEL REFLECTOR PRIMARIO

Los segmentos que integran al espejo primario del GTM están conformados por ocho sub-paneles, cada uno soportado por cinco ajustadores mecánicos. El arreglo de sub-paneles (panel) está apoyado en una placa base de aluminio, unido a un marco de soporte de acero inoxidable, dicha estructura conforma un segmento, ver figura 1. Los ajustadores facilitan movimientos de cada sub-panel en forma vertical usando cuerdas diferenciales. La figura 2 muestra un sub-panel con ajustadores, cuya nomenclatura se refiere a la posición respecto al ápex de la antena (interior, exterior, derecha e izquierda).



**Fig. 2** Posición de ajustadores.

### 3. DEFINICIÓN DEL MENSURANDO

Para la medición de cualquier superficie reflectora en el GTM, el mensurando es un valor promedio de la diferencia entre la forma de la superficie medida, y

la forma de la superficie teórica. Esto se expresa mediante la ecuación 1. Hablamos entonces del error cuadrático medio, denotado  $E_{RMS}$  por la expresión "root mean square" en inglés.

$$E_{RMS} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\hat{z}_i - z_i)^2}{n}} \quad (1)$$

En la ecuación 1,  $z$  es el componente de un punto medido en la dirección de propagación de la luz, y  $\hat{z}$  es el punto teórico equivalente. Primero se hace un ajuste de la nube de puntos medidos a la superficie teórica, posteriormente se calculan los residuos ( $\hat{z}_i - z_i$ ) para cada punto.

El error máximo permisible para cada superficie reflectora está definido en el presupuesto de errores del telescopio. En el caso del reflector primario, el presupuesto para los segmentos es de  $23 \mu m E_{RMS}$  e incluye contribuciones para la manufactura de componentes y la alineación de los sub-paneles.

#### 4. MEDICIONES CON TRACKER

##### 4.1. Equipo de medición

La medición de los paneles fue realizada con un láser tracker Leica AT-901B. El tracker es un sistema de medición en coordenadas polares (figura 3) donde las componentes angulares se miden mediante escalas angulares y la componente radial mediante distanciómetría, interferometría o ambas. El punto por medir es el centro de un "target" esférico, colocado manualmente punto por punto, o realizando un barrido sobre una superficie. Tabla 1 presenta algunas características del equipo.



Fig.3 Coordenadas polares del Láser Tracker.

Datos técnicos del Láser Tracker AT-901B	
Temperatura de operación	(0 a 40) °C
Humedad relativa	(10 a 90) %
Elevación operativa	(0 - 3050) m
Precisión del interferómetro	(MPE) Error Max Perm. 0.5 ppm
Rango de medición del Interferómetro	(0 - 40) m
Exactitud del ADM (MPE)	± 10 μm
Intervalo típico de medición	(1.0 - 80) m
Frecuencia de muestreo en las mediciones	3000 puntos/s
Frecuencia de salida en las mediciones	1000 puntos/s
Exactitud angular en las mediciones	2.5 x 5 x 10 m vol. ± 10μm + 5μm/m

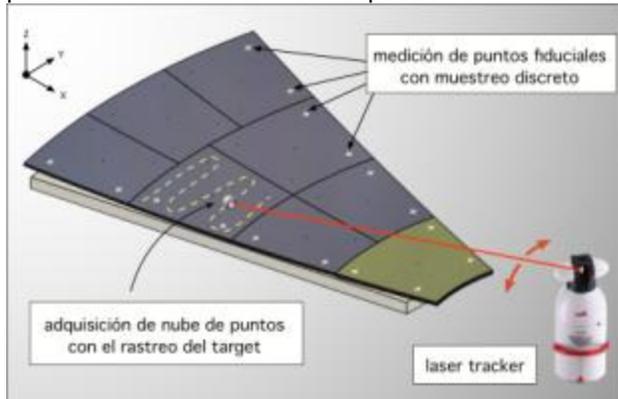
Tabla 1. Especificaciones generales del Láser Tracker Leica AT-901B, Hexagon Metrology.

##### 4.2. Condiciones ambientales de trabajo

La renovación de la mayoría de los segmentos fue realizada en sitio, para evitar la necesidad de transportarlos al INAOE. Para el armado de sub-paneles y su ajuste, se utilizó el sótano de la antena, siendo un espacio subterráneo con amplias dimensiones. Aunque el ambiente no está controlado, el espacio es de acceso restringido, con variaciones de temperatura reducidas (5 °C +/- 2 °C), se encuentra libre de fuentes de calor y vibración.

Para establecer uniformidad en el proceso de medición y ajuste, se colocó el panel en posición horizontal. El tracker se colocó cerca al eje mayor del panel, ilustrado en la figura 4, a una distancia de aproximadamente 0.7 m desde el borde del panel, y 250 mm por arriba. Esta geometría proporciona las ventajas de (a) reducción del volumen de medición, (b) minimización de la altura del área de medición y ajuste, facilitando el montaje del tracker y el segmento, así como el acceso para realizar los ajustes a la superficie, (c) disminución de las mediciones en forma angular, a favor de mediciones radiales. En resumen, esta geometría facilitó la realización de las mediciones y ajustes en términos prácticos, sin embargo, no necesariamente representa el esquema óptimo para alcanzar mayor exactitud o precisión, lo cual depende en las características del tracker y del ambiente del

trabajo. Se requiere un estudio de estos parámetros para tomar conclusiones al respecto.



**Fig. 4 Geometría de las mediciones.**

Para minimizar la incertidumbre a causa de condiciones ambientales, el tracker cuenta con una estación meteorológica. Mediciones de temperatura y presión del aire permiten una compensación por cambios en el índice de refracción del aire, lo cual afecta la calibración del interferómetro. También se realizan mediciones de la temperatura del objeto a medir, en este caso colocando el sensor sobre un sub-panel. De esta manera se puede implementar una compensación para dilatación térmica.

El montaje del segmento es por medio de sus cuatro puntos de soporte, con un balancín, visible en la figura 5, cargando dos de los cuatro puntos para evitar el torcimiento del segmento durante la medición. Aunque esto no es representativo del soporte final del segmento en la antena (se conecta cada punto de montaje a un actuador electromecánico para ajustes activos de la superficie primaria), se asegura una repetibilidad de condiciones de montaje durante el proceso de medición y ajuste para todos los segmentos. La figura 5 muestra la colección de una nube de puntos con el rastreo del target sobre un sub-panel.

Por último hay que mencionar que en el sitio el tracker opera fuera del rango de elevación recomendado (tabla 1), lo que implica errores de funcionamiento ocasionales, los cuales se resuelven normalmente con un reseteo del equipo (ver sección 8).

## 5. ADQUISICIÓN Y PROCESADO DE DATOS

La medición de los segmentos consiste en dos etapas, la primera en la recolección de puntos

fiduciales, y la segunda, en la obtención de la nube de puntos.



**Fig.5 Medición de un panel en el sótano.**

### 5.1. Puntos fiduciales

Por ser una pequeña fracción del reflector primario, es necesario determinar la ubicación correcta del segmento a medir dentro de la parábola de diseño. Esto se hace con la medición de puntos fiduciales que pueden ser ubicados dentro del diseño teórico de la superficie.

Inicialmente se utilizó un escaneode puntos arrastrando el target por los espacios entre los sub-panels, en dirección circunferencial y radial. Aunque se logró obtener un gran número de puntos, el método mostró muy baja precisión por la dificultad de seguir los espacios de manera confiable. El método que ha resultado más confiable es el de medir unas cruces grabadas en la superficie, que marcan la posición de los ajustadores. Aunque se utilizan relativamente pocos puntos (hasta 16 cruces en cada segmento) su medición es precisa con una herramienta adecuada ("sphere-fit tool" o "surface reflector tool", [2]). La figura 4 muestra la posición de las 16 cruces utilizadas. También se pueden apreciar los espacios circunferenciales y radiales entre sub-panels.

### 5.2. Nube de puntos

Se adquiere la nube de puntos que representa la superficie del panel rastreando el target sobre la misma, programando el tracker para tomar una lectura de forma automática cada 5 cm de desplazamiento lineal. Se recolecta un promedio de 260 puntos por sub-panel, con una trayectoria de escaneo en forma de "S", ver sección 6.

**5.3. Análisis de datos**

El análisis de datos está basado en rutinas escritas por el proyecto, que satisfacen nuestras necesidades. Dichas rutinas utilizan los archivos de coordenadas generados por el software del tracker a los cuales se les aplican las siguientes funciones:

- a) Usar los puntos fiduciales para generar los parámetros de transformación de coordenadas, y aplicar las transformaciones a la nube de puntos.
- b) Optimizar el ajuste de la nube de puntos a la parábola teórica. Durante esta etapa se incorpora una compensación para el diámetro del target.
- c) Calcular los residuales en cada punto de medición, y posteriormente el error  $E_{RMS}$  del panel.
- d) Producir un mapa de residuales para ayudar con el proceso de ajuste de la superficie.

superficie medida queda arriba o abajo de la superficie teórica.

Posteriormente al ajuste final de cada panel, se realiza una prueba de estabilidad, la cual requiere que una persona camine sobre la superficie (esto es necesario para actividades de mantenimiento en sitio).

**6. EL AJUSTE DE LOS SEGMENTOS**

La alineación de los paneles es un proceso iterativo, el método consiste en la medición de la superficie y el análisis de los datos, posteriormente se realiza un cálculo empírico de los ajustes necesarios a cada sub-panel. Después de realizar los ajustes, se vuelve a repetir la medición.

El proceso de ajuste para un segmento se muestra en detalle en la tabla 2. El tiempo total para este caso particular fue de 3.5 h, en el cual el error  $E_{RMS}$  disminuyó de 676  $\mu\text{m}$  a 24  $\mu\text{m}$ , con un total de 9 iteraciones.

ALINEACIÓN DEL SEGMENTO D02R2S03					
# Iteración	$E_{RMS}$ ( $\mu\text{m}$ )	# Ajustadores movidos	Movimientos ( $\mu\text{m}$ )		Duración (min.)
			Max.	Min.	
1	676	14	2000	250	32
2	340	32	1000	120	23
3	155	25	430	30	42
4	85	30	370	15	23
5	55	28	180	15	21
6	34	20	90	10	26
7	30	23	60	15	26
8	31	13	70	15	19
9	26				

**Tabla 2.** Sumario del ajuste de un segmento.

En la figura 6 se muestran algunos mapas de residuales correspondientes a la misma secuencia de ajuste. La magnitud de cada residuo está representada por el tamaño de un círculo centrado en la coordenada respectiva. El color indica si la

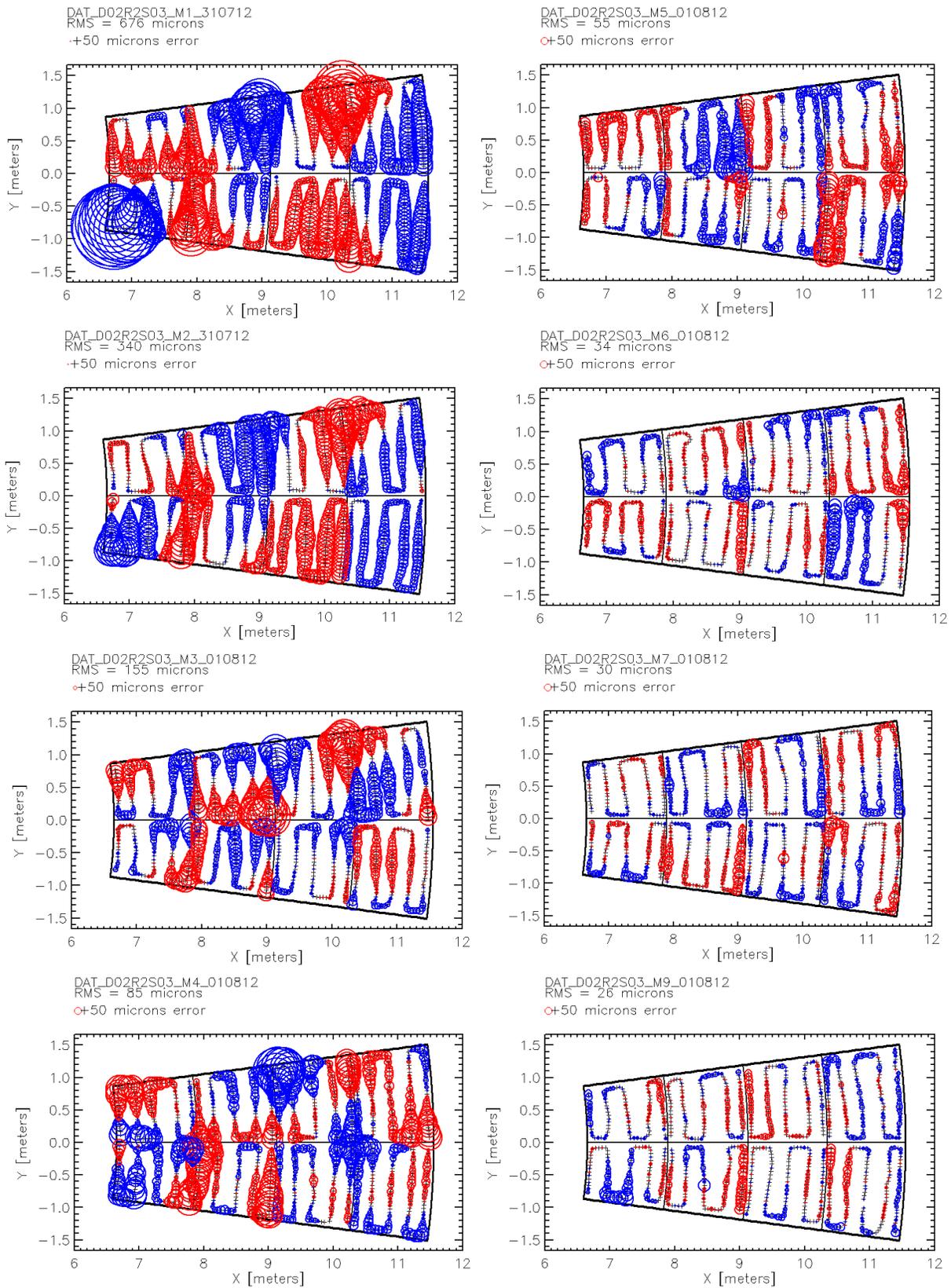


Fig.6 Gráficas de un proceso de ajuste para un segmento de anillo dos.

### 7. RESULTADOS PARA 65 SEGMENTOS

La tabla 3 presenta los resultados obtenidos para la renovación de 65 segmentos del reflector primario en 2012 y 2013. Los valores son el promedio para cada uno de los tres anillos de paneles que conforman la superficie actual de 32.5 m.

MEJORA DE LA SUPERFICIE PRIMARIA DEL GTM					
# Anillo	# Segmentos	Promedio Iteraciones	Ajuste $E_{RMS}$ ( $\mu\text{m}$ )		Fecha
			Inicial	Final	
1	12	11.58	540	33	2012
2	24	13.87	619.9	29	
3	29/28	22.68	763.2	28.6	2012-13

**Tabla 3.** Resumen correspondiente a los 32.5 m del espejo primario, paneles en 3 anillos concéntricos.

### 8. INCERTIDUMBRE EN LAS MEDICIONES

Nuestro análisis de incertidumbre está principalmente en función de la repetibilidad de las mediciones y las especificaciones del fabricante para la exactitud del instrumento. La tabla 4 proporciona un resumen de las fuentes principales de incertidumbre.

Fuentes de incertidumbre, medición de paneles	
Precisión de medición	Incertidumbre estándar $U = 0.3 \mu\text{m}$
Precisión intermedia	Cuantificado con base en la experiencia, $U < 0.5 \mu\text{m}$
Reproducibilidad	Cuantificado con base en la experiencia, $U < 1 \mu\text{m}$
Calibración del tracker	Certificados y rutinas de auto-calibración, Medición de patrones en el sitio de trabajo
Especificación del tracker	Para volumen de medición $2.5 \text{ m} \times 0.5 \text{ m} \times 5 \text{ m}$ : exactitud = $35 \mu\text{m}$
Precisión de los targets	Calibración en el INAOE, Incertidumbre media: $13 \mu\text{m}$
Segmento	<ul style="list-style-type: none"> <li>• montaje, orientación</li> <li>• dilatación térmica</li> <li>• geometría de medición</li> </ul>
Ambiental	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Índice de refracción</li> <li>• Errores por incumplimiento de especificaciones operacionales</li> </ul>
Análisis	Incertidumbre $2 \mu\text{m}$ (con pruebas comparativas)

**Tabla 4.** Algunas fuentes de incertidumbre en el proceso de medición de paneles con láser tracker.

Nuestra confiabilidad en las mediciones está respaldada por los siguientes factores:

- 1) Rutinas de auto-calibración del tracker, algunas utilizando una herramienta de referencia calibrada ("Invar reference tool" en inglés).
- 2) Mediciones en el lugar de trabajo de una barra de escala calibrada, con extensión de 3 m.
- 3) Servicio y calibración del tracker por el fabricante, realizado cada 12 - 18 meses.
- 4) Mediciones comparativas con fotogrametría [3], indicando una variación de 8% entre métodos ( $3 \mu\text{m}$  del  $E_{RMS}$  diferencia absoluta).
- 5) Mediciones de la superficie de 32.5 m con holografía durante el proceso de alineación global son compatibles con los resultados de la alineación individual de segmentos, aunque con muy baja resolución.

Sin embargo, como es evidente en la tabla 4, nos falta trabajar en la cuantificación de diversas fuentes de error.

### 9. CONCLUSIONES

Los equipos láser tracker son muy utilizados hoy en día para medir superficies reflectoras de antenas funcionando en la banda de radio [4]. En el proyecto GTM hemos utilizado este método con éxito para la alineación de los segmentos del reflector primario, logrando un error en la superficie  $E_{RMS}$  del orden de 30 micrómetros. Nos falta todavía trabajar en una mejor cuantificación de las fuentes de incertidumbre, para dar mayor validez al método y mejorar nuestros procedimientos, dado que a largo plazo se requiere seguir mejorando la calidad de las superficies reflectoras, y mantener la competitividad del telescopio.

### 10. REFERENCIAS

- [1] <http://www.lmtgtm.org/>, septiembre 2014.
- [2] [http://www.leica-geo-systems.com/en/Surface-Reflector\\_1567.htm](http://www.leica-geo-systems.com/en/Surface-Reflector_1567.htm), septiembre 2014.
- [3] M. Lucero Álvarez, C. Tzile Torres, E. Hernández Rios et al, "Metrology and surface adjustment of primary reflector panels on the LMT," in Proc. of SPIE, vol. 9151, paper 142, 2014.
- [4] W. T. Estler, K. L. Edmundson, G. N. Peggs et al, "Large scale metrology - an update" in CIRP Annals, vol. 51, pp 587-609, 2002.

# METROLOGÍA DEL REFLECTOR SECUNDARIO DEL GRAN TELESCOPIO MILIMÉTRICO CON LÁSER TRACKER Y FOTOGRAMETRÍA

Lizeth Cabrera C., David Castro S., David M. Gale., Emilio Hernández R., Josefina Lázaro H.,  
 Andrea León H., Maribel Lucero Á., Carlos A. Tzile T.,  
 Gran Telescopio Milimétrico, Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica  
 Luis Enrique Erro #1, Tonantzintla, Puebla, CP72840 México.  
 01 (222) 2-66-31-00 ext. 5116, pearl.l.cc@gmail.com

**Resumen:** Este documento describe la aplicación y comparación de dos instrumentos de metrología dimensional por coordenadas, empleados para medir la superficie de un espejo auxiliar de grandes dimensiones con alta curvatura, fabricado en aluminio. Este espejo ha sido medido periódicamente dentro de las instalaciones del Gran Telescopio Milimétrico haciendo uso de un láser tracker y una cámara de fotogrametría con el propósito de verificar su estabilidad. Se discuten los procedimientos de la adquisición y procesamiento de datos, los resultados obtenidos, así como las ventajas y desventajas de ambas técnicas.

## 1. INTRODUCCIÓN

El Gran Telescopio Milimétrico Alfonso Serrano (GTM) es un antenado de 50 metros de diámetro que actualmente opera con un reflector primario (M1) de 32.5 m, en conjunto con la zona central (1.7m) de un reflector hiperbólico secundario (M2) de 2.5m.

La tarea principal de metrología en el proyecto GTM es ayudar en mantener los errores de los espejos dentro de la tolerancia de diseño, mejorando a su vez la calidad de las observaciones astronómicas que se obtienen. En el caso particular del espejo secundario es necesario realizar mediciones periódicas de la zona central para verificar la condición de la superficie. Dado el tamaño y peso de este objeto, resulta impráctico llevarlo al INAOE para realizar metrología con una CMM, por lo que las mediciones se llevan a cabo en el sitio durante las épocas de mantenimiento, cuando se puede reubicar el espejo en el sótano de la antena.

El parámetro de interés es el error RMS (error cuadrático medio) de la superficie, que se obtiene comparando la superficie medida con la superficie de diseño. El presupuesto de error para el telescopio [1] requiere mantener el error RMS del espejo secundario menor o igual que 40 micrómetros.

El proyecto ha empleado los equipos láser tracker desde 2006, principalmente para mediciones de los segmentos del reflector primario. Su nivel de exactitud y portabilidad se adecuan también a las mediciones del espejo secundario. Actualmente hemos introducido mediciones del M2 con fotogrametría, con el objetivo de comparar los resultados con ambos métodos, y así mejorar nuestro nivel de confianza en las mediciones.

## 2. EQUIPOS DE MEDICIÓN

### 3. Láser tracker

El trabajo de medición se realizó con un Leica Absolute Tracker AT901-B. Éste equipo incorpora un interferómetro (IFM) y la tecnología Absolute Distance Meter (ADM). Sus especificaciones se muestran en la Tabla 1.

Leica Absolute Tracker AT901-B Información Técnica[2]	
Temperatura Operacional	+0°C a +40°C
Humedad Relativa	10 a 90%
Elevación Operacional	0 a 3050 m
Exactitud del Interferómetro (MPE, Error Máximo Permissible).	0.5 ppm
Rango de medición del interferómetro.	0-40 m
Exactitud ADM (MPE)	±10 µm
Rango típico de medición ADM	1.0 -80m
Tasa de muestreo de medición.	3000 puntos/s
Tasa de salida de medición.	1000 puntos/s
Exactitud de medición angular (0-40 m)	±15 µm + 6 µm/m

**Tabla 1.** Especificaciones generales del LT.

Cuando empleamos el tracker en el sitio del GTM estamos fuera de las especificaciones operacionales del mismo, por lo que enfrentamos problemas periódicos de hardware. Para asegurar que estas condiciones no afectan adversamente las

mediciones, realizamos pruebas con una barra de escala.

**4. Fotogrametría**

La fotogrametría proporciona mediciones en tiempos cortos, esta característica contribuye en la disminución de errores derivados de cambios ambientales, además de ofrecer portabilidad y un sistema de medición no-contacto. La tabla 2 presenta algunas especificaciones generales del sistema INCA 3 de GeodeticSystems, adquirido por el proyecto.

Especificaciones INCA 3 [3]	
Sensor:	12-bit, 8MP (3500 x 2350)
Campo de visión:	77° x 56°
Exactitud:	5µm + 5µm/m (0.025mm@4m, 0.001" @160")
Distancia focal del lente:	21mm
Temperatura operacional:	0 - 40°C
Alimentación:	6 – 15 volts DC, 15-25 watts
Velocidad de adquisición:	Velocidad de ráfaga (burst): 8 disparos @ 2fps Velocidad continua: 1 disparo cada 4-5 segundos después del burst (típicamente)
Interfaces	Ethernet 10/100, Wireless 802.11b, discos PCMCIA

**Tabla 2.** Especificaciones generales de la cámara INCA 3.

Para optimizar el proceso de fotogrametría, es necesario asegurar una buena exposición de los targets reflejantes con el control de parámetros de la cámara (exposición, apertura, potencia del flash), el tamaño, y la distancia entre los targets, así como una buena planeación de las fotografías.

**5. Validación de los métodos de medición**

El software de los equipos Láser Tracker incorpora rutinas que permiten verificar la funcionalidad del equipo y cumplimiento de sus especificaciones. Esta verificación se realiza periódicamente en el sitio donde el tracker es empleado. El proceso no permite ajustar el equipo, pero proporciona al usuario un nivel de confiabilidad. Adicionalmente los equipos se envían cada 12-18 meses al fabricante para servicio y calibración.

Dado que las mediciones con tracker son afectadas por variaciones en el índice de refracción del aire, el equipo incluye una estación meteorológica la cual proporciona datos de temperatura, presión y humedad para compensación en tiempo real.

En el caso de fotogrametría se emplea una auto calibración previa a las mediciones; tarea nuevamente indicada por el software del equipo, y cual se debe de realizar bajo las mismas condiciones ambientales que se encuentran en la zona de medición. Dado que este método no está calibrado dimensionalmente, se emplea una barra de escala durante las mediciones.

Para ambos equipos el proyecto cuenta con barras de escala lineales con extensión máxima de 3 m. Estos patrones se emplean periódicamente para verificar la exactitud de los equipos, especialmente después de transportarlos o cuando se cambia el lugar de la medición.

**6. TÉCNICA PARA LA OBTENCIÓN DE MAPAS**

El trabajo de medición tomó lugar en el sótano del telescopio; un espacio cerrado con condiciones ambientales estables, donde la temperatura es típicamente de 5°C y se encuentra libre de turbulencias. El espejo secundario fue instalado en un posicionador multi-eje llamado hexápodo, mismo que se utiliza para soportar el espejo en la antena, y orientado con su eje óptico en la dirección horizontal con ayuda de un marco rígido, que permitió rotar el ensamble a diferentes ángulos.

Para mantener la uniformidad entre las mediciones y facilitar la identificación de regiones específicas, el espejo se dividió en 8 zonas, usando cinta graduada para proveer una guía y separación adecuada entre las zonas escaneadas con el tracker (Fig. 1).



**Fig. 1.** Medición del M2 con Láser Tracker.

Inicialmente, se realizaron tres mediciones con el LT, con una resolución de ~7700 puntos de contacto, y una separación de 12.5mm entre sí, esta distancia entre puntos nos permitió adquirir un alto muestreo y detalle de la superficie. Para estas mediciones se realizó un escaneo continuo del trackertarget (SMR, o Sphere-mountedretroreflector) sobre la superficie, adquiriendo datos periódicamente por intervalo de distancia.

Posteriormente se colocaron targets de fotogrametría con diámetro de 6mm sobre la superficie del espejo (Fig. 2). El patrón empleado consistió en 57 targets por cada zona, más un elemento en el centro, dando un total de 457 targets. La distancia aproximada entre targets fue de 60 mm. Respecto a las dimensiones del espejo fue necesario incluir una barra de escala de 2000 mm de longitud, una autobar, y 8 targets codificados. Estos elementos permiten escalar la medición, definir el sistema de coordenadas y realizar una correcta triangulación de los targets medidos con el software de análisis de fotogrametría V-Stars.



**Fig. 2.** Medición del M2 con fotogrametría.

Con el objetivo de comparar los mapas con resolución similar, se realizaron 2 mediciones adicionales con LT empatando el número de puntos con los 457 targets colocados. A diferencia de la nube de puntos obtenida con el escaneo continuo, esta medición se realizó punto a punto.

Finalmente, se hizo una serie de 6 mediciones con fotogrametría. En cada medición se tomaron 36 fotografías a una distancia aproximada de 1700 mm de la superficie del espejo. Las imágenes se tomaron desde 6 posiciones, con una separación de 600mm entre ellas aproximadamente, a 3 diferentes alturas desde el piso (1000 mm, 1500 mm y 2000 mm), dando un total de 18 posiciones de la cámara. En cada ubicación se tomaron dos fotos, en la segunda captura se rotó la cámara 90° para la auto-calibración de la misma, como se recomienda en la documentación de este procedimiento<sup>3</sup>.

**7. ALGORITMO DE AJUSTE DE DATOS**

La forma hiperbólica del reflector secundario, está dada por la siguiente ecuación (1):

$$Z(x, y) = -\frac{R}{|1 + k|} \left[ \sqrt{1 + \frac{(x^2 + y^2)}{R^2} \cdot |1 + k|} - 1 \right] \quad (1)$$

Donde R es el radio de curvatura y K la constante de conicidad. Para el espejo secundario tenemos R=1768.63 mm y K=-1.14269. El algoritmo que se usó para obtener el error RMS de la superficie requiere ajustar el modelo matemático dado por la ecuación (1) a la nube de puntos (datos) usando el método de los mínimos cuadrados. El ajuste de la superficie consiste en transformar los datos crudos en coordenadas locales mediante rotación y traslación en los ejes X, Y y Z, y después encontrar los coeficientes específicos que hacen que los datos encajen lo mejor posible en el modelo. Durante este proceso, el radio del SMR es compensado en cada punto obtenido con el Láser Tracker, restando la distancia normal del centro del SMR a la superficie local, para empatar la nube de puntos con la superficie. Los targets utilizados para fotogrametría tienen un valor de espesor estándar especificado por el fabricante; dicho valor es compensado de la misma manera en que se realiza con el SMR del Láser Tracker.

Los valores de compensación de los targets utilizados fueron extraídos de las especificaciones del fabricante de los mismos. Debido a que el espejo es de una gran curvatura, su propia forma es usada para restringir el ajuste, y en consecuencia no se requieren puntos fiduciales para ubicar la superficie.

El algoritmo usa la técnica de Levenberg-Marquardt[5] para resolver el problema de los mínimos cuadrados. Esta técnica es una estrategia particular para buscar iterativamente el mejor ajuste; prueba diversos valores para los coeficientes desconocidos, y por cada intento, calcula la búsqueda de chi-cuadrada. Los mejores valores de los coeficientes son aquellos que minimizan el valor de chi-cuadrada.

El proceso de búsqueda inicia con una suposición de los coeficientes. Después de que los datos son ajustados, se comparan contra la geometría ideal, obteniendo residuales que representan la distancia entre la superficie ajustada y la ideal. Finalmente el RMS es calculado, y si se requiere, se detectan y remueven outliers (valores atípicos), el valor RMS es ajustado según corresponda.

**8. RESULTADOS**

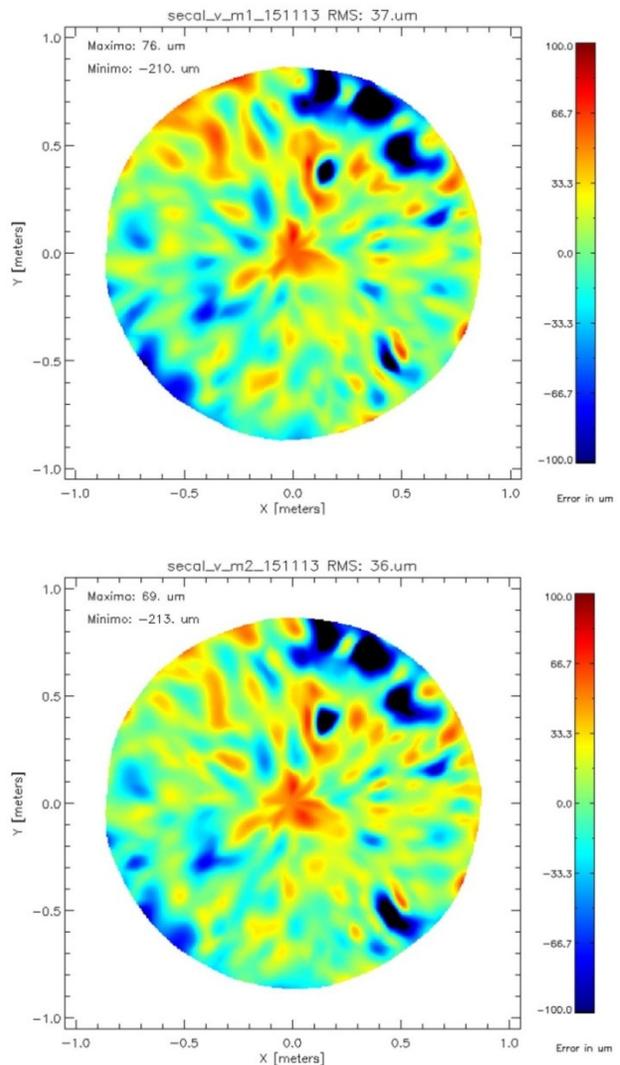
La tabla 3 muestra los valores del error RMS calculados por cada medición descrita previamente,

#	Método	Tamaño de la nube de puntos	RMS error /µm
1	LáserTracker	7477	38
2		7587	37
3		7908	37
5		457	37
6		457	36
Media y desviación estándar			37.0 +/- 0.7
1	Foto-grametría	457	36
2		457	37
3		457	36
4		457	35
5		457	37
6	457	35	
Media y desviación estándar			36.0 +/- 0.9

**Tabla 3.** Valores del error RMS de la superficie de M2, usando diferentes resoluciones de muestreo.

empleando el algoritmo de ajuste resumido en la sección 4. Se presenta para cada instrumento el valor promedio y la desviación estándar, como indicación de la repetibilidad de cada método. Las mediciones con el tracker concuerdan con mediciones previas realizadas en 2012 (35 y 36 µm RMS), lo cual demuestra buena reproducibilidad.

Los valores RMS de las mediciones obtenidos con la misma resolución de muestreo para ambos métodos tienen una variación del orden de ±1µm. Dicha variación así como los errores RMS obtenidos son aceptables respecto a la tolerancia especificada para el área de interés de 1.7m.

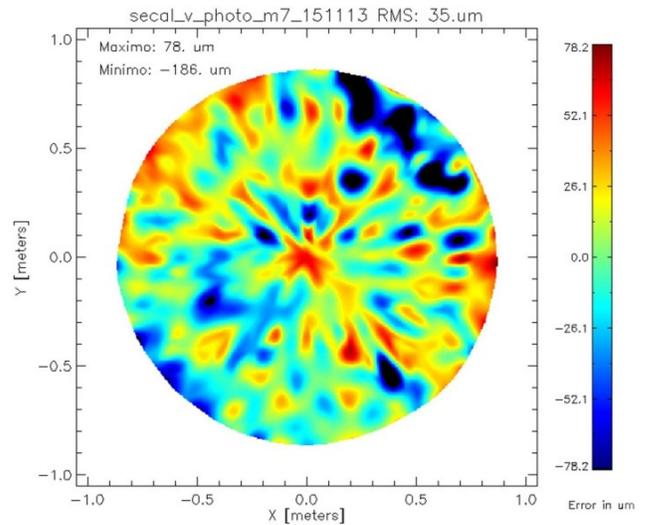


**Fig. 3.** Gráficas de error RMS consecutivas, obtenidas con LT.

La figura 3 muestra dos mapas del error RMS producidas a partir de mediciones consecutivas con el tracker. Las áreas indicadas en rojo corresponden a las regiones altas, mientras el color azul representa las zonas bajas de la superficie. Se observa buena correlación entre mapas obtenidos con el mismo método mostrando en general un buen nivel de repetibilidad, sin embargo, se encuentran variaciones a nivel local.

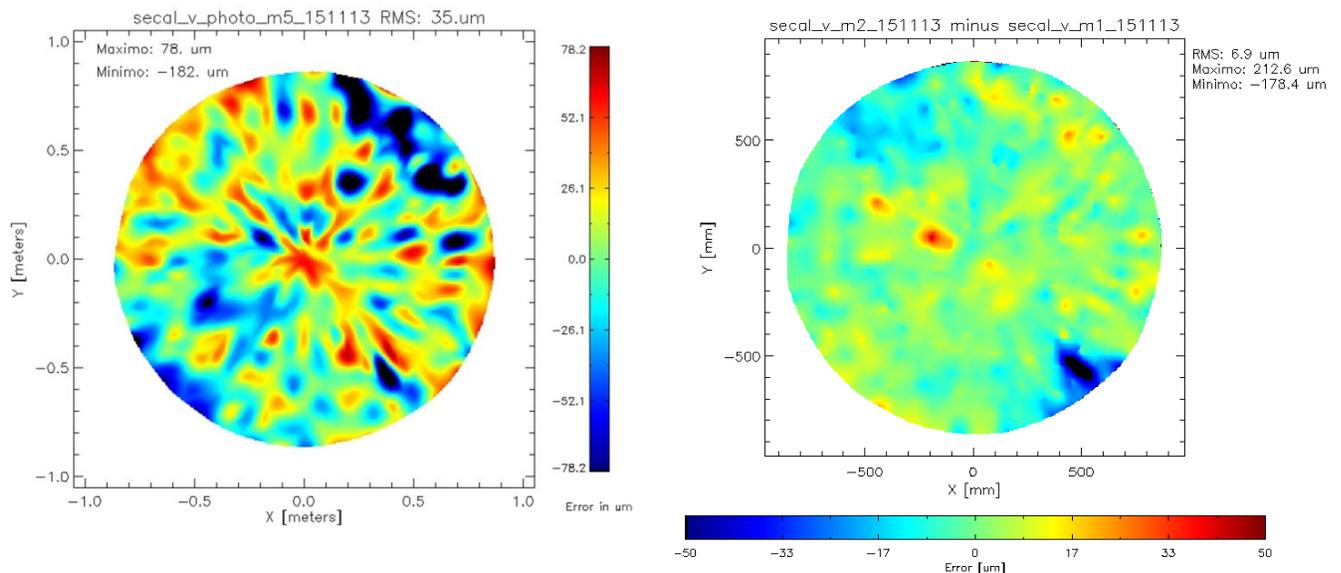
La variación en los mapas producidos por los datos del tracker puede deberse a que cada medición es única, es decir, el desplazamiento manual del SMR sobre la superficie del espejo resulta en trayectorias distintas para cada medición. Otro factor que puede resultar en variaciones sutiles es la singularidad del ajuste matemático.

La figura 4 muestra dos mapas del error RMS construidas a partir de las mediciones con fotogrametría. Nuevamente se observa una buena repetibilidad. En el caso de fotogrametría la posición fija de los targets nos indica que las ligeras variaciones son propias del software de procesamiento de triangulación, y/o el software de ajuste.

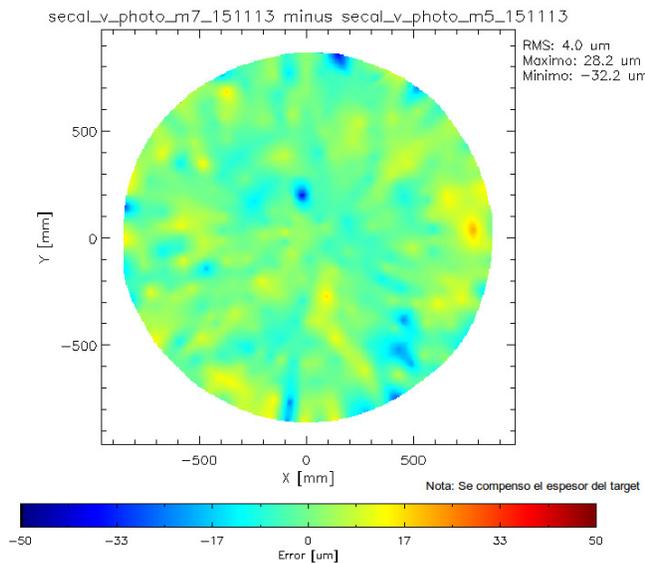


**Fig. 4.** Gráficas de error RMS, obtenidas con fotogrametría.

La figura 5 presenta un mapa de diferencia entre dos mediciones con tracker, mientras en la figura 6 se puede observar la diferencia entre mediciones con fotogrametría. El alto grado de repetibilidad con fotogrametría es evidente.



**Fig. 5.** Mapa de diferencia entre mediciones con Láser Tracker. Se observan algunas áreas extensas con depresiones cerca de  $-50\mu\text{m}$ , y algunos puntos altos.



**Fig 6.** Mapa de diferencia de residuales de m7-m5 de fotogrametría. Se observa un área bastante uniforme con un error RMS de 4.0µm.

## 9. INCERTIDUMBRE EN LAS MEDICIONES

En la tabla 3 se incluyó una indicación de repetibilidad calculada estadísticamente usando múltiples mediciones, sin embargo, existen varias fuentes de incertidumbre en las mediciones que no se han evaluado a detalle. En el caso del tracker existen dos fuentes de incertidumbre significativas. La primera se debe a las variaciones ambientales, dado que el lugar de trabajo puede ser expuesto a cambios en el índice de refracción del aire, a pesar de que aparenta ser un lugar con estabilidad de temperatura y bajos movimientos de aire. La segunda fuente significativa de incertidumbre proviene de la manera en la cual funciona el tracker. El sistema de seguimiento del SMR incorpora encoders angulares, cuyos errores de precisión se amplifican con la distancia del cabezal del instrumento. Por esta razón la especificación de exactitud (tabla 1) está dada como función de distancia, y puede implicar una incertidumbre significativa para volúmenes grandes de medición.

El método de fotogrametría es más robusto contra variaciones ambientales, en parte por la rapidez en la adquisición de las imágenes. Sin embargo, es necesario planear adecuadamente la geometría de las tomas y aumentar el número de las mismas para maximizar la precisión de las mediciones.

## 10. CONCLUSIONES

Se hizo metrología de un espejo reflector de alta curvatura con fotogrametría y láser tracker. Ambas técnicas parecen ser aptas para mediciones de objetos de tamaño y forma similar, y el alto nivel de correlación entre ambos métodos respalda la validez de cada medición. Sin embargo, es necesario llevar a cabo un análisis detallado de las incertidumbres asociadas con cada equipo, para aumentar la confianza en los resultados obtenidos. La comparación entre ambos métodos ha contribuido al conocimiento y mejoramiento del procedimiento de medición así como la detección de posibles errores de los elementos involucrados.

## REFERENCIAS

- [1] Presupuesto de Error, desarrollado por MAN Technologie, documento MAN 21000, actualizado por F. P. Schloerb, 2014.
- [2] LeicaGeosystems AG, Absolute Tracker User Manual, Unterentfelden, Switzerland, Cap. 7, (2009).
- [3] Geodetic Systems Inc. "INCA3", <http://www.gancell.com/brochures/INCA3.pdf>, Mayo 2014.
- [4] Geodetic Systems Inc. "Self-Calibration", <http://www.geodetic.com/v-stars/what-is-photogrammetry.aspx>, Mayo 2014.
- [5] K.Levenberg, "A Method for the Solution of Certain Non-Linear Problems in Least Squares". Quarterly of Applied Mathematics 2: 164–168, 1944.

# ALINEACIÓN DE LA SUPERFICIE DEL REFLECTOR PRIMARIO DEL GRAN TELESCOPIO MILIMÉTRICO

Maribel Lucero, Lizeth Cabrera, David Castro, Emilio Hernández, Josefina Lázaro, Andrea León-Huerta, Carlos Abel Tzile, David M. Gale.  
 Instituto Nacional de Astrofísica Óptica y Electrónica INAOE  
 Luis Enrique Erro No. 1 Santa María Tonantzintla, Puebla  
 01(222)2663100 ext. 5116 luz0mary@gmail.com

**Resumen:** El Gran Telescopio Milimétrico opera actualmente con un reflector primario de 32.5 metros de diámetro, formado por 84 segmentos. En 2012 se realizó una prueba de alineación global de la superficie de la antena, la cual consistió en un proceso iterativo de ajuste de la superficie a través de mediciones obtenidas con un láser tracker. Las desviaciones respecto de la superficie ideal, así como la información necesaria para el ajuste de los segmentos se determinó a través del uso de un programa de análisis desarrollado por colaboradores del proyecto de la universidad de Massachusetts. Se presentaron diversos problemas asociados a la medición de objetos de grandes dimensiones y a la falta de un ambiente propicio para un instrumento sofisticado como lo es el tracker. Actualmente se están estudiando procesos de mejora para asegurar la confiabilidad de las mediciones.

## 1. INTRODUCCIÓN

El Gran Telescopio Milimétrico Alfonso Serrano (GTM) es un proyecto binacional (México-EUA) cuyo objetivo es facilitar observaciones astronómicas en longitudes de onda entre 0.85 mm y 4 mm [1]. El sitio, ubicado cerca al Pico de Orizaba y a dos horas de la ciudad de Puebla, está optimizado para proporcionar bajos niveles de humedad y una cobertura de ambos hemisferios celestes. La antena es de diseño Cassegrain doblado, con un reflector primario de 50 m de diámetro compuesto por 180 segmentos individuales, organizados en 5 anillos concéntricos. La antena cuenta con una superficie activa, es decir, compensa distorsiones gravitacionales en función del ángulo de elevación con un ajuste automático de la posición de los segmentos.

El telescopio inició operaciones bajo un esquema de "riesgo compartido" a principios de 2013, en el cual el proyecto asigna tiempo para observaciones astronómicas mientras la antena sigue en desarrollo, aunque generalmente se restringen las actividades de ingeniería a periodos de mantenimiento, con duración de entre 3-4 meses.

El proyecto GTM ha empleado los equipos láser tracker desde 2006, principalmente en sitio, para la medición de las superficies reflectoras. Este equipo es esencial en el proceso de armado y ajuste de los segmentos del espejo primario, así como en la medición y mejoramiento de los reflectores secundario y terciario. Habitualmente se ha realizado una pre-alineación global de la superficie

primaria con estación total, posteriormente se emplea holografía a 12 GHz con fuentes satelitales para la alineación final. En este trabajo se presentan pruebas realizadas con un tracker para lograr una alineación intermedia de la superficie.

## 2. EL ERROR DE LA SUPERFICIE

La calidad de las imágenes obtenidas en el telescopio es función de la diferencia entre el perfil real de las superficies reflectoras y el perfil teórico. Para cuantificar esta desviación, el proyecto usa el concepto del valor cuadrático medio (error RMS o *root mean square*), definido por

$$E_{RMS} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\hat{z}_i - z_i)^2}{n}} \quad (1)$$

donde  $z$  es un punto medido sobre la superficie y  $\hat{z}$  es el punto teórico. Para conocer  $E_{RMS}$  se lleva a cabo un cálculo de los residuos  $(\hat{z}_i - z_i)$  para cada punto de medición, después de hacer un ajuste de la superficie medida a la superficie teórica (*best fit* en inglés).

El error máximo permisible para cada superficie reflectora está definido en el presupuesto de errores del telescopio [2]. En el caso del reflector primario, el presupuesto incluye contribuciones para manufactura, alineación, deformación gravitacional, efectos térmicos y viento. La tabla 1 muestra contribuciones al error de superficie indicando los

límites esperados para los métodos de metrología previamente mencionados.

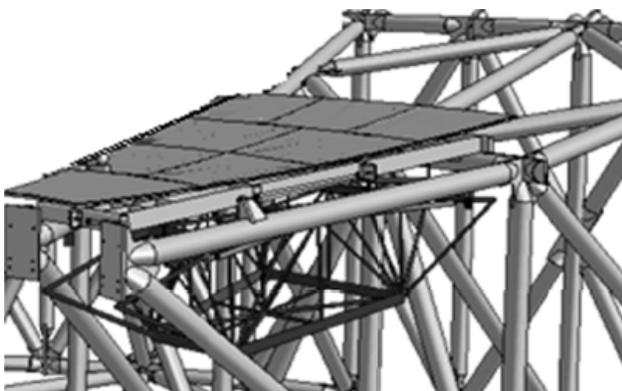
Error $E_{RMS}$ asociado con el reflector primario	
Segmentos*	42 $\mu\text{m}$
Alineación global	Estación total: 512 $\mu\text{m}$ Laser tracker: 62 $\mu\text{m}$ Holografía 26 $\mu\text{m}$
Total con holografía	49 $\mu\text{m}$
* incluyendo manufactura, alineación, distorsión gravitacional, efectos térmicos y viento	

**Tabla 1.** Contribuciones al error de la superficie primaria según el presupuesto de errores.

### 3. DETALLES PRELIMINARES

#### 3.1 El reflector primario

El reflector primario es de forma parabólica con una distancia focal de 17.5 m. En la actualidad se cuenta con un diámetro operable de 32.5 m, conformado por 84 segmentos que constituyen los tres anillos interiores. Cada segmento está integrado por 8 subpaneles, los cuales están alineados previamente a la instalación del segmento en la antena. La figura 1 muestra un segmento instalado en la estructura de soporte. Un actuador electro-mecánico en cada esquina del segmento proporciona ajustes en elevación, inclinación y deformación (torcimiento) para el sistema activo, sin embargo, durante las pruebas de alineación global con tracker en 2012, los actuadores fueron sustituidos por ajustadores mecánicos.



**Figura 1.** Segmento y estructura de soporte.

#### 3.1 El equipo de medición

Para las pruebas de alineación global se utilizó un láser tracker Leica AT-901B. El equipo mide las coordenadas de un target retro-reflector, combinando información de un interferómetro lineal con un sistema de modulación láser. Una característica importante de este tipo de tracker es su habilidad para medir la posición del target en intervalos determinados (tiempo/distancia) mientras se encuentra en movimiento, lo cual permite adquirir una nube de puntos escaneando una superficie con el target.

#### 3.3 Condiciones ambientales en sitio

Para evitar distorsiones del reflector primario por calentamiento solar, los trabajos de alineación se realizan de noche. El GTM se encuentra a una altitud de 4600 msnm, donde la temperatura nocturna oscila entre - 2 °C y 2 °C. La velocidad promedio del viento es típicamente de 2-6 m/s. La humedad proveniente del Golfo de México produce neblina con frecuencia. Las condiciones ambientales para el tracker AT-901B [3] incluyen una temperatura mínima de 0 °C, una elevación menor a 3050 msnm y humedad relativa de 10% a 90%. Estas condiciones son infringidas en el sitio, produciendo un funcionamiento atípico del equipo que ocurre con cierta periodicidad. Normalmente un reseteo del equipo es suficiente para resolver estos problemas.

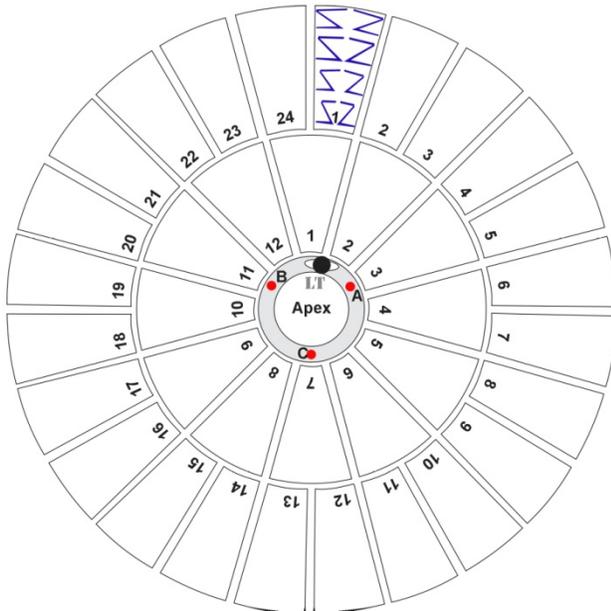
### 4. ALINEACIÓN DE LA SUPERFICIE

La alineación preliminar de los segmentos se realizó con una estación total Leica TDA5005 instalada sobre el vértice de la parábola teórica. La exactitud de este instrumento es de +/- 500  $\mu\text{m}$  para una distancia de 100 m, según indicaciones del fabricante [4]. Con la estación total se midió la posición de 4 targets colocados en las esquinas de cada segmento, después de establecer el sistema de coordenadas local de la parábola teórica usando targets de referencia ubicados sobre la estructura de soporte. Se utilizaron los datos para un primer ajuste físico de los segmentos a la parábola teórica.

#### 4.1 Colocación del tracker y puntos de referencia

Se buscó un punto estable para el montaje del láser tracker, seleccionando la plataforma ápex de la antena. El ápex es el orificio central del reflector

primario, y su cercanía al eje óptico implica buena estabilidad comparado con la estructura de soporte del primario y los segmentos del mismo. La figura 2 muestra un esquema de la región interna del reflector primario, con el ápex rodeado por los primeros dos anillos. El tracker se montó en una base magnética sobre la plataforma ápex, mostrado en gris en la figura. Sobre la misma plataforma se montaron tres targets de referencia, con separación de 120° aproximadamente. Las referencias quedaron fijas durante el proceso de medición y alineación.



**Figura 2.** Colocación del tracker (LT) y targets de referencia (A-C) sobre la plataforma ápex de la antena. Se muestra una trayectoria típica de escaneo sobre el segmento 1 del anillo 2.

**4.2 La parábola de referencia**

El proceso de alineación de la superficie se dividió en las siguientes etapas:

- a) Generación de una parábola de referencia.
- b) Medición de la posición de cada segmento y su desviación de la parábola de referencia.
- c) Ajuste mecánico de cada segmento para minimizar la desviación encontrada en (b).
- d) Iteración de etapas (b) y (c).

La parábola de referencia es aquella a la que mejor se ajusta una nube de puntos obtenidos con un escaneo de los 12 segmentos del anillo 1. Para obtener la nube de puntos se desplazó el target del

tracker sobre cada segmento siguiendo una trayectoria en forma de "Z" para cada subpanel. Un ejemplo de dicho patrón de escaneo se ilustra en la figura 2 para un segmento del anillo 2.

**4.3 Medición y ajuste de los segmentos**

Tras establecer la parábola de referencia se procedió a realizar la alineación de los segmentos (etapas b-d) por medio de un proceso iterativo, el cual se describe a continuación:

- 1. Medir los 3 targets de referencia ubicados en el ápex.
- 2. Medir un segmento usando un patrón de escaneo con forma de "Z" en cada subpanel.
- 3. Repetir pasos 1 y 2 para un bloque de segmentos, típicamente 6, dependiendo del tiempo disponible.
- 4. Realizar un análisis de datos para determinar la desviación de cada segmento de la parábola de referencia.
- 5. Aplicar los movimientos requeridos a los ajustadores mecánicos para eliminar pistón, inclinación, y torcimiento de los segmentos.
- 6. Repetir los pasos (1-5) hasta minimizar la desviación obtenida en paso (4).

En el proceso de escaneo, se programó el tracker para la adquisición de una coordenada cada 50 mm de desplazamiento del target. Esto proporcionó alrededor de 550 puntos por segmento. La figura 3 muestra el escaneo de la superficie, con el target montado en la extremidad de una barra de extensión.



**Figura 3.** Medición sobre la superficie.

#### 4.4 Análisis de datos

Para realizar el análisis de los datos obtenidos por el tracker, se desarrolló un programa con las siguientes tareas:

- Transformación de datos desde el sistema de coordenadas del tracker al sistema de coordenadas de la parábola de referencia.
- Compensación de datos para el diámetro del target.
- Cálculo de las desviaciones de la nube de puntos respecto a la parábola de referencia, para cada segmento.
- Cálculo de los movimientos requeridos en cada esquina del segmento para minimizar la desviación.
- Cálculo del error  $E_{RMS}$  para cada segmento.
- Cálculo del error  $E_{RMS}$  global de la superficie.
- Generación de mapas de los residuos para cada punto de medición, para asistir con la interpretación de los resultados de ajuste y alineación de la superficie.

La medición de los targets de referencia fue esencial para la transformación de datos entre sistemas de coordenadas, siendo los únicos puntos fijos en ambos sistemas.

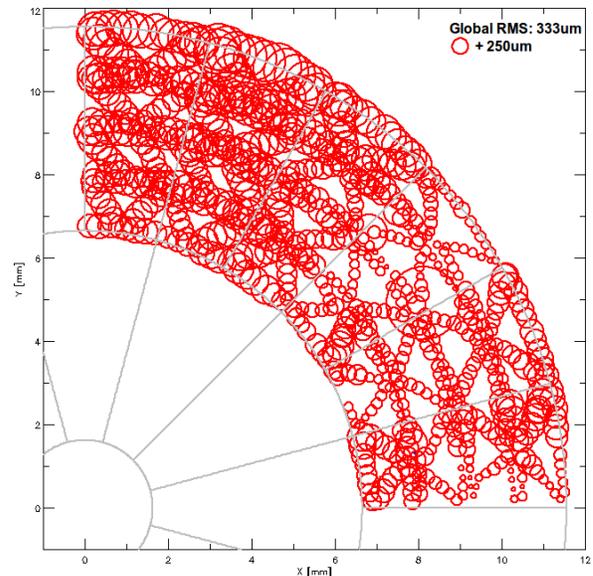
#### 4.5 Tiempos de medición y ajuste

El tiempo de una iteración para un bloque de 6 segmentos era aproximadamente una hora, realizando las tareas de medición, análisis de datos y ajuste de los segmentos en paralelo. Esto implicaba un periodo de 6 horas para cada iteración de los anillos interiores 1 y 2, y hasta 14 horas para completar una iteración de los anillos 1-3. Durante estos periodos largos de tiempo, se registraron movimientos de la superficie primaria por cambios de temperatura, lo cual impidió la habilidad de realizar un ajuste uniforme de la superficie. Como se mencionará posteriormente, los tiempos largos de la adquisición de datos con tracker representan una limitación importante para este método de alineación.

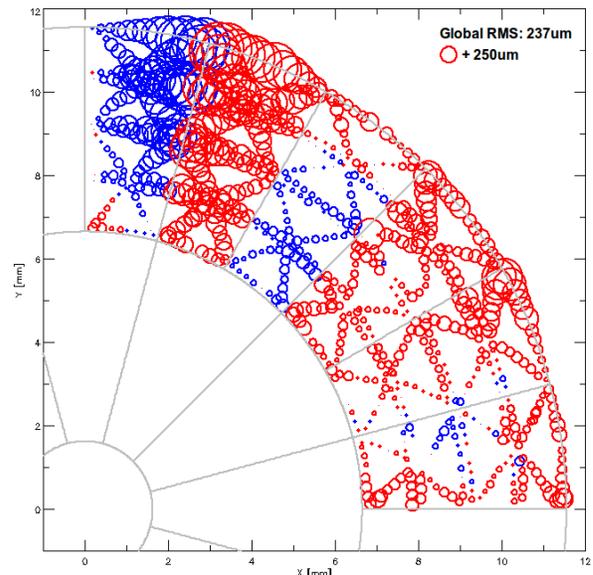
#### 4.6 Ejemplos de mapas de residuos

En la figura 4 se muestran dos mapas de residuos correspondientes a iteraciones consecutivas de un bloque de seis segmentos del anillo 2; durante su proceso de ajuste. La magnitud del residuo para

cada coordenada de medición está representada por el diámetro de un círculo centrado en este punto, donde el color indica el signo del error; rojo para puntos altos, azul para puntos bajos. El mapa 4(a) indica que la superficie medida está por encima de la superficie teórica. Después de una iteración, el mapa 4(b) comienza a indicar un acercamiento de la superficie real a la parábola de referencia.



(a)



(b)

**Figura 4.** Ajuste de 6 segmentos de anillo dos: (a) medición inicial, (b) medición tras realizar un ajuste iterativo.

### 5. RESULTADOS

La prueba de alineación global usando el tracker se llevó a cabo en 16 noches de aproximadamente 10.5 horas de trabajo. La tabla 2 muestra el error  $E_{RMS}$  promedio para cada anillo. La desviación estándar indica la variabilidad en el valor  $E_{RMS}$  para segmentos individuales.

Anillo	$E_{RMS}$ Inicial ( $\mu\text{m}$ )		$E_{RMS}$ final ( $\mu\text{m}$ )		Iteraciones Promedio por segmento
	Media	Desviación estándar	Media	Desviación estándar	
1	626	109.1	88	18.4	9.6
2	898	356.5	89	43.0	8.2
3	579	307.9	155	56.6	3.2

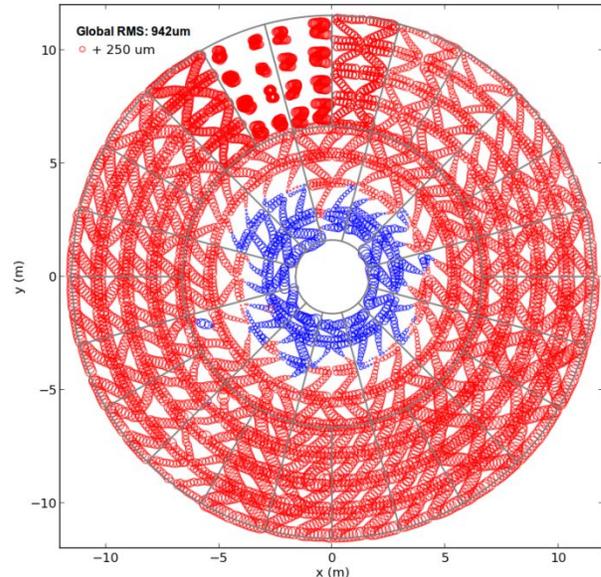
**Tabla 2.** Error RMS inicial y final de la superficie.

En la tabla 2 se puede observar que el error final para anillos 1 y 2 es menor a  $90 \mu\text{m}$ , sin embargo, el error para el anillo 3 es mayor a  $150 \mu\text{m}$ . Las causas principales son: (a) Un alto número de segmentos en anillo 3 con deformaciones a nivel subpanel; no es posible corregir estos defectos por medio de los ajustadores mecánicos. (b) Las pruebas de alineación global con tracker fueron suspendidas de acuerdo a la agenda de actividades programadas para la campaña de observación, pasando la tarea de alineación final, al método de holografía. (c) Las mediciones de los segmentos de anillo 3 están sujetas a mayor incertidumbre, elaborado en la sección 6.

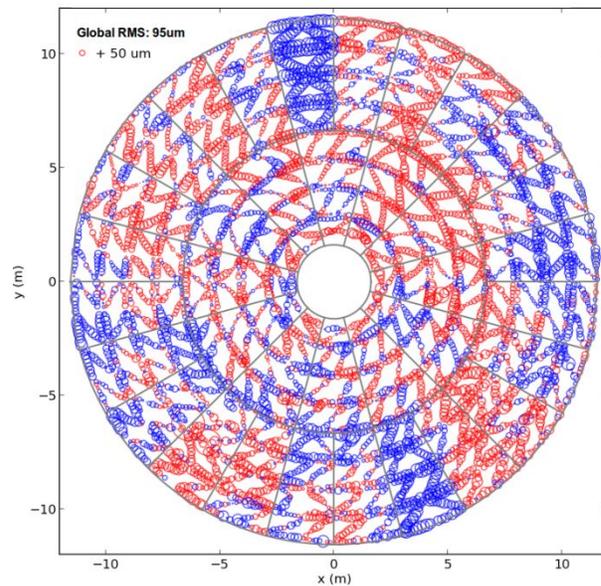
La figura 5 muestra mapas iniciales y finales de residuos para los dos anillos internos del reflector primario. En la figura 5(a) se puede apreciar un error positivo en la superficie, lo cual implica un desajuste de la parábola con una distancia focal demasiado pequeña, es decir, la parábola real se cierra más de lo esperado. El error  $E_{RMS}$  promedio (error global) para ambos anillos era de  $942 \mu\text{m}$ . En esta imagen se puede observar una modificación en el patrón de escaneo aplicada a dos segmentos del anillo 2, posición superior-izquierda, esto con el fin de ahorrar tiempo en la medición.

La figura 5(b) muestra el mapa de residuos en los anillos 1 y 2 después del ajuste final, con un error  $E_{RMS}$  promedio de  $95 \mu\text{m}$ . Note el cambio de escala en la imagen, indicado en la esquina superior-izquierda. El efecto de la deriva térmica es visible en esta imagen, a consecuencia de la medición no secuencial de segmentos durante largos periodos de tiempo. La distorsión de la superficie por efectos

térmicos da la apariencia de discontinuidades entre segmentos vecinos.



(a)



(b)

**Figura 5.** Mapas de residuos para los dos anillos interiores: (a) medición inicial  $E_{RMS} = 942 \mu\text{m}$ , (b) medición final  $E_{RMS} = 95 \mu\text{m}$ . Note el cambio de escala en ambas imágenes.

### 6. INCERTIDUMBRE DE MEDICIÓN

En el proyecto GTM las mediciones con láser tracker son en general llevadas a cabo en un ambiente relativamente estable. Ejemplos incluyen

mediciones en los Laboratorios del INAOE o en el sótano del telescopio. Bajo estas condiciones nuestro análisis de incertidumbre [5] está en función de la repetibilidad de las mediciones (incertidumbre tipo A) y las especificaciones del fabricante para la exactitud del instrumento (incertidumbre tipo B). Nuestra confiabilidad en las mediciones está respaldada por los procesos de calibración, específicamente:

- Rutinas de autocalibración con el software del tracker. Algunas rutinas utilizan una herramienta de referencia calibrada (Invar reference tool). Estas rutinas indican al usuario el estado de calibración.
- Mediciones repetidas de una barra de escala calibrada, con extensión de hasta 3 m.
- Servicio y calibración del tracker por el fabricante, realizado cada 12 - 18 meses.

Fuentes de incertidumbre, alineación global	
Precisión de medición (lab)	Incertidumbre estándar $U = 0.3 \mu\text{m}$
Precisión intermedia	Cuantificado con base en la experiencia
Calibración del tracker	Certificados y rutinas de auto-calibración
Precisión de los targets	Calibración en el INAOE, Incertidumbre media: $13 \mu\text{m}$
Especificación del tracker [3]	Incertidumbre anillo 1: $35 \mu\text{m}$ Incertidumbre anillo 2: $65 \mu\text{m}$ Incertidumbre anillo 3: $100 \mu\text{m}$
Ambiental	Falta cuantificar: • Índice de refracción, • Distorsión térmica de la antena
Análisis	Incertidumbre en la medición de los targets de referencia
Definición del mensurando	Incertidumbre $2 \mu\text{m}$
Ajustadores	Precisión mecánica

**Tabla 3.** Algunas fuentes de incertidumbre en el proceso de alineación con láser tracker.

Nuestras pruebas de alineación global implican una degradación de confiabilidad en las mediciones, debido a fuentes adicionales de incertidumbre aún no cuantificadas. La tabla 3 proporciona un resumen de las fuentes principales de incertidumbre. Un área importante que requiere cuantificación es el efecto del ambiente. La turbulencia atmosférica introduce ruido en las mediciones, mientras la deriva térmica resulta en distorsiones de la superficie durante los

periodos largos de medición. Sería importante cuantificar el efecto del ambiente sobre las mediciones realizados con el tracker, y reducir los tiempos de medición. Otra fuente importante de incertidumbre es una colocación no-óptima de los targets de referencia, ya que su separación es pequeña en comparación con el tamaño del objeto a medir. Sería recomendable aumentar la distancia entre los puntos de referencia.

## 7. CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO

Se realizó una prueba de alineación global del reflector primario de 32.5 m con láser tracker, logrando reducir el error de la superficie  $E_{RMS}$  a 95 micrómetros. Una vez terminada la prueba, se utilizó la técnica de holografía a fin de alcanzar un error  $E_{RMS}$  de  $67 \mu\text{m}$ . Sin embargo ningún método cumplió con el error esperado por el presupuesto de errores. Se espera mejorar el proceso de alineación con tracker con una mejor selección de los puntos de referencia, la reducción de tiempos de medición, y un análisis profundo de incertidumbres ambientales.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la valiosa colaboración de David Smith, Grant Wilson y Gopal Naranayan, por su apoyo con el código de análisis de datos.

## REFERENCIAS

- [1] Una introducción al proyecto LMT se encuentra en <http://www.lmtgtm.org/>
- [2] El presupuesto de errores fue desarrollado por MAN Technologie, documento MAN 21000, y actualizado por F.P. Schloerb, 2014.
- [3] Especificaciones del tracker AT-901B en [http://metrology.leica-geosystems.com/en/Leica-Absolute-Tracker-AT901\\_69047.htm](http://metrology.leica-geosystems.com/en/Leica-Absolute-Tracker-AT901_69047.htm)
- [4] Especificaciones de la estación total TDA5005 en [www.leica-geosystems.com/media/new/product\\_solution/L3\\_TDA5005.pdf](http://www.leica-geosystems.com/media/new/product_solution/L3_TDA5005.pdf)
- [5] W. A. Schmidt, R. J. Lazos Martínez, "Guía para estimar la incertidumbre de la medición" Rev 1, CENAM 2004.

## DISEÑO DE CALIBRADOR PARA JUNTAS HOMOCINÉTICAS

Daniel F. García Meraz, Álvaro Sánchez Rodríguez, Benjamín Arroyo Ramírez  
 Instituto Tecnológico de Celaya  
 Av. Tecnológico esq. A. García Cubas S/N C.P. 38010 A.P. 57 Celaya, Guanajuato.  
 Tel. (461) 6117575 www.itc.mx

**Resumen:** En este trabajo se presenta el desarrollo de un calibrador para la medición de características específicas en las juntas homocinéticas tipo Rzeppa, con el fin de obtener una máquina que pueda actuar con rapidez, confiabilidad y robustez, con el objetivo de mejorar el tiempo de cambio de herramientas al momento de medir los modelos con los que cuenta el sector automotriz, realizando de manera pronta, precisa, segura y a pie de máquina las mediciones, disminuyendo así los tiempos muertos de traslado y medición con los que cuenta la empresa.

### 1. INTRODUCCIÓN

Una flecha de velocidad constante, es una pieza que consta de distintos elementos y tiene como finalidad conectar dos ejes dispuestos longitudinalmente, que a pesar de no ser continuos, permite que la velocidad entre ellos sea igual en todo momento, Este tipo de transmisiones está sometida a movimientos oscilatorios de la suspensión y los movimientos giratorios de la dirección, y por lo tanto debe ser articulada. La junta homocinética es una unión articulada, una especie de rotula compleja que permite estos movimientos sin que por ello las ruedas pierdan tracción ni la transmisión de movimiento se vea afectada.

Existen dos tipos de juntas que conforman una junta flecha de velocidad constante, las juntas homocinéticas del tipo Rzeppa o junta fija y una junta llamada Glaencer-Spicer o también llamada junta deslizante que suelen utilizarse en combinación, esta última se monta en el lado de la caja de cambios y la junta fija en el lado de la rueda, pues trabaja perfectamente bajo condiciones de gran angularidad y torsión.

La Junta fija consta de seis bolas que se alojan entre la pista y la campana que mantienen su disposición mediante el elemento jaula, la campana se acopla al elemento conducido, es decir la rueda, por otro lado la pista se conecta al elemento conductor unido por medio de un eje a la junta

deslizante que sale de la caja de cambios, la disposición angular de la junta hace que sean dos bolas las que transmiten el par mientras que las otras cuatro aseguran el plano bisector (Fig. 1).

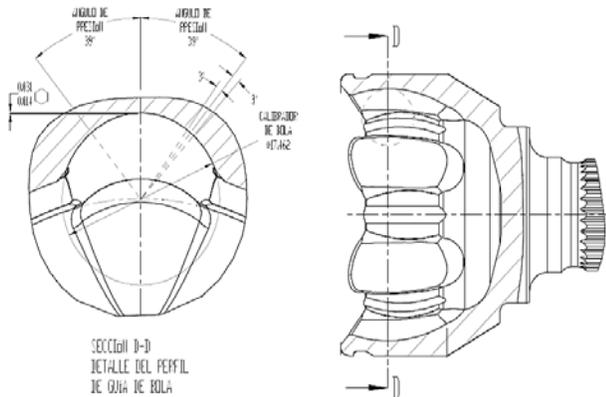


*Figura 1 Configuración de la Junta*

Considerando la particular geometría que presenta este tipo de juntas, es necesario utilizar un instrumento de medición directa de interiores, es decir un palpador, con el que se puede ir escaneando la superficie de la guía con el objetivo de obtener una serie de puntos que posteriormente se enviarán como una serie de datos de las coordenadas a un registro que codificará y procesará los puntos obtenidos en una figura que muestre la geometría que resulta de los procesos de maquinado a los que la campana es sometida, y así mediante la aplicación de una formulación establecida con base en los planes de control del producto, puedan ser analizados para obtener los ángulos de contacto, el claro de vértice y la conformidad con aproximadamente 3 micrómetros de error con respecto a nuestra máquina de coordenadas patrón.

**2. DESARROLLO**

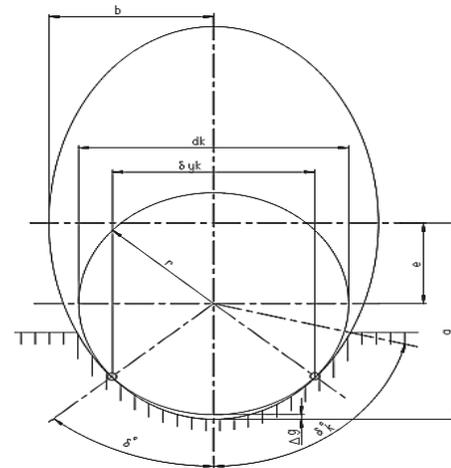
El ángulo de contacto, el claro de vértice y la conformidad de la bola sobre la guía de la junta, son características que presentan las campanas y las pistas en donde se involucra una geometría especial, que define el contacto de las bolas con los elementos antes mencionados, esto con el fin de asegurar el buen funcionamiento y la vida útil de la flecha. El correcto ensamble de la junta es vital, es por ello que las tolerancias suelen ser muy cerradas (3-5µm) para no atraer problemas posteriores como pueden ser la presencia de ruido, vibración y desgaste en diferentes modalidades que pueden comprometer la cinemática de la junta, figura 2.



**Figura 2.** Características a medir y altura en la cual se realiza.

Las variables que rigen la geometría de las características a medir son las siguientes:

- δ = Ángulo de Presión
- = Conformidad = R (Radio de la guía)/r
- Ψ (Radio de la bola funcional)
- r = Radio de la bola funcional
- Δg = Claro de vértice
- a = Elipse mayor de la guía
- b = Elipse menor de la guía
- = Distancia del centro de la elipse al centro de la bola
- e



**Figura 3.** Geometría de la guía en la campana.

A pesar de que la bola funcional permanece constante dependiendo del tipo y modelo de la junta, ésta puede ser calculada de la siguiente manera:

$$r = \sqrt{\frac{b^4}{a^2(\cos \delta)^2 + b^2(\sin \delta)^2}} \tag{1.1}$$

Dados los valores para Ψ, δ, y r, los valores para a, b, e y Δg pueden ser determinados utilizando la siguiente formulación:

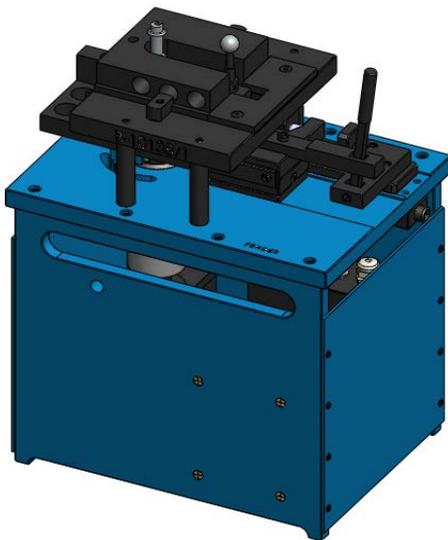
$$a = r \frac{\sqrt{\Psi} (\sin \delta)^2}{1 - \Psi (\cos \delta)^2} \tag{1.2}$$

$$b = r \frac{\sin \delta}{\sqrt{1 - \Psi (\cos \delta)^2}} \tag{1.3}$$

$$\Delta g = r \left\{ \frac{(\sqrt{\Psi} - 1)(1 - \cos \delta)}{1 + \sqrt{\Psi} \cos \delta} \right\} \tag{1.4}$$

$$e = r \left\{ \frac{(\Psi - 1) \cos \delta}{1 - \Psi (\cos \delta)^2} \right\} \tag{1.5}$$

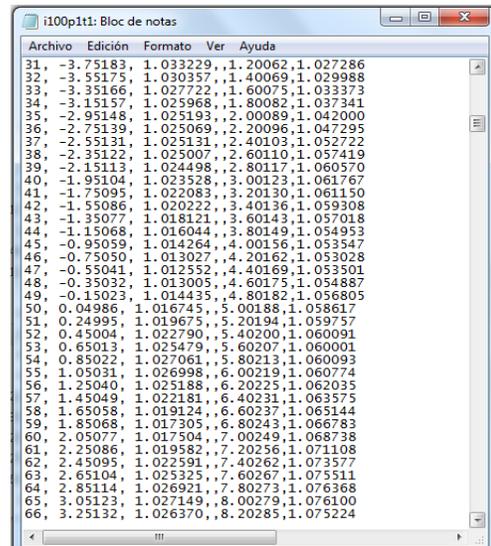
La medición de éstas características afecta directamente a la producción, pues el tiempo de inspección de la campana y pista en la liberación de cambios de modelo y puestas a punto que se llevan a cabo para el control de calidad, suele durar en una máquina de coordenadas convencional alrededor de 13 minutos en realizar el ciclo de inspección de una campana completa, sin embargo una máquina de mayor capacidad de procesamiento puede llegar a tardar 8 minutos aproximadamente, con casi la misma precisión que brinda nuestro calibrador.



**Figura 4.** Calibrador para la medición del ángulo contacto, claro de vértice y conformidad.

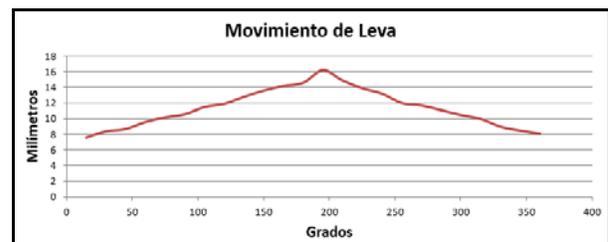
Existen distintas formas de medir el ángulo de contacto pero dada la exactitud requerida en los planes de control del producto, los cuales difieren de modelo a modelo en las campanas y pistas, y aunque el error de medición de una CMM es de 1 micrómetro, los métodos de inspección donde el ser humano interviene de manera directa, suelen ser mucho más imprecisos e inherentemente trae consigo errores en la medición, es por ello que la medición estándar es realizada en una máquina de coordenadas pero debido a que ésta consume mucho tiempo, se desarrolló un calibrador que mide el ángulo de contacto, claro de vértice y conformidad, así como también la parte del software con la comodidad de poder ser utilizado de manera libre como un macro de Excel, pues esta tarea se

venía realizando con un software especializado y que debido a una mala selección, estaba en portugués lo que causo rechazo inmediato al momento de ponerlo a trabajar en la línea.



**Figura 5.** Puntos recolectados por el calibrador.

Para la realización del movimiento de desplazamiento vertical se diseñaron algunos tipos de leva, una radial, una cilíndrica y otra de cuña, todas ellas diseñadas de acuerdo a los puntos de medición que se toman a partir de los planes de control del producto, evaluando el ambiente en donde se expone la máquina se determina que la mejor opción para éste caso sería utilizar la leva cilíndrica debido a que ocupa menos espacio y los rodamientos no quedan expuestos al polvo del ambiente, lo que puede posteriormente dificultar su movimiento.



**Figura 6.** Movimiento de la leva, Ángulo vs Desplazamiento.

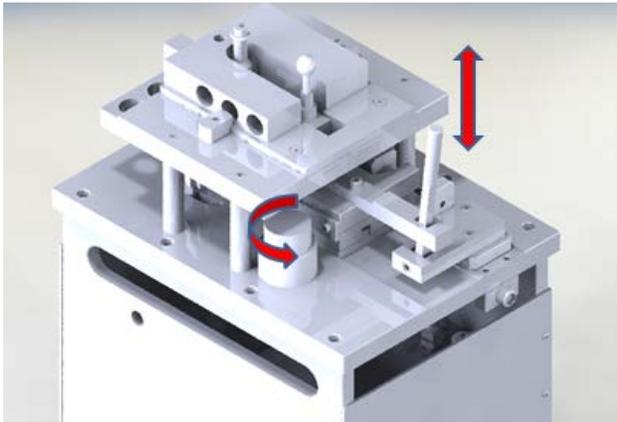


Figura 7. Optimización del calibrador.

**INTERFAZ**

Los softwares comerciales aparte de ser complicados, caros e inflexibles, necesitan de mucho mantenimiento para su buen funcionamiento, es por ello que se ha optado por el manejo de un software más común como Excel, el cual se encuentra en la mayoría de las computadoras con las que cuentan las empresas, de esta manera podemos asegurar que vamos a ser capaces de acceder de manera más fácil desde la mayoría de las computadoras y de esta manera homogenizar la interfaz de medición. La gran ventaja de Excel es que resulta muy flexible para este tipo de aplicaciones por la gran cantidad de datos que puede manejar y las herramientas que tiene para la presentación de resultados.

-73085	-10.0015	-15244	0.000	-10.001	-152	10.12	81.33	10.00	152
-73844	-9.9825	-15307	-10.00	-9.982	-153	10.10	81.28	9.98	153
-80564	-9.9634	-15368	0.00	-9.963	-154	10.08	81.23	9.96	154
-81304	-9.9446	-15434		-9.945	-154	10.06	81.18	9.94	154
-82055	-9.9256	-15496		-9.926	-155	10.05	81.13	9.93	155
-82796	-9.9067	-15561		-9.907	-156	10.03	81.07	9.91	156
-83513						10.01	81.02		
-84272	0.0000					9.99	80.97		
-85000	-2.0000					9.97	80.92		
-85743	-4.0000					9.96	80.86		
-86452	-6.0000					9.94	80.81		
-87208	-8.0000					9.92	80.76		
-87938	-10.0000					9.90	80.71		
-88664	-3.7546	-16057		-3.755	-161	9.89	80.65	9.75	161
-89363	-3.7395	-16118		-3.736	-161	9.87	80.60	9.74	161
-90106	-3.7245	-16180		-3.717	-162	9.85	80.55	9.72	162
-90823	-3.6976	-16243		-3.696	-162	9.83	80.49	9.70	162
-91570	-3.6785	-16303		-3.678	-163	9.81	80.44	9.68	163
-92263	-3.6594	-16363		-3.659	-164	9.80	80.39	9.66	164
-93011	-3.6404	-16427		-3.640	-164	9.78	80.33	9.64	164
-93728	-3.6214	-16487		-3.621	-165	9.76	80.28	9.62	165
-94454	-3.6023	-16546		-3.602	-165	9.74	80.22	9.60	165
-95173	-3.5833	-16610		-3.583	-166	9.73	80.17	9.58	166
-95910	-3.5643	-16670		-3.564	-167	9.71	80.11	9.56	167
-96628	-3.5452	-16731		-3.545	-167	9.69	80.06	9.55	167
-97345	-3.5262	-16792		-3.526	-168	9.67	80.00	9.53	168
-98062	-3.5071	-16853		-3.507	-168	9.66	79.95	9.51	168
-98771	-3.4880	-16912		-3.488	-169	9.64	79.89	9.49	169
-99492	-3.4690	-16974		-3.469	-170	9.62	79.84	9.47	170
-100213	-3.4500	-17036		-3.450	-170	9.60	79.78	9.45	170
-100931	-3.4309	-17096		-3.431	-171	9.58	79.72	9.43	171
-101631	-3.4118	-17154		-3.412	-172	9.57	79.67	9.41	172

Figura 8. Puntos coordenados del escaneo de la guía.

**3. RESULTADOS**

Como resultados tenemos el diseño integral de un calibrador capaz de cumplir con los requerimientos necesarios en la industria del sector automotriz obteniendo así productos que cumplen con los estándares de calidad en cuanto a dimensiones se refieren.

**3.1. Resultados A**

Como primer resultado podemos remarcar el diseño mecánico con el que se trabajó en el calibrador, de manera que todas las partes pudieran trabajar en conjunto tratando de ser lo menos invasivo, lo más exacto y lo más flexible, pues en todo momento se pensó en dejar inalterables las condiciones dimensionales de los elementos a medir y en que el calibrador no se limitara a medir un solo modelo, tratando de obtener siempre el resultado más real, todo esto gracias a la disposición y al diseño que se manejó.

**3.2. Resultados B**

Otro resultado que se desprende del proyecto es el uso de un macro de Excel que nos facilitó las cosas gracias a su flexibilidad, a sus herramientas gráficas para la presentación de resultados y a su fácil acceso.

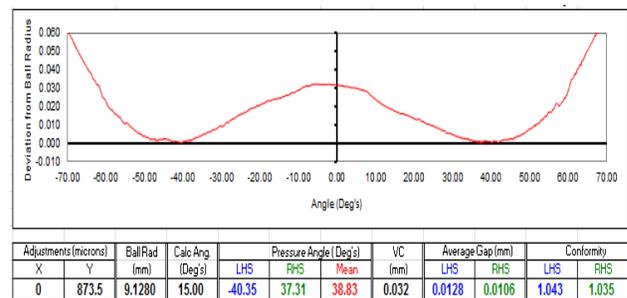


Figura 9. Presentación de resultados en Excel.

#### **4. DISCUSIÓN**

Como principales ventajas podemos encontrar la flexibilidad que se maneja con Excel, la apertura para la medición que obtuvimos con el diseño mecánico de distintos elementos y la homogenización de un macro que puede ser capaz de adaptarse a máquinas que realizan escaneo coordinado. Como desventajas podemos mencionar el uso de un material que no era el mejor pero si el más costeable para la empresa, debido a que se cuenta con estudios que estiman la vida útil de los palpadores, los materiales específicos utilizados para la fabricación de calibradores resultaron más atractivos, además este calibrador sólo será utilizado por un periodo corto de tiempo pues se lleva a cabo un proyecto que pretende estandarizar los sistemas y máquinas de medición.

#### **5. CONCLUSIONES**

Como conclusión podemos afirmar que se realizó un buen trabajo dadas las limitaciones con las que el proyecto cuenta y que se cumplieron con las expectativas de realizar un diseño óptimo de una máquina creada para la medición de elementos que componen la junta homocinética de manera que fuera capaz de poder brindar datos acerca el ángulo de contacto, el claro de vértice y la conformidad en campanas y pistas AC y UF de la junta fija que compone una junta homocinética.

#### **AGRADECIMIENTOS**

Agradecer al Instituto Tecnológico de Celaya y a mis asesores por permitirme desarrollar mis residencias y finalizar satisfactoriamente este proyecto.

#### **REFERENCIAS**

- [1] Budynas-Nisbett, Diseño en ingeniería mecánica de Shigley, 8va Ed., Cap. 7, pag. 347-388, 2008.
- [2] Jasbir S. Arora, Introduction to optimum design, 2da Ed., Cap. 2 y 3 pag. 15-72, 2004.
- [3] Nigel Cross, Engineering designs methods, 4ta Ed. 2005.

# COORDINATE METROLOGY FOR THE LARGE MILLIMETER TELESCOPE

D. M. Gale

Aspheric Surfaces Laboratory, Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica (INAOE)  
 Luis Enrique Erro No.1, Santa Maria Tonantzintla, San Andres Cholula, Puebla 72840 México  
 +52 (01) 222 266 3100 x5307 dgale@inaoep.mx

**Abstract:** INAOE's activities in coordinate metrology began around 1995, during the initial years of the Large Millimeter Telescope (LMT) project, known in México as the Gran Telescopio Milimétrico Alfonso Serrano. A critical metrology task is the setting and alignment of the antenna reflector surfaces, where surface form errors must be below 100 micrometers. Early metrology was conducted with a dedicated coordinate measuring machine at the INAOE campus, however this has been superseded by laser trackers and photogrammetry. We present an overview of coordinate metrology activities at INAOE and discuss possible avenues for future work and collaboration, particularly with the Centro Nacional de Metrología (CENAM) in Queretaro.

## 1. INTRODUCTION

Reflector surfaces for the LMT [1] have dimensions on the scale of meters, and surface accuracy requirements of between 10 μm and 30 μm as defined by the project error budget [2] (a summary of the error budget is presented in section 8). When the project began almost 20 years ago, portable coordinate metrology was in its infancy, and a coordinate measuring machine (CMM) was built to address the metrology requirement. The INAOE CMM was used during initial primary reflector assembly and installation to measure and align the surface segments of the inner 32.5 m collecting area, prior to transportation to the antenna site.

The project acquired its first laser tracker in 2006, for measurement of installed surface segments at site. A tracker survey in 2011 led to a refurbishment program for the 32.5 m primary. Throughout the process, which was carried out entirely at site, laser trackers were employed as the measurement instrument of choice. Today laser trackers are used by the project for measurements of all antenna reflector surfaces, and for specific coordinate mapping tasks, such as the verification of optical and mechanical axes within the telescope. More recently the project has begun to evaluate photogrammetry as a complimentary coordinate metrology technique, using equipment originally purchased in 2010 but thus-far little used. Our eventual goal is to employ photogrammetry for global verification of the full 50 m primary reflector.

Table 1 presents a summary of the coordinate metrology equipment available to the LMT project. The second column indicates the data acquisition and analysis software used with each system.

<i>Equipment and year of availability</i>	<i>Associated data processing software</i>
INAOE CMM with linear probe (2003)	In-house (INAOE)
Laser tracker Faro Xi (2006)	CAM2 Measure X (FARO)
Laser tracker Leica AT 901-B (2010)	PC-DMIS (Hexagon Metrology)
Photogrammetry camera Geodetic INCA3 (2010)	V-Stars (Geodetic Systems)
Laser tracker Leica AT 901-B (2012)	PC-DMIS (Hexagon Metrology)
Multi-instrument analysis software (2013)	PolyWorks/Inspector (InnovMetric)

**Table 1.** Coordinate metrology equipment and software at INAOE, acquired by the LMT project.

## 2. DEFINITION OF THE MEASURAND

Image quality in the LMT is critically determined by how closely the shape of the reflector surfaces matches the theoretical or design shape. For LMT reflector metrology, the measurand is the surface RMS (root mean square) error, denoted by  $E_{RMS}$  :

$$E_{RMS} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\hat{z}_i - z_i)^2}{n}} \quad (1)$$

where  $z$  represents the component of a measured surface coordinate in the direction of optical propagation and  $\hat{z}$  is the corresponding component of the theoretical or design surface.  $E_{RMS}$  is calculated by computing the residual  $(\hat{z}_i - z_i)$  at each data point, after appropriate fitting of measured and theoretical point clouds.

### 3. MEASUREMENT OF PRIMARY SURFACE SEGMENTS WITH THE INAOE CMM

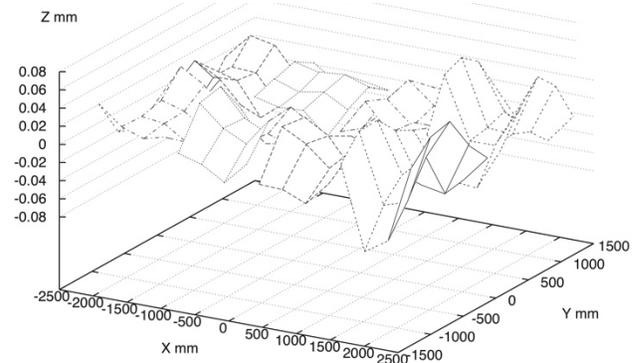
Whilst lacking the multi-dimensional capabilities of a true 3D coordinate measuring machine, the INAOE CMM is capable of making high precision maps of large continuous surfaces using a linear touch-probe. Between 2006 and 2008 the CMM was used to adjust all 84 segments of the current 32.5 m primary reflector following assembly at INAOE. Figure 1 shows a surface segment being measured.



**Figure 1.** Measurement of an LMT primary reflector surface segment using the INAOE CMM.

The CMM operates within an industrial space having air temperature control to  $\pm 2$  °C or better. During the commissioning phase CENAM provided assistance with the calibration of key machine components. More recently annual calibration has been carried out by external service contract, and is based on calibrating the machine head position within the measurement volume using a linear interferometer. The machine probe rate is relatively slow (100 mm/s head velocity), so surface maps have somewhat low resolution. Typical maps use a 6x16 data array, or 12 data points for each primary reflector subpanel (each segment is composed of 8 subpanels). The resulting surface map is used to adjust subpanel tip/tilt, piston, and residual

deformation. The process is iterated to achieve around  $25 \mu\text{m}$   $E_{RMS}$  surface error. Figure 2 shows a typical surface map for a segment.



**Figure 2.** Segment surface map from INAOE CMM data.  $E_{RMS} = 24 \mu\text{m}$ , or  $135 \mu\text{m}$  p-v.

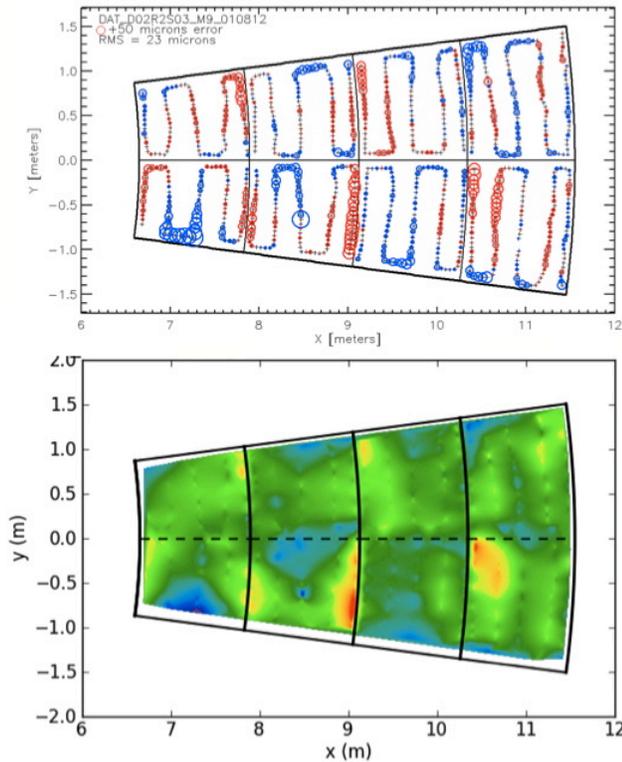
As with any large coordinate measuring instrument, volumetric calibration of the INAOE CMM presents serious challenges. Single-plane calibration within the work area has been carried out using stationary lasers and also using an oil film; both methods showed some success but are time-consuming. Future calibration of the machine could benefit from commercial scanning laser systems or the use of large calibration objects.

### 4. LASER TRACKER MEASUREMENTS

A Faro Xi tracker was purchased in 2006 and used at the telescope for periodic measurement and re-alignment of segments in situ. Due to software limitations, data was collected from discrete target positions, similar to CMM data collection. This limitation was resolved in 2013 with the purchase of third party data acquisition and analysis software.

A second laser tracker was purchased by the project in 2010, to handle the growing metrology workload at site. The Leica AT 901-B tracker and PC-DMIS software allowed the collection of data whilst the target is moving over the surface to be measured. This facilitates the collection of a larger data point cloud with shorter timescales. A typical surface scan of a reflector segment [3] consists of around 900 data points taken by moving the target in an "S" pattern, with data taken automatically at 50 mm intervals. The process takes around 15 minutes. Figure 3 shows two visualizations of surface error generated from such data sets. The circle plot allows

quick interpretation of local surface deviations from the theoretical shape, to aid the iterative adjustment process. The rendered plot provides a more natural representation of the surface form.

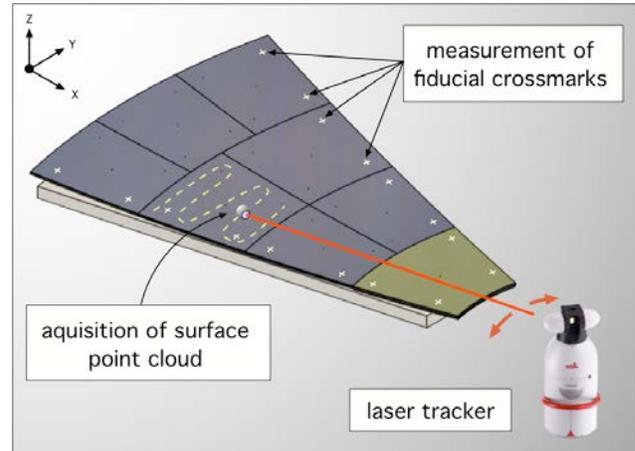


**Figure 3.** Surface error maps from laser tracker data.  $E_{RMS} = 23 \mu\text{m}$ . Top: circle plot showing tracker target path. Bottom: rendered plot.

Metrology procedure was reviewed in 2011 when it was found that the data-fitting algorithms gave rise to excessive lateral displacement errors during the fit. The problem was resolved by including fiducial data with each tracker measurement, as illustrated in figure 4. Crossmarks scribed at each subpanel corner are used as the fiducial points [3]. The crossmark position can be measured with sub-mm accuracy using the manual sphere-fit method or a surface reflector accessory.

It can be seen from figure 4 that our measurement geometry results in a grazing angle for the tracker beam. We require highest measurement precision in the normal direction to the surface (Z in the figure), however the major tracker errors are associated with head rotation during lateral tracking (Y and Z directions), hence our set-up may not be the most appropriate. We are investigating relocation of the tracker head to provide a tracking beam nominally

perpendicular to the surface. It is not yet clear if alignment of the tracker interferometer to the surface normal will improve measurement precision.



**Figure 4.** Surface segment measurement geometry.

Laser trackers are used both at INAOE and on site, where final segment alignment is carried out. The antenna basement provides an acceptable working environment, with stable temperatures around 5 °C and a measurement area free from vibration or heat sources. Trackers are also routinely located outdoors at the primary reflector apex, where *in situ* surface measurements are taken (figure 5). This allows segment revision following the complicated installation process, and is also used for periodic surveys following each observing season. Apex measurements have been used for global alignment of the primary surface, fitting segments to a common parabola [4]. Tracker-assisted alignment of the primary has achieved a surface error of 100  $\mu\text{m}$ . We hope to improve this using better fiducial geometry.



**Figure 5.** Nocturnal measurement *in situ*.

Metrology at the antenna site requires that the trackers operate under severe environmental conditions. Site altitude is 4600 m and temperatures drop below 0 °C at night, hence the trackers are employed outside of the recommended operating specifications [5]. As a result, we experience frequent tracker downtime, although in general any functional errors are cleared after a system reset. A second AT 901-B tracker was acquired in 2012 to provide greater measurement flexibility and to help minimize metrology downtime at site.

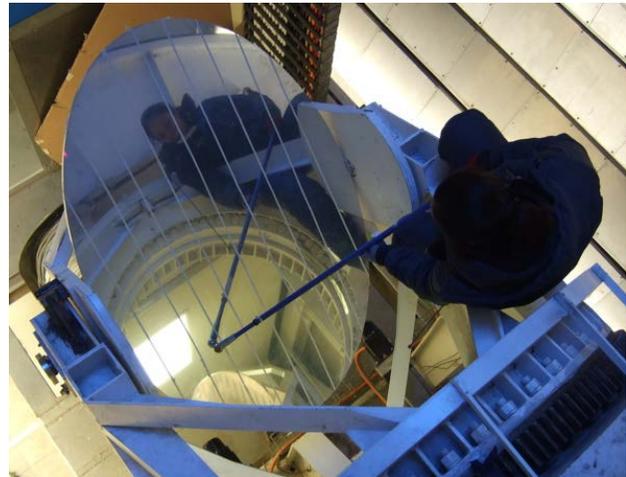
**5. SECONDARY AND TERTIARY OPTICS**

Our laser trackers are also used for measurements of other telescope optics. The secondary reflector is a 2.5 m diameter hyperbola, of which the central 1.7 m is currently being used with the 32.5 m primary. We have found that fiducial measurements are not necessary for this object, since the high curvature restrains the fit. Trackers were used for monitoring the change in surface form during a program of iterative grinding in 2012, and more recently for routine checks of the surface shape [6]. Figure 6 shows a measurement inside the antenna basement, with the mirror mounted horizontally.



**Figure 6.** Secondary mirror with Leica tracker inside the antenna basement.

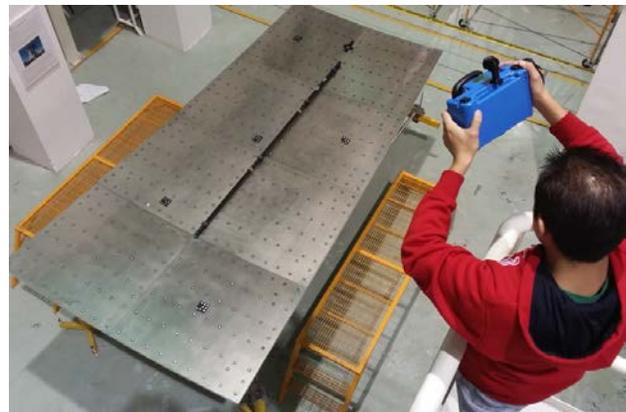
The tertiary mirror is a flat surface with elliptical form measuring 1.6 m by 1.1 m. In this case we use a coarse grid of discrete measurement points to determine the surface error. Figure 7 shows a measurement in progress. The surface form of the tertiary mirror is optimized by adjustment of its five mirror support points; an iterative adjustment is carried out using maps generated from tracker data.



**Figure 7.** Measuring discrete points across the surface of the tertiary mirror.

**6. PHOTOGRAMMETRY MEASUREMENTS**

Photogrammetry was briefly explored in 2010 as an alternative to tracker measurements for primary segments *in situ*. We have recently begun to re-evaluate the technique, to provide a cross-check for tracker measurements, and also for fast, non-contact metrology of the primary surface. On reflectors measuring 2 m x 5 m our photogrammetry and tracker results show agreement to within 1 to 3 micrometers of mean surface error. Figure 8 shows a primary segment being measured with our Inca-3 camera. Attempts to measure a large object such as the primary reflector are complicated by factors such as target exposure, use of adequate scale bars and references (coded targets), and environment. For example, condensation at the surface reduces target visibility and can occur frequently at the site.



**Figure 8.** Photogrammetry measurement of a primary segment. Note target grid and scale bar.

### 7. EQUIPMENT CALIBRATION AND MEASUREMENT UNCERTAINTY

Laser tracker software incorporates routines that allow the user to verify equipment calibration. These checks are carried out periodically in the measurement environment using a small invar reference tool. No adjustments are possible, but the user is alerted to any significant equipment drift. Our trackers are returned to the manufacturer approximately every 18 months for servicing and recalibration. Photogrammetry software also incorporates self-calibration, carried out as part of each measurement, although the details are not known. As photogrammetry is inherently dimensionless, all measurements incorporate scale bars within the image field. The project has linear scale bar kits for both laser tracker and photogrammetry systems, with a maximum extension of 3 m.

Whilst we have confidence in our calculations of the measurand, much work remains to be done on the identification and quantification of measurement uncertainties. Table 2 provides an incomplete listing of sources of uncertainty and numerical values (calculated or estimated) where available. The first three rows of table 2 are Type-A uncertainties and are evaluated from repeat measurements using statistical methods [7]. Uncertainty due to environment may also be evaluated statistically. Rows 4-6 are Type-B uncertainties.

Sources of measurement uncertainty	
Measurement precision	Standard uncertainty U: U tracker = 0.3 μm U photogrammetry = 0.4 μm
Intermediate precision	Similar to above (based on experience)
Reproducibility	Similar to above (based on experience)
Instrument calibration	From calibration certificates or instrument self-tests.
Target precision (laser tracker)	In-house calibration. Mean uncertainty: 13 μm
Instrument specifications	For mean tracker work volume of 2.5 m x 5 m x 10 m: uncertainty = 35 μm. For mean photogrammetry working distance of 5 m: uncertainty = 30 μm.
Environment	Highly variable. Needs to be quantified.

**Table 2.** Partial listing of measurement uncertainty.

### 8. KEY METROLOGY RESULTS

A total of 67 primary surface segments, constituting the inner three concentric rings of the 32.5 m primary reflector, were re-aligned using laser trackers during 2012/13. Table 3 shows the mean results for each ring. The installation process leads to a loss of surface accuracy of the order of 10 μm (linear  $E_{RMS}$ ). Uncertainty values have been omitted from the table since a complete quantitative analysis of uncertainty has not yet been carried out.

Primary Surface segment alignment 2012/13 surface error $E_{RMS}$ in micrometers			
	max	min	mean
RING 1 (2012)			
12 segments			
Alignment off antenna	37.0	30.0	33.0
After installation	54.8	39.8	47.9
RING 2 (2012)			
24 segments			
Alignment off antenna	36.0	23.0	29.0
After installation	50.3	34.8	40.7
RING 3 (in progress)			
31 segments			
Alignment off antenna	37.0	24.0	28.6
After installation	data not available		

**Table 3.** Surface error summary for primary reflector segments overhauled in 2012/13.

Table 4 compares the LMT reflector surface error budget with measured results achieved in 2012/13. Although surface errors are of similar magnitudes for the primary reflector, it should be noted that the achieved results are for a single elevation, and do not include thermal or gravity errors. Note also that the budget specifications for secondary and tertiary mirrors are now considered to be overly high by a factor of 2. The effective RMS error takes account of the tapered radiation profile for the telescope.

### 9. DISCUSSION AND FURTHER WORK

Our use of laser trackers and photogrammetry follows a common trend over recent years for large antenna metrology [8]. We expect the surface accuracy of the LMT optics to increase during the antenna lifetime, as a result of improvements to mechanical and surface components, and better metrology. Further work is required on comparative tracker and photogrammetry measurements, and we are also interested in benchmarking against Total Station data, since the LMT project makes use of this instrument for site topography and preliminary primary surface alignment.

	<b>Surface error budget (v.2012)</b> Full elevation range with active surface	<b>Achieved surface error</b> Single elevation, inactive 32.5 m primary reflector
Primary surface segment	<b>42 µm</b> manufacture, align, gravity, thermal & wind	<b>44.3 µm</b> Mean R1, R2. manufacture, align
Primary surface global	<b>49 µm</b> inc. holography error of 25 µm	<b>51.7 µm</b> effective RMS, 61° elevation
Secondary mirror	<b>12 µm</b> manufacture, full diameter	<b>36 µm</b> manufacture, Ø 1.7 m
Tertiary mirror	<b>10 µm</b> manufacture, full diameter	<b>18 µm</b> manufacture, Ø 0.8 m
Total	<b>57 µm - 94 µm</b> climate dependent	<b>67 µm</b> effective RMS error

**Table 4.** Design error budget for LMT reflector surfaces and results achieved in 2013.

Equipment calibration is an important issue. Our trackers receive periodic servicing and calibration from the manufacturer, but we have many accessories such as targets and nests that are calibrated in-house. Metrology verification could perhaps benefit from the acquisition of large calibrated reference artifacts.

Training for metrology staff is considered a high priority. Recent courses have included Technical English and Polyworks software. It is hoped to include CENAM courses in the near future. We are keen to re-establish closer ties with CENAM, not only to assist with calibration and training, but also for collaborative metrology research.

The bulk of our activities have centered on the measurement of surfaces of revolution using in-house data fitting software. We are keen to gain experience with industrial metrology tasks, typically involving the use of commercial software to measure fabricated parts, assist with large structure alignment, etc. This is seen as an opportunity for INAOE to provide services to the industrial sector, taking advantage of the Institute's strong investment in equipment and human resources.

## 10. CONCLUSIONS

Coordinate metrology within the LMT project is centred around reflector surface measurement and we have become competent at this task, however further work is required to formalize our metrology technique. We are keen to move into industrial metrology to expand our skill base, and to form closer ties with CENAM in the areas of training, calibration and joint metrology research.

## ACKNOWLEDGEMENTS

The author wishes to express his gratitude to the Metrology Team at the INAOE Aspheric Surfaces Laboratory who have developed LMT coordinate metrology since 2004; Lizeth Cabrera Cuevas, David Castro Santos, Emilio Hernández Ríos, Josefina Lázaro Hernández, Andrea León Huerta, Maribel Lucero Álvarez, and Carlos Tzile Torres. The Large Millimeter Telescope Alfonso Serrano (LMT/GTM) is financed in México by CONACyT.

## REFERENCES

- [1] A comprehensive introduction to the LMT can be found at <http://www.lmtgm.org/>
- [2] Error budget developed by MAN Technologie, internal project document MAN 21000, updated by F.P. Schloerb, 2014.
- [3] M. Lucero Álvarez, C. Tzile Torres, E. Hernández Ríos et al, "Metrology and surface adjustment of primary reflector panels on the LMT," in Proc. of SPIE, vol. 9151, paper 142, 2014.
- [4] A. Leon-Huerta, M. Lucero Álvarez, E. Hernández Ríos et al, "Experiences with global laser tracker alignment of the 32.5-m LMT primary surface" in Proc. of SPIE, vol. 9151, paper 140, 2014.
- [5] AT-901B specifications can be downloaded at [http://metrology.leica-geosystems.com/en/Leica-Absolute-Tracker-AT901\\_69047.htm](http://metrology.leica-geosystems.com/en/Leica-Absolute-Tracker-AT901_69047.htm)
- [6] D. Castro Santos, L. Cabrera Cuevas, E. Hernández Ríos et al, "Metrology and surface figuring of the LMT secondary mirror" in Proc. of SPIE, vol. 9151, paper 141, 2014.
- [7] International vocabulary of metrology (VIM) 3rd edition, section 2, JCGM 200, 2012.
- [8] W. T. Estler, K. L. Edmundson, G. N. Peggs et al, "Large scale metrology - an update" in CIRP Annals, vol. 51, pp 587-609, 2002.

## AUTOCONSISTENCIA, TRAZABILIDAD E INCERTIDUMBRE DEL ERROR DE COLIMACIÓN DE LA RETÍCULA DE UN TEODOLITO

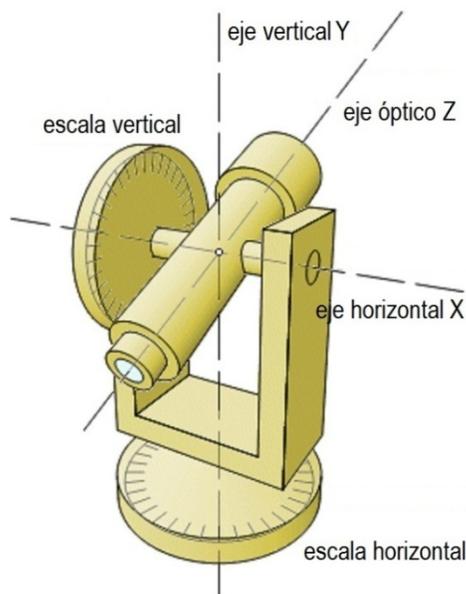
Mario Dagoberto Díaz Orgaz <sup>(1)</sup>, Carlos Antonio Rivera Orozco <sup>(2)</sup>, María del Rosario Rodríguez Báez <sup>(2)</sup>  
<sup>(1)</sup> Centro de Ingeniería y Desarrollo Industrial. Av. Playa Pie de la Cuesta No. 702. Desarrollo San Pablo, Querétaro Qro. Tel 442- 211 9800 [mdiaz@cidesi.mx](mailto:mdiaz@cidesi.mx)  
<sup>(2)</sup> Bufete de ingenieros industriales. Calle Francisco Pimentel No. 4104 B. Col. Las Granjas, Chihuahua, Chih. tel. 614- 419 3700 [carlos@bii.mx](mailto:carlos@bii.mx); [rosario@bii.mx](mailto:rosario@bii.mx)

**Resumen:** Este trabajo propone que, bajo la norma 17123-3, el error de colimación de la retícula del teodolito es *producto de una calibración del error en cero* realizada bajo un procedimiento de medida primario con trazabilidad a ángulo plano, cuya incertidumbre tipo A se calcula con la información disponible.

### 1. INTRODUCCIÓN

Los teodolitos son sistemas de medida integrados con subsistemas ópticos y mecánicos, los más modernos con subsistemas electrónicos. Su principio de medida es la medición de ángulos en dos planos perpendiculares por medio de escalas circulares, esto permite tomar lecturas de los puntos en el espacio con respecto al origen que se forma con la convergencia de los ejes  $X$ ,  $Y$  y  $Z$ .

El eje  $X$  corresponde al eje vertical que se proyecta desde el centro del círculo horizontal, el eje  $Y$  corresponde al eje horizontal que se proyecta desde el centro del círculo vertical, el eje  $Z$  corresponde al eje perpendicular a  $X$  y  $Y$  que se proyecta con el telescopio del teodolito. La **figura 1** [1] presenta este arreglo.



**Fig. 1** Arreglo de los ejes  $X$ ,  $Y$  y  $Z$  en el teodolito

Las propiedades metroológicas de los subsistemas pueden ser calibradas por métodos apropiados, por ejemplo la óptica del telescopio, desviaciones en diferentes puntos de las escalas horizontal y vertical, la perpendicularidad de los ejes.

Por su parte, la industria mantiene un enfoque integrado para la confirmación metroológica del teodolito al evaluarlo por medio de pruebas de repetibilidad descritas en la norma ISO 17123 parte 3.

Los autores de la referencia [2] demostraron que las pruebas bajo la norma 17123 parte 3 permite conocer el error de colimación de la retícula en los ejes vertical y horizontal.

Este trabajo propone que bajo la norma 17123-3 el error de colimación de la retícula del teodolito es producto de una calibración del error en cero realizada bajo un procedimiento de medida primario con trazabilidad al ángulo plano, cuya incertidumbre tipo A se calcula con la información disponible.

### 2. CALIBRACIÓN DEL ERROR EN CERO

La retícula es un dispositivo transparente y plano acoplado en el telescopio del teodolito. En el centro se forma una cruz con los ejes  $X$  y  $Y$ , conocida como cruz filar, el eje  $Z$  cruza por el origen y es perpendicular al plano  $X$ ,  $Y$ .

La función de la retícula es fijar la cruz filar en el punto de interés que se desea medir. Los desplazamientos necesarios para visar el punto de interés y fijar la cruz filar son registrados en las escalas vertical y horizontal del teodolito, con esto se obtienen los valores medidos en las escalas horizontal y vertical.

Lo anterior ilustra la interacción de tres elementos de medida del teodolito: la retícula, la escala horizontal y la escala vertical.

La retícula no aporta valores escalares directos, pero sus desviaciones se manifiestan en las lecturas de los ejes horizontal y vertical, como lo demuestra la referencia [2].

Las desviaciones de la retícula corresponden al concepto error en cero del Vocabulario internacional de Metrología: “error en un punto de control cuando el valor medido especificado es igual a cero” [3], en este caso el valor medido es un punto en el espacio.

**2.1. Autoconsistencia**

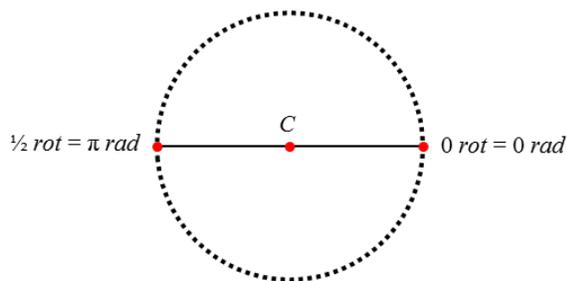
El círculo es un objeto matemático que se produce al rotar un punto con respecto a un centro fijo hasta el momento que el punto regresa a la posición original, lo anterior tiene los valores conocidos que se muestran en la identidad (1) para diferentes sistemas de unidades.

$$rot = 2 \pi \text{ rad} = 360^\circ = 400 \text{ gon} \quad (1)$$

Donde:

rot representa una rotación completa del punto observado.

El diámetro de un círculo se obtiene al trazar una línea recta que pasa los puntos que corresponden al origen, el centro y media rotación, como se muestra en la **figura 2a**.



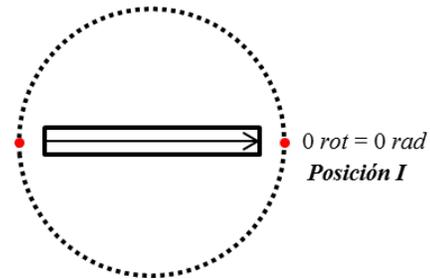
**Fig. 2a** Trazo del diámetro en un círculo

El diseño del teodolito hace pasar el eje X sobre el diámetro del disco horizontal, de la misma forma ocurre con el eje Y y el disco vertical.

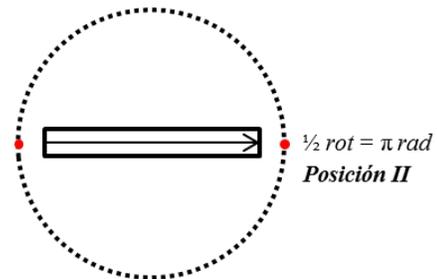
Un teodolito tiene dos posiciones de trabajo que corresponden a los extremos del eje Z, estas se marcan con los símbolos I y II.

Para ilustrar lo anterior, considere que la **figura 2a** representa el disco horizontal de la **figura 1**, y que el telescopio del teodolito se alinea con el diámetro de la **figura 2a**.

Si el objetivo se apunta hacia el origen, en primera posición, se obtiene una lectura  $L_I = 0 \text{ rad} = 0^\circ$ . Ahora, suponga que gira el disco  $180^\circ$  y el telescopio  $180^\circ$  sobre el eje X, con estos movimientos se traslada el objetivo a la segunda posición y se obtiene la lectura  $L_{II} = \pi \text{ rad} = 180^\circ$ ; esto se ilustra en **la figuras 2b y 2c**.



**Fig. 2b** Lectura en primera posición



**Fig. 2c** Lectura en segunda posición

Lo anterior ilustra que por cada medición realizada en la posición I le corresponde una medición complementaria en la posición II. La relación entre las mediciones se conoce por las propiedades geométricas del círculo, en el ejemplo mencionado los ángulos complementarios guardan la relación que se describe en la identidad (2).

$$L_I = L_{II} - \pi \text{ rad} \quad (2)$$

En el disco vertical ocurre de la misma forma.

Las características metrológicas de las escalas circulares, pueden ser evaluadas por medio de ángulos complementarios, de tal forma que las diferencias observadas en la identidad (2) son atribuibles a desviaciones en el sistema de medida, es decir, el teodolito. Las pruebas que indica la

norma ISO 17123 parte 3 están basadas en este principio de autoconsistencia.

### 2.2. Procedimiento de medida primario

Un procedimiento de medida primario es el **procedimiento de medida de referencia utilizado para obtener un resultado de medida, independientemente de cualquier patrón de medida de una magnitud de la misma naturaleza** [4].

Considerando (1) que la norma ISO 17123 parte 3 describe el procedimiento para evaluar los errores observados en las escalas circulares por medio de ángulos complementarios obtenidos en puntos arbitrarios distribuidos en un trazo circular imaginario y (2) que el resultado de medida deseado es un error cero para cada punto; es razonable suponer que el procedimiento de la norma es compatible con el concepto propuesto por el Vocabulario Internacional de Metrología.

### 2.3. Trazabilidad

Considerando que el teodolito está diseñado para proyectar ángulos por medio de dos círculos planos, la trazabilidad de las mediciones obtenidas se logra hacia la magnitud del ángulo plano.

Es importante señalar que la autoconsistencia de las escalas circulares provee la unidad de medida para expresar el resultado.

Para ilustrar lo anterior considere lo siguiente. Si la escala circular está graduada en grados, cada marca corresponde a un arco con una longitud de 1/360 de disco, de tal forma que las lecturas complementarias de un punto cualquiera debe satisfacer la condición descrita en la identidad (2).

Si los errores de la escala se evalúan por el principio de autoconsistencia descrito en el apartado 2.1, los resultados serán reportados en las unidades de ángulo provistas por la escala, sin embargo, estas mediciones son trazables al concepto de círculo definido en la igualdad (1).

Para este caso no existe un patrón materializado externo al sistema de medida, en parte por la naturaleza del procedimiento utilizado para la evaluación y en parte porque la referencia está provista por un círculo imaginario que se construye con la rotación del teodolito en cada uno de los ejes.

### 2.4. Incertidumbre tipo A

Las ecuaciones (3a) y (3b) presentan las ecuaciones para calcular el error de colimación de la retícula en el eje vertical bajo la norma ISO 17123 parte 3 [2].

$$\delta_{Vi} = \frac{1}{n \times t} + \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^4 \frac{x_{j,k,I} + x_{j,k,II} - 360^\circ}{2} \quad (3a)$$

$$\delta_V = \frac{\sum_{i=1}^4 \delta_{Vi}}{4} \quad (3b)$$

Donde

- $\delta_{Vi}$  = índice de error vertical de la serie  $i$ ;
- $n$  = número de juegos  $j$ ;
- $t$  = número de objetivos  $k$  para la prueba;
- $x_{j,k,I}$  = medición en el objetivo  $k$  de la serie  $j$  con el teodolito en posición  $I$ ;
- $x_{j,k,II}$  = medición en el objetivo  $k$  de la serie  $j$  con el teodolito en posición  $II$ ;
- $\delta_V$  = índice de error vertical del instrumento.

Las ecuaciones (4a), (4b) y (4c) presentan las ecuaciones para calcular el error de colimación de la retícula en el eje horizontal bajo la norma ISO 17123 parte 3 [2].

$$\begin{aligned} \text{Si } x_{j,k,I} < 180^\circ &\rightarrow e_k = x_{j,k,I} - x_{j,k,II} + 180^\circ \\ \text{Si } x_{j,k,I} \geq 180^\circ &\rightarrow e_k = x_{j,k,I} - x_{j,k,II} - 180^\circ \end{aligned} \quad (4a)$$

$$\delta_{Hi} = \frac{1}{n \times t} + \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^5 e_k \quad (4b)$$

$$\delta_H = \frac{\sum_{k=1}^4 \delta_{Hi}}{4} \quad (4c)$$

Donde:

- $e_k$  = error de medida en el objetivo  $k$ ;
- $\delta_{Hi}$  = índice de error horizontal de la serie  $i$ ;
- $\delta_H$  = índice de error horizontal del instrumento.

La fuente de incertidumbre tipo A del error de colimación vertical se calcula con la varianza de los resultados de la ecuación (3a) como se muestra en la ecuación (5a), la incertidumbre estándar tipo A se calcula con la ecuación (5b).

$$s_V^2 = \frac{\sum_{i=1}^4 (\delta_{Vi} - \delta_V)^2}{4-1} \quad (5a)$$

$$u_V = \frac{s_V}{\sqrt{4}} \quad (5b)$$

Donde:

$s_V$  = varianza del error de colimación vertical y  
 $u_V$  = incertidumbre estándar del error de colimación vertical.

La fuente de incertidumbre tipo A del error de colimación horizontal se calcula con la varianza de los resultados de la ecuación (4b) como se muestra en la ecuación (6a), la incertidumbre estándar tipo A se calcula con la ecuación (6b).

$$s_H^2 = \frac{\sum_{i=1}^4 (\delta_{Hi} - \delta_H)^2}{4-1} \tag{6a}$$

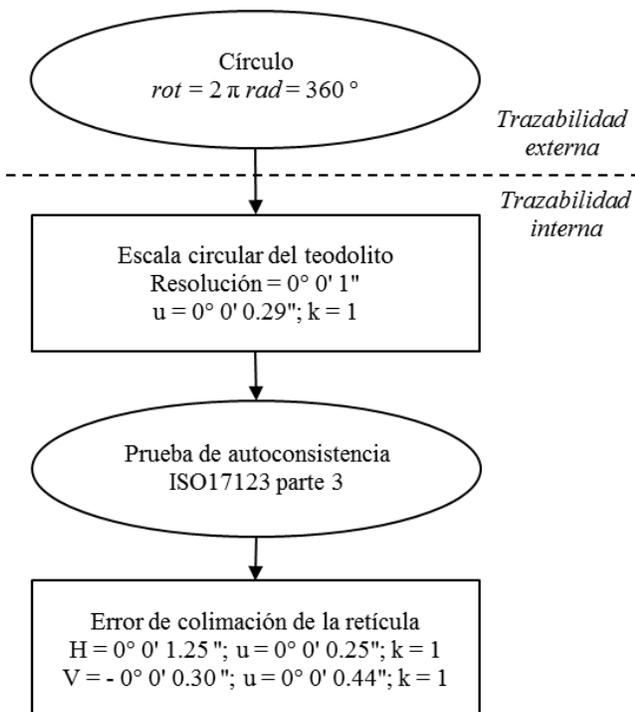
$$u_H = \frac{s_H}{\sqrt{4}} \tag{6b}$$

Donde:

$s_H$  = varianza del error de colimación horizontal y  
 $u_H$  = incertidumbre estándar del error de colimación horizontal.

### 3. RESULTADOS

La **figura 3** presenta la carta de trazabilidad que se construye considerando los supuestos descritos en el apartado 2.



**Fig. 3** Carta de trazabilidad del error de colimación de la retícula de un teodolito

Los valores que se presentan corresponden a una prueba de repetibilidad realizada a un teodolito típico.

### 4. DISCUSIÓN

Este trabajo formaliza la medición que se realiza del error en cero representado por la retícula del teodolito.

Bajo un enfoque heterodoxo esta medición puede ser compatible con la definición de calibración propuesta por el vocabulario internacional de Metrología.

Bajo el enfoque ortodoxo, la ausencia de un patrón de medida materializado encuentra dificultades para su presentación debido a su preponderante uso en casi todas las calibraciones que se realizan en instrumentos de medición y posee un desconocimiento significativo por parte que impide la aceptación de este método como una calibración legítima, siendo que contiene todos los requisitos necesarios e indispensables para que así pueda ser considerada.

La esencia de la existencia de la autoconsistencia a través de que el círculo es un objeto matemático que se produce al rotar un punto con respecto a un centro fijo hasta el momento que el punto regresa a la posición original, garantiza a los laboratorios poder analizar confiadamente la información que producen durante las mediciones.

El método de autoconsistencia se observa también en otros métodos de calibración, como por ejemplo en la calibración de poliedros de múltiples ángulos usando goniómetros con colimadores y autocolimadores, mesas indexadas o equipos para la medición angular con características similares o cuando se calibran estos tipos de equipos a través de los primeros. Esto se conoce ampliamente en el método de Cook para la medición de exactitud de escalas circulares, polígonos o poliedros [6]

### 5. CONCLUSIONES

La contextualización de la prueba de repetibilidad bajo la norma ISO 17123 parte 3 permite colocar al **círculo como el patrón de medida para un método autoconsistente** que sirve para calcular el error de colimación de la retícula de un teodolito y su incertidumbre tipo A, con resultados totalmente aceptables.

El conocimiento de métodos autoconsistentes en las pruebas para teodolitos permite a los laboratorios y usuarios de este tipo de equipos obtener información suficiente para garantizar el análisis de los datos, garantizando de esta manera la decisión sobre el desempeño de los teodolitos en pruebas en campo o en laboratorio [2].

## 6. REFERENCIAS

- [1] Figura tomada de <http://www.wistleralley.com>, 2012-09-25.
- [2] C. Rivera, M. Moreno, N. Montes de Oca y R. Rodríguez “Cálculo del error de colimación de la retícula en los ejes horizontal y vertical de un teodolito”, en Simposio de Metrología 2012, CENAM, pp. 702 – 705.
- [3] NMX-Z-025-IMNC-2009 “Vocabulario Internacional de metrología – Conceptos fundamentales y generales, términos asociados (VIM).
- [4] ibídem., p. 2.8
- [5] International Standard ISO 17123-3 Optics and optical instruments – Field procedures for testing geodetic and surveying instruments – Part 3: Theodolites.
- [6] INIMET, M. Taño de la Paz, S. Delgado López, M.D. Díaz Orgaz. “Comportamiento del método de Cook en la medición precisa de escalas circulares y polígonos” en Taller de Metrología, CEN-INIMET, Habana 1989.

# MODELO MATEMÁTICO DE CALIBRACIÓN DE UNA PLATAFORMA MULTI-REGISTRO PARA LA VERIFICACIÓN DE INSTRUMENTOS DE MEDIR POR COORDENADAS PORTÁTILES

Agustín Brau<sup>(1)\*</sup>, Jorge Santolaria<sup>(3)</sup>, Raquel Acero<sup>(4)</sup>, Ricardo A. Rodríguez<sup>(1)</sup>, Rafael García<sup>(2)</sup>, Margarita Valenzuela<sup>(1)</sup> y Juan J. Aguilar<sup>(3)</sup>

<sup>(1)</sup> Universidad de Sonora, Departamento de Ingeniería Industrial, Rosales y Blvd. Luis Encinas S/N, C.P. 83000, Hermosillo, Sonora, México. \*Email: [agusba2003@gmail.com](mailto:agusba2003@gmail.com), [agustin.brau@unison.mx](mailto:agustin.brau@unison.mx)

<sup>(2)</sup> Universidad de Sonora, Departamento de Investigación en Física, Rosales y Blvd. Luis Encinas S/N, C.P. 83000, Hermosillo, Sonora, México.

<sup>(3)</sup> Escuela de Ingeniería y Arquitectura, Universidad de Zaragoza, Departamento de Ingeniería de Diseño y Fabricación, Calle María de Luna 3, C.P. 50018, Zaragoza, España.

<sup>(4)</sup> Centro Universitario de la Defensa, A.G.M. Carretera Huesca s/n, 50090 Zaragoza, España.

**Resumen:** La demanda actual de tareas de medición rápidas y confiables para el control y aseguramiento de la calidad de los sistemas modernos de producción plantea nuevos retos al área de la metrología dimensional. Así, la búsqueda de nuevas soluciones en sistemas de metrología dimensional y el mejoramiento de las ya existentes para responder a las demandas de la industria continúa siendo tema de investigación. En este trabajo se presenta el modelo matemático de calibración de una plataforma multi-registro cuyo objetivo final es la simplificación de los procedimientos de verificación en instrumentos de medición por coordenadas portátiles sin sacrificar la fiabilidad de estos procedimientos.

## 1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad, una clase importante de sistemas de medición altamente utilizados en las industrias, es la integrada por los instrumentos de medición de coordenadas portátiles, tales como los brazos articulados de medir por coordenadas o láser trackers. Sin embargo, la operación de estos equipos adolece de algunas desventajas asociadas a las técnicas aplicadas en sus procedimientos de verificación y optimización de parámetros [1]–[5]. Estas técnicas se basan en la captura con el instrumento de medida de datos de un objeto patrón calibrado, una barra patrón de esferas o un tetraedro patrón de esferas por ejemplo, dispuesto sucesivamente en varias posiciones dentro del volumen de medida del equipo, con el fin de cubrir gran parte de su espacio de trabajo. Esta variación de posicionamientos del objeto patrón, así como el desplazamiento del soporte que permite fijar rigidamente el patrón a distintas alturas y orientaciones respecto al equipo a verificar, hace del procedimiento de verificación un proceso tedioso y de excesiva duración. En vista de lo anterior, es de capital importancia el desarrollo de nuevos dispositivos que permitan simplificar estas técnicas de verificación e identificación de parámetros.

En este trabajo se presenta el modelo matemático de calibración de una plataforma multi-registro. El objetivo final de la plataforma es mejorar y simplificar los procedimientos de verificación en instrumentos de medición por coordenadas portátiles sin sacrificar la fiabilidad de estos procedimientos.

La plataforma multi-registro está compuesta por una placa fija o base y una placa móvil que gira sobre ella. La placa móvil utiliza un mecanismo de elevación manual que le permite girar cada 60° con respecto a la placa fija, lo que hace posible colocar la placa móvil en 6 posiciones diferentes con respecto a la placa fija. Para referenciar cada una de estas posiciones se utilizan acoplamientos cinemáticos de cilindros y esferas de acero templado dispuestos a 60° y 120° respectivamente. También ambas placas tienen acopladas tres esferas de caracterización, las cuales son utilizadas para determinar los sistemas de coordenadas de cada una de las placas. Estas esferas de caracterización son de gran importancia en la calibración de la plataforma y durante el uso de la plataforma en los procedimientos de verificación. Con el fin de conocer con mayor precisión la posición de la placa móvil con respecto a la placa fija, se colocaron 6 sensores capacitivos de resolución nanométrica en la placa fija, con sus

objetivos correspondientes montados en la placa móvil. Tres de los sensores están dispuestos axialmente y los otros tres en dirección tangencial respecto al eje de giro, de tal manera que las lecturas de los sensores nos permitan corregir la repetibilidad obtenida mecánicamente. En [6] se presenta detalladamente el diseño de la plataforma, así como sus componentes mecánicos y mecanismos.

**2. MODELO MATEMÁTICO DE CALIBRACIÓN DE PLATAFORMA MULTI-REGISTRO.**

Para el desarrollo del modelo geométrico de calibración de la plataforma basado en las lecturas de los sensores capacitivos, las características geométricas de los sensores y de sus objetivos (medidas con una máquina de medir por coordenadas), es necesario determinar las matrices de transformación que relacionan el sistema de referencia de la placa móvil en cada una de las seis posiciones con el sistema de referencia global de la placa fija, lo que se consigue por medio de tres esferas (1, 2 y 3) colocadas en cada uno de los extremos de ambas placas [6]. Para determinar los sistemas de coordenadas, los centros de las esferas se midieron con una máquina de medir por coordenadas (MMC). El eje X está determinado por el vector que va del centro de la esfera 1 al centro de la esfera 2, el eje Z se obtendrá como la normal al plano formado por los centros de las esferas y finalmente el eje Y se obtendrá como el vector ortogonal al plano XZ con origen en el centro de la esfera 1. El sistema de coordenadas de la placa fija, será nuestro sistema de coordenadas global (SCG) y debido a que la placa móvil se podrá posicionar en seis posiciones diferentes, se definirá un sistema de coordenadas por posición. Esto nos permite determinar los sistemas de referencia de ambas placas y obtener los parámetros de las matrices de transformación entre ambos sistemas (traslación y rotación), que son de gran importancia en el procedimiento de calibración.

Como se comentó, los sensores capacitivos se encuentran colocados en la placa fija y los objetivos en la placa móvil. Debido a que se medirán sus características geométricas de ambas placas de la plataforma para llevar a cabo su calibración, es necesario definir sistemas de coordenadas para cada una de las placas. Estos sistemas de coordenadas permitirán calcular las matrices de transformación homogéneas que expresen las lecturas de los sensores y las características geométricas medidas de la placa móvil en el

sistema global de la placa fija. Las características geométricas medidas con la MMC que se utilizan en el modelo son las siguientes:

- Cosenos directores y punto del eje del cilindro de cada sensor capacitivo.
- Cosenos directores de la normal a la cara (el plano) de cada sensor capacitivo y un punto sobre ese plano.
- Cosenos directores de la normal a la cara (el plano) de cada objetivo y un punto sobre ese plano.

En la figura 1 se muestra un esquema geométrico de un sensor capacitivo y su objetivo y la notación matemática de los parámetros utilizados en el modelo.

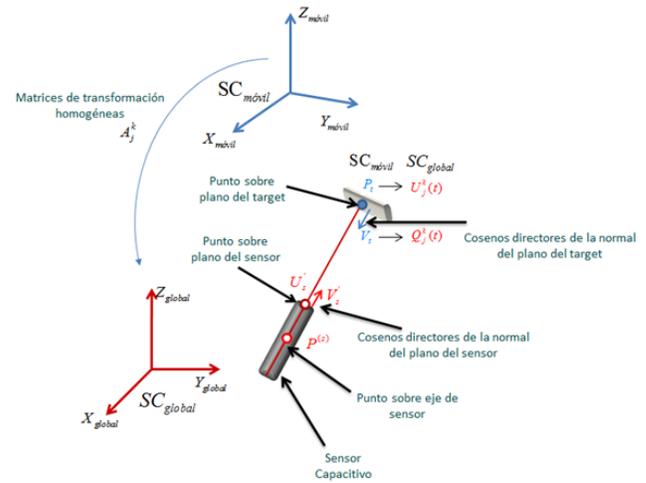


Figura 1. Parámetros geométricos utilizados en modelo matemático.

Así pues, el proceso de calibración de la plataforma constará de los siguientes pasos:

1. Medición de las esferas de caracterización de la placa fija con una MMC para determinar el SCG.
2. Medición de las características geométricas de la placa fija con MMC: mediremos el plano del cilindro del sensor capacitivo, un punto sobre él y también su cilindro, cuyo eje será considerado como la dirección de medida del sensor. A la intersección entre el eje de medida del sensor y su plano le llamaremos el punto cero de ese plano.
3. Se miden las esferas de caracterización de la placa superior para determinar su sistema de coordenadas y se miden en este sistema las

características geométricas de los objetivos: el plano del objetivo y un punto sobre este plano.

4. En cada una de las seis posiciones, medir nuevamente las esferas de caracterización de la plataforma superior y determinar las matrices de cambio de coordenadas del sistema de la placa superior al de la placa inferior, cuidando que los sistemas de coordenadas sean determinados de la misma manera que en el paso 3. También, en cada una de las seis posiciones, registrar las lecturas de los seis sensores capacitivos.

5. Utilizando las matrices de transformación homogéneas encontradas en el paso 4, expresar las características geométricas del paso 3 en el SCG y determinar, con respecto a este sistema, los puntos de intersección del eje de medida del sensor con el plano del objetivo correspondiente en esa posición, al cual llamaremos el punto uno del sensor y el objetivo correspondiente.

6. Repetir el procedimiento establecido en los pasos 4 y 5  $n$  veces para cada posición subiendo y bajando la placa móvil. Es importante notar que los datos de la primera repetición en cada posición, esto es, la matriz de cambio de coordenadas (a la que llamaremos matriz de referencia), el punto uno de cada pareja sensor-objetivo (al que llamaremos punto de referencia) y la lectura de los sensores capacitivos, todos ellos se conservan para usarlos como referente en el procedimiento de verificación.

7. Una vez que se han expresado todas las características geométricas en términos del SCG, se procede a calcular las características geométricas óptimas del modelo matemático. El procedimiento de optimización consiste en calcular la distancia euclídea entre el punto cero y el punto uno en cada posición y en cada repetición. Las características geométricas óptimas serán las que minimicen la diferencia entre esta distancia y la lectura correspondiente del sensor capacitivo.

Para llevar a cabo los procedimientos de optimización de los parámetros geométricos mencionados en el paso 7, es necesario expresar las distancias a minimizar en términos de las características geométricas y las lecturas de los sensores capacitivos.

A continuación se detalla el modelo matemático del procedimiento de calibración descrito. Denotaremos con:

$$A_j^k = \begin{pmatrix} a_j^k(1,1) & a_j^k(1,2) & a_j^k(1,3) & a_j^k(1,4) \\ a_j^k(2,1) & a_j^k(2,2) & a_j^k(2,3) & a_j^k(2,4) \\ a_j^k(3,1) & a_j^k(3,2) & a_j^k(3,3) & a_j^k(3,4) \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (1)$$

$k = 1, 2, \dots, n$  y  $j = 1, 2, \dots, 6$ , a la matriz de transformación homogénea de la  $k$ -ésima repetición en la  $j$ -ésima posición de la placa móvil con respecto a la placa fija. Ya que los objetivos de los sensores capacitivos se encuentran en la placa móvil, los cosenos directores y el punto correspondientes a la cara del plano de cada uno de los objetivos, se obtienen primeramente en el sistema de coordenadas de la placa móvil, por lo que es necesario, como se planteó en el paso 5, expresar todo en el sistema de coordenadas de la placa fija (SCG).

Si denotamos los cosenos directores de la normal del  $t$ -ésimo objetivo medido como:

$$V_t = \begin{pmatrix} \cos \alpha_t \\ \cos \beta_t \\ \cos \gamma_t \\ 0 \end{pmatrix}, \quad t = 1, 2, \dots, 12. \quad (2)$$

Entonces los cosenos directores en el sistema de coordenadas global están dados por la siguiente ecuación:

$$U_j^k(t) = A_j^k V_t = \begin{pmatrix} a_j^k(1,1) \cos \alpha_t + a_j^k(1,2) \cos \beta_t + a_j^k(1,3) \cos \gamma_t \\ a_j^k(2,1) \cos \alpha_t + a_j^k(2,2) \cos \beta_t + a_j^k(2,3) \cos \gamma_t \\ a_j^k(3,1) \cos \alpha_t + a_j^k(3,2) \cos \beta_t + a_j^k(3,3) \cos \gamma_t \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (3)$$

$k = 1, \dots, n; j = 1, \dots, 6; t = 1, \dots, 12$ ; o sea  $U_j^k(t)$  representa el vector de cosenos directores de la normal al plano del  $t$ -ésimo objetivo correspondiente a la  $k$ -ésima repetición de la  $j$ -ésima posición.

Tal como se hizo con los cosenos directores de los objetivos, se tienen que expresar los puntos sobre los planos de los objetivos en el sistema de coordenadas global. Si el vector del punto del  $t$ -ésimo objetivo, se denota con:

$$P_t = \begin{pmatrix} x_t \\ y_t \\ z_t \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (4)$$

$t = 1, 2, \dots, 12$ , entonces los puntos en el sistema de coordenadas de la placa fija están dados por la siguiente ecuación:

$$Q_j^k(t) = A_j^k P_j = \begin{pmatrix} a_j^k(1,1)x_t + a_j^k(1,2)y_t + a_j^k(1,3)z_t + a_j^k(1,4) \\ a_j^k(2,1)x_t + a_j^k(2,2)y_t + a_j^k(2,3)z_t + a_j^k(2,4) \\ a_j^k(3,1)x_t + a_j^k(3,2)y_t + a_j^k(3,3)z_t + a_j^k(3,4) \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (5)$$

$k = 1, \dots, n; j = 1, \dots, 6; t = 1, \dots, 12$ , o sea que  $Q_j^k(t)$ ; representa el vector del punto del plano del  $t$ -ésimo objetivo correspondiente a la  $k$ -ésima repetición de la  $j$ -ésima posición de la plataforma.

Una vez expresados los cosenos directores y el punto del objetivo en el SCG, se determina la ecuación del plano del objetivo. Usando los cosenos directores de las normales y los puntos de los planos correspondientes al  $t$ -ésimo objetivo se obtienen las constantes  $D_j^k(t)$  de las  $72n$  igualdades como sigue:

$$U_j^k(t)^T Q_j^k(t) = -D_j^k(t). \quad (6)$$

Enseguida se obtienen las  $6n$  ecuaciones del plano para cada uno de los doce objetivos, evaluando la ecuación del plano obtenida de la ecuación 6 en un punto cualesquiera del plano como sigue:

$$U_j^k(t)^T \begin{pmatrix} u_t \\ v_t \\ w_t \\ 1 \end{pmatrix} + D_j^k(t) = 0. \quad (7)$$

Similarmente, la ecuación del plano del sensor capacitivo se determina utilizando los cosenos directores, su normal y un punto sobre el mismo. Es importante mencionar que estos datos son medidos con respecto al sistema de coordenadas global, por lo que no es necesario multiplicarlos por las matrices de transformación  $A_j^k$ . De este modo, si denotamos el vector de cosenos directores de la normal del plano de la cara del  $s$ -ésimo sensor capacitivo con:

$$V_s' = \begin{pmatrix} \cos \alpha_s' \\ \cos \beta_s' \\ \cos \gamma_s' \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (8)$$

$s = 1, 2, \dots, 6$ , y el punto sobre el plano de la cara del  $s$ -ésimo sensor capacitivo con:

$$U_s' = \begin{pmatrix} x_s' \\ y_s' \\ z_s' \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (9)$$

$s = 1, 2, \dots, 6$ , entonces la ecuación del plano del  $s$ -ésimo sensor queda de la siguiente manera:

$$(V_s')^T \begin{pmatrix} u_s \\ v_s \\ w_s \\ 1 \end{pmatrix} + D_s' = 0, \quad (10)$$

es decir,

$$(\cos \alpha_s')u_s + (\cos \beta_s')v_s + (\cos \gamma_s')w_s + D_s' = 0. \quad (11)$$

Evaluando la ecuación 11 en  $U_s'$  se obtienen los valores de las constantes del plano  $D_s'$  para cada  $s = 1, 2, \dots, 6$ , mediante:

$$D_s' = -(V_s')^T U_s'. \quad (12)$$

Seguidamente, utilizando las ecuaciones de los planos de los objetivos y de los sensores capacitivos, se encuentra el punto de corte entre estos y el eje de medida de los sensores capacitivos. Si se denota con  $(p_1^{(s)}, p_2^{(s)}, p_3^{(s)})$ ,  $s = 1, 2, \dots, 6$ , un punto sobre el eje del  $s$ -ésimo sensor capacitivo, se pueden expresar las ecuaciones paramétricas del eje del  $s$ -ésimo sensor de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} u_s &= p_1^{(s)} + \xi_s \cos \alpha_s' \\ v_s &= p_2^{(s)} + \xi_s \cos \beta_s' \quad (\xi_s \in \mathfrak{R}), \\ w_s &= p_3^{(s)} + \xi_s \cos \gamma_s' \end{aligned} \quad (13)$$

donde se supone que el eje del sensor capacitivo (que representa la dirección de medida de ese sensor) es normal al plano del sensor (por lo que los cosenos directores de la normal al plano y del eje del sensor se asumen iguales).

Enseguida se quiere encontrar el valor de  $\xi_s$  para el punto  $(u_s, v_s, w_s)$  correspondiente que satisface la ecuación 11, es decir,

$$\begin{aligned} (\cos \alpha_s')(p_1^{(s)} + \xi_s \cos \alpha_s') + (\cos \beta_s')(p_2^{(s)} + \xi_s \cos \beta_s') \\ + (\cos \gamma_s')(p_3^{(s)} + \xi_s \cos \gamma_s') + D_s' = 0. \end{aligned} \quad (14)$$

Desarrollando la ecuación 14 se obtiene:

$$\begin{aligned} (\cos \alpha_s')p_1^{(s)} + \xi_s \cos^2 \alpha_s' + (\cos \beta_s')p_2^{(s)} + \xi_s \cos^2 \beta_s' \\ + (\cos \gamma_s')p_3^{(s)} + \xi_s \cos^2 \gamma_s' + D_s' = 0, \end{aligned} \quad (15)$$

de donde,

$$\begin{aligned} \xi_s &= -D_s' - (\cos \alpha_s')p_1^{(s)} - (\cos \beta_s')p_2^{(s)} - (\cos \gamma_s')p_3^{(s)} \\ &= (V_s')^T (U_s' - P^{(s)}), \end{aligned} \quad (16)$$

donde  $P^{(s)} = (p_1^{(s)}, p_2^{(s)}, p_3^{(s)}, 1)$ . Finalmente, sustituyendo la ecuación 16 en la ecuación 13 se obtiene:

$$\begin{aligned} u_s &= p_1^{(s)} + (V_s')^T (U_s' - P^{(s)}) \cos \alpha_s' \\ v_s &= p_2^{(s)} + (V_s')^T (U_s' - P^{(s)}) \cos \beta_s' \\ w_s &= p_3^{(s)} + (V_s')^T (U_s' - P^{(s)}) \cos \gamma_s' \end{aligned} \quad (17)$$

La ecuación 17 determina el punto cero del eje del *s-ésimo* sensor capacitivo. Vale la pena enfatizar que, debido a que la placa inferior permanece fija, el punto cero encontrado para cada uno de los seis sensores, siempre será el mismo para las seis posiciones de la placa móvil con respecto a la fija, por lo que se calcula solo una vez.

A continuación se encuentra el punto uno del *s-ésimo* sensor capacitivo y el objetivo que le corresponde en cada una de las seis posiciones y para cada una de las *n* repeticiones. Obsérvese que para cada posición tendremos seis objetivos utilizados y seis no utilizados, variando éstos en cada posición.

Los objetivos que le corresponden a cada sensor en cada una de las seis posiciones se recogen en la tabla 1 en forma de matriz, a la que se le llamará *M*.

Tabla 1. Objetivos que corresponden a cada sensor en cada una de las seis posiciones de la plataforma.

Posición	Sensores					
	1	2	3	4	5	6
1	11	7	9	3	5	1
2	12	8	10	4	6	2
3	7	9	11	5	1	3
4	8	10	12	6	2	4
5	9	11	7	1	3	5
6	10	12	8	2	4	6

Por ejemplo en la posición 1 de la plataforma, que corresponde al renglón 1 en la matriz *M*, los objetivos que entran en uso con los sensores capacitivos 1 a 6 son el 11, 7, 9, 3, 5 y 1 respectivamente. De manera similar se determina qué objetivos son utilizados en las posiciones restantes. Esto es, encontrar la intersección del eje del sensor *s* con el plano del objetivo *t* en la posición *j*, siempre que  $t = M(j, s)$  para cada una de las *n* repeticiones. Por ejemplo, el elemento  $M(4,3)$  de la matriz *M* es igual a 12, por lo que se encontraría la intersección del eje del sensor 3 con el plano del objetivo 12 en la posición 4 de las *n* repeticiones. De forma general, para la *k-ésima* repetición de la posición *j*, es necesario encontrar el valor de  $\xi_s(j, k, t)$  para el cual el punto correspondiente  $(u_s(j, k, t), v_s(j, k, t), w_s(j, k, t))$  en el objetivo *t* satisface la ecuación 7 de la siguiente manera:

$$(U_j^k(t))^T \begin{pmatrix} u_s(j, k, t) \\ v_s(j, k, t) \\ w_s(j, k, t) \\ 1 \end{pmatrix} + D_j^k(t) = 0, \quad (18)$$

$k = 1, 2, \dots, n, j = 1, 2, \dots, 6, t = 1, 2, \dots, 12$  y  $s = 1, 2, \dots, 6$ .

En lo que sigue se omitirá en el valor  $\xi_s(t)$  y el punto  $(u_s(t), v_s(t), w_s(t))$  la dependencia de *j* y *k* (la posición y la repetición) para hacer más legibles las ecuaciones, en el entendido de que estos valores dependen también de la posición y la repetición.

Esto es,

$$(U_j^k(t))^T \begin{pmatrix} p_1^{(s)} + \xi_s(t) \cos \alpha_s' \\ p_2^{(s)} + \xi_s(t) \cos \beta_s' \\ p_3^{(s)} + \xi_s(t) \cos \gamma_s' \\ 1 \end{pmatrix} + D_j^k(t) = 0. \quad (19)$$

Utilizando la ecuación 3 se obtiene:

$$\begin{aligned} (A_j^k V_i)_1 (p_1^{(s)} + \xi_s(t) \cos \alpha_s') + (A_j^k V_i)_2 (p_2^{(s)} + \xi_s(t) \cos \beta_s') \\ + (A_j^k V_i)_3 (p_3^{(s)} + \xi_s(t) \cos \gamma_s') + D_j^k(t) = 0, \end{aligned} \quad (20)$$

donde  $(A_j^k V_i)_i$  es la *i-ésima* componente del vector  $A_j^k V_i$ , para  $i = 1, 2, 3$ , y  $D_j^k(t)$  está dada por la ecuación 6.

Así, desarrollando la ecuación 20 y despejando se obtiene:

$$\begin{aligned} \xi_s(t) &= \frac{-D_j^k(t) - (A_j^k V_i)_1 p_1^{(s)} - (A_j^k V_i)_2 p_2^{(s)} - (A_j^k V_i)_3 p_3^{(s)}}{(A_j^k V_i)_1 \cos \alpha_s' + (A_j^k V_i)_2 \cos \beta_s' + (A_j^k V_i)_3 \cos \gamma_s'} \\ &= \frac{(A_j^k V_i)^T (Q_j^k(t)) - (A_j^k V_i)^T P^{(s)}}{(A_j^k V_i)^T (V_s')} \\ &= \frac{(A_j^k V_i)^T (Q_j^k(t) - P^{(s)})}{(A_j^k V_i)^T V_s'}. \end{aligned} \quad (21)$$

donde  $A_j^k, V_i, Q_j^k(t), V_s', P^{(s)}$  están dadas por las ecuaciones 1, 2, 5, 8 y 13 respectivamente. Sustituyendo la ecuación 21 en la ecuación 13 se obtiene:

$$\begin{aligned} u_s(t) &= p_1^{(s)} + \frac{(A_j^k V_i)^T (Q_j^k(t) - P^{(s)})}{(A_j^k V_i)^T V_s'} \cos \alpha_s' \\ v_s(t) &= p_2^{(s)} + \frac{(A_j^k V_i)^T (Q_j^k(t) - P^{(s)})}{(A_j^k V_i)^T V_s'} \cos \beta_s' \\ w_s(t) &= p_3^{(s)} + \frac{(A_j^k V_i)^T (Q_j^k(t) - P^{(s)})}{(A_j^k V_i)^T V_s'} \cos \gamma_s'. \end{aligned} \quad (22)$$

De esta forma, el punto  $(u_s(t), v_s(t), w_s(t))$  representa el punto uno del sensor *s* y el objetivo *t*

que le corresponde en la posición  $j$  de la repetición  $k$ .

Conocidos los puntos uno de cada uno de los seis sensores capacitivos y los objetivos que le corresponden en cada una de las seis posiciones, se plantea la función objetivo para optimizar los parámetros geométricos de la plataforma mencionada en el paso 7 del procedimiento de calibración.

Si se denota con  $L_j^k(s,t)$  la distancia euclídiana entre el punto cero del  $s$ -ésimo sensor capacitivo y el punto uno del  $t$ -ésimo objetivo de acuerdo a las correspondencias obtenidas en la matriz  $M$ , es decir,

$$L_j^k(s,t) = \sqrt{(u_s(t) - u_s)^2 + (v_s(t) - v_s)^2 + (w_s(t) - w_s)^2}, \quad (23)$$

y con  $Ln_j^k(s,t)$  la distancia nominal obtenida de la lectura del  $s$ -ésimo sensor capacitivo con el  $t$ -ésimo objetivo, ambas para  $j = 1, 2, \dots, 6$  posiciones y  $k = 1, 2, \dots, n$  repeticiones, de las parejas obtenidas en la matriz  $M$ , entonces el error en distancia que corresponde a la desviación entre la distancia nominal obtenida de las lecturas de los sensores capacitivos y la distancia obtenida del modelo geométrico mediante la ecuación 23 es:

$$E_j^k(s,t) = \sqrt{(L_j^k(s,t) - Ln_j^k(s,t))^2}. \quad (24)$$

Ya que se cuenta con la lectura de 6 sensores para  $n$  repeticiones por cada posición y la placa móvil se puede colocar en 6 posiciones diferentes con respecto a la placa fija, se tendrán en total  $36n$  errores en distancia calculados.

Por lo que la función objetivo que minimiza éstas distancias queda como sigue:

$$\phi_j^k(s,t) = \sum_{s=1}^6 \sum_{t=1}^{12} \sum_{j=1}^6 \sum_{k=1}^n [E_j^k(s,t)]. \quad (25)$$

### 3. RESULTADOS

Dada la naturaleza no lineal del modelo geométrico descrito, la obtención de una solución analítica es inviable, lo que hace necesario utilizar procedimientos iterativos de optimización no lineal, por lo que se ha seleccionado para la resolución del modelo geométrico un algoritmo numérico basado en el método de Levenberg-Marquardt (L-M) [7]. Para la resolución del sistema de ecuaciones planteadas en el modelo geométrico se utilizan como valores iniciales las características geométricas medidas con la MMC; éstas son

pasadas al algoritmo de L-M en la función de matlab en forma de vector. El vector que se pasa al algoritmo estará conformado por todas las características geométricas, siendo este un vector renglón de 144 elementos como sigue:

$$x = [V_1 \ V_2 \ V_3 \ V_4 \ V_5 \ V_6 \ V_7 \ V_8 \ V_9 \ V_{10} \ V_{11} \ V_{12} \ V'_1 \ V'_2 \ V'_3 \ V'_4 \ V'_5 \ V'_6 \ P_1 \ P_2 \ P_3 \ P_4 \ P_5 \ P_6 \ P_7 \ P_8 \ P_9 \ P_{10} \ P_{11} \ P_{12} \ U_1 \ U_2 \ U_3 \ U_4 \ U_5 \ U_6 \ dir1 \ dir2 \ dir3 \ dir4 \ dir5 \ dir6 \ P^{(1)} \ P^{(2)} \ P^{(3)} \ P^{(4)} \ P^{(5)} \ P^{(6)}].$$

El error máximo (ecuación 24) y error medio correspondiente a la desviación entre la distancia nominal obtenida de la lectura de los sensores capacitivos y la distancia obtenida del modelo geométrico fueron de **0.0012 mm** y **0.0003 mm** respectivamente, lo que supone valores geométricos óptimos aceptables para su uso posterior en el procedimiento de verificación. Éstos se separan en función de sus características geométricas para facilitar su legibilidad.

Tabla 2. Cosenos directores de los planos de los 6 objetivos para los sensores horizontales (radianes).

	$V_1$	$V_2$	$V_3$	$V_4$	$V_5$	$V_6$
cos $\alpha$	-0.8310006	-0.0749873	-0.9225526	0.85663	-0.0881859	-0.8842924
cos $\beta$	-0.5558062	0.99707042	0.38585605	0.5151784	0.99596387	0.46681044
cos $\gamma$	-0.0227470	0.01508273	0.00343691	-0.0278613	-0.0167095	-0.0107191

Tabla 3. Cosenos directores de los planos de los 6 objetivos para los sensores verticales (radianes).

	$V_7$	$V_8$	$V_9$	$V_{10}$	$V_{11}$	$V_{12}$
cos $\alpha$	0.00357676	-0.0133249	-0.0081003	-0.0137589	-0.0255581	-0.0137409
cos $\beta$	-0.0269473	-0.0049968	-0.0149684	-0.0010652	0.00952804	-0.0152321
cos $\gamma$	-0.9996304	0.99989873	0.99985515	-0.9999047	-0.9996279	-0.9997895

Tabla 4. Cosenos directores de la normal de los planos de los sensores capacitivos (radianes).

	$V'_1$	$V'_2$	$V'_3$	$V'_4$	$V'_5$	$V'_6$
cos $\alpha$	0.03765988	0.02511121	0.03004969	0.81396944	0.90687746	0.07722764
cos $\beta$	-0.0023921	-0.0245947	-0.0069863	-0.5808640	0.42136744	0.99671356
cos $\gamma$	0.99928775	0.99938207	-0.9995239	-0.0071239	-0.0047694	-0.0244533

Tabla 5. Coordenadas  $x, y, z$  de un punto sobre los planos de los objetivos para los sensores horizontales (mm).

	$P_1$	$P_2$	$P_3$	$P_4$	$P_5$	$P_6$
$x$	95.3399	37.9095	112.9599	245.5452	302.7866	228.1578
$y$	10.9185	-108.9628	-218.8791	-208.2752	-88.6139	21.51552
$z$	26.1669	25.9285	26.2306	26.1002	25.6429	25.3966

Tabla 6. Coordenadas  $x, y, z$  de un punto sobre los planos de los objetivos para los sensores verticales (mm).

	$P_7$	$P_8$	$P_9$	$P_{10}$	$P_{11}$	$P_{12}$
$x$	65.3852	71.7532	177.1520	275.5257	268.6644	164.1445
$y$	-46.0667	-163.1778	-216.0530	-151.5834	-33.5945	18.8306
$z$	20.9181	20.9328	20.8968	20.8858	20.8924	20.8712

Tabla 7. Coordenadas x, y, z de un punto sobre los planos de los sensores capacitivos (mm).

	$U_1$	$U_2$	$U_3$	$U_4$	$U_5$	$U_6$
x	164.3096	72.9376	275.5320	245.8139	227.6365	38.2855
y	-18.8462	162.5437	150.8344	207.6212	-21.4931	108.6225
z	19.8636	19.7570	19.8616	15.1859	15.7440	15.3680

Tabla 8. Cosenos directores de la dirección de medida de los sensores capacitivos (radianes).

	dir 1	dir 2	dir 3	dir 4	dir 5	dir 6
cos $\alpha$	-0.1825057	-0.1542851	-0.1173140	0.86997304	0.84378091	-0.0598259
cos $\beta$	0.05828514	0.10046552	0.09998189	-0.48010055	0.49234549	0.99636093
cos $\gamma$	0.98147568	0.98290528	-0.9880491	-0.11247387	0.21361108	0.0607104

Tabla 9. Coordenadas x, y, z de un punto sobre la dirección de medida del sensor capacitivo (mm).

	$p^{(1)}$	$p^{(2)}$	$p^{(3)}$	$p^{(4)}$	$p^{(5)}$	$p^{(6)}$
x	164.1883	72.1256	276.3184	246.6446	226.3139	37.5165
y	-18.7645	163.6330	151.3625	207.9625	-23.3168	110.5075
z	16.2010	15.9282	16.3241	15.2731	14.7877	15.7395

Finalmente, en [6] se presenta el uso satisfactorio de los parámetros óptimos obtenidos en el procedimiento de calibración para la verificación de un brazo articulado de medir por coordenadas, lo que permite concluir la adecuación de los parámetros óptimos obtenidos.

#### 4. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha presentado el modelo matemático de calibración de la plataforma multi-registro basado en las características geométricas de seis sensores capacitivos y sus objetivos correspondientes. Además se presenta la función objetivo del procedimiento de optimización de las características geométricas óptimas para su uso posterior en los procedimientos de verificación de instrumentos de medir por coordenadas portátiles. Se presenta el error máximo y error medio correspondiente a la desviación entre la distancia nominal obtenida de la lectura de los sensores capacitivos y la distancia obtenida del modelo geométrico, por lo que se puede concluir su adecuación para utilizarse en la verificación de instrumentos de medir por coordenadas portátiles. Finalmente es de notar que el error que se obtiene en la calibración de la plataforma es despreciable para su uso en los procedimientos de verificación y calibración de instrumentos de medir por coordenadas portátiles, como se muestra en [6].

#### AGRADECIMIENTOS

Agradecimiento del primer y sexto autor al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT). Este proyecto ha sido financiado por el gobierno de

España a través del proyecto INNPACTO (IPT-2011-1191-020000) "Desarrollo de nuevos sistemas avanzados de Control Dimensional en procesos de fabricación de sectores de alto impacto" (DICON).

#### REFERENCIAS

- [1] ASME B89.4.22., "Performance Evaluation of Articulated Arm Coordinate Measuring Machines," 2004.
- [2] VDI-VDE 2617-9:, "Accuracy of Coordinate Measuring Machines; Characteristics and their Reverification," 2009.
- [3] ASME B89.4.19:, "Performance Evaluation of Laser Based Spherical Coordinate Measurement Systems," 2005.
- [4] VDI/VDE 2617-10:, "Accuracy Of Coordinate Measuring Machines - Characteristics And Their Checking - Acceptance And Reverification Tests Of Laser Trackers," 2009.
- [5] ISO/CD 10360-AA, "Geometrical Product Specifications ( GPS ) — Part AA : Acceptance and reverification tests for articulated arm coordinate measurement machine ( CMM )," 2013.
- [6] A. Avila, J. Mazo, and J. Martín, "Design and Mechanical Evaluation of a Capacitive Sensor-Based Indexed Platform for Verification of Portable Coordinate Measuring Instruments," *Sensors*, vol. 14, no. 1, pp. 606–633, Jan. 2014.
- [7] K. Levenberg, "A method for the solution of certain non-linear problems.," *Q. J. Appl. Mathematics*, vol. 2, no. 2, pp. 164–168, Jul. 1944.

# DISEÑO DE UN SISTEMA DE POSICIONAMIENTO BIDIMENSIONAL CON RESOLUCIÓN NANOMÉTRICA Y CARACTERIZACIÓN DE SUS COMPONENTES DE POSICIONAMIENTO Y SOPORTE VERTICAL

Margarita Valenzuela<sup>1\*</sup>, Marta Torralba<sup>2</sup>, José. A. Yagüe-Fabra<sup>3</sup>, José A. Albajez<sup>3</sup>, Juan J. Aguilar<sup>3</sup>, Martín R. Pedroza<sup>1</sup>, Agustín Brau<sup>1</sup> y Ricardo A. Rodríguez<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidad de Sonora, Blvd. Luis Encinas y Rosales s/n, 83000, Hermosillo, Sonora, México.

\*Correo electrónico: margarita.vgm@gmail.com

<sup>2</sup>Centro Universitario de la Defensa, A.G.M., Carretera Huesca s/n, 50090, Zaragoza, España.

<sup>3</sup>Universidad de Zaragoza, María de Luna 3, 50018, Zaragoza, España.

**Resumen:** En este trabajo se presenta el diseño de un sistema de posicionamiento bidimensional con resolución nanométrica dentro de un intervalo de trabajo de 50 mm x 50 mm, incluyendo una breve descripción de los componentes a utilizar en el diseño. Adicionalmente, se presentan los ensayos y resultados obtenidos en la caracterización de sus componentes de posicionamiento y soporte vertical para ser utilizados en la plataforma bidimensional.

## 1. INTRODUCCIÓN

Los sistemas de posicionamiento de precisión son componentes fundamentales en las máquinas industriales, tales como máquinas herramientas, máquinas de medición y en los sistemas de fabricación de semiconductores, entre otras. El desempeño de estas máquinas depende en gran medida de sus sistemas de posicionamiento. Sin embargo, con la continua miniaturización en la tecnología de fabricación, como la nano-impresión, microscopía de barrido, instrumentos de barrido para estudio de superficies, nano-litografía, sistemas de identificación automática y micro-mecanizado, se requieren instrumentos de posicionamiento ultra-precisos que garanticen una precisión nanométrica de posicionamiento [1]–[4] para la fabricación de piezas a nano-escala así como productos con características nanométricas.

Actualmente existen en el mercado varias empresas que comercializan nanoposicionadoras, como PI, MICOS, Micro-Metric, CEDRAT, NPOINT, ATTOCUBE, entre otras. Muchas de estas empresas proveen de sistemas capaces de alcanzar resoluciones nanométricas, sin embargo, sus intervalos de trabajo en general, son menores de 400  $\mu\text{m}$ . Algunos de ellos incluso ofrecen nanoposicionadoras que alcanzan resoluciones nanométricas en un intervalo de varios milímetros, pero son sistemas con una precisión, velocidad y estabilidad no suficientes para el ámbito de la nanotecnología.

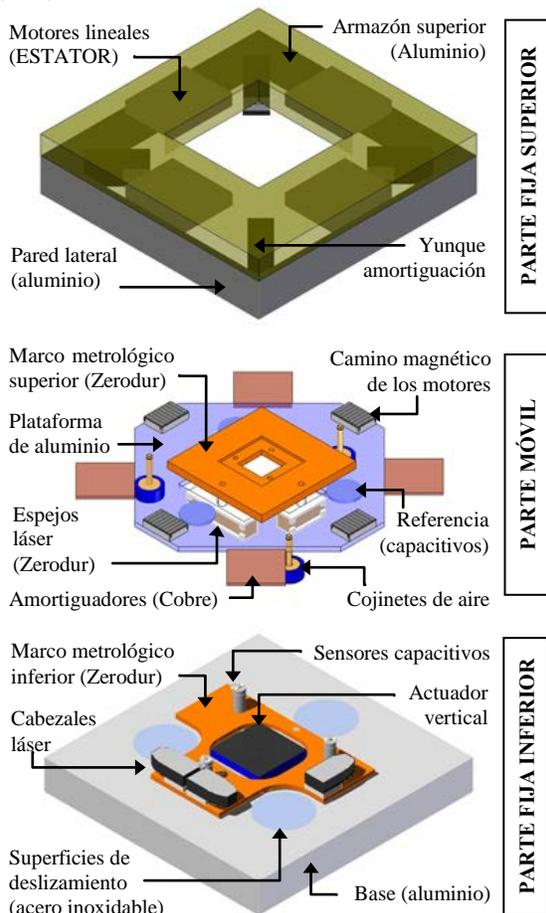
Es en este escenario que uno de los grandes retos en la metrología dimensional es, reunir las grandes características del mundo de la nanotecnología con el macro mundo. Esto ha llevado al desarrollo de nuevas nanoposicionadoras con intervalos de trabajo dentro del milímetro y con resoluciones nanométricas [5]–[9]. Dada el área de oportunidad en el desarrollo de estos sistemas de posicionamiento, en este trabajo se presenta el diseño de una plataforma bidimensional, así como la caracterización y ensayos de los sistemas de posicionamiento y soporte vertical. Dicha plataforma podrá alcanzar dentro de un gran intervalo de desplazamiento una resolución de pocos nanómetros, para ser utilizada en el campo de la nanotecnología; por ejemplo, en la integración de un sistema de microscopía de barrido, entre otros. De esta manera, dicho dispositivo puede utilizarse en aplicaciones de tratamiento de muestras o sustratos de grandes superficies, con estructuras a micro o nano escala, como pueden ser láminas de silicio, celdas fotovoltaicas, papel, vidrios, ópticas, etc.

## 2. DISEÑO Y COMPONENTES DEL SISTEMA DE POSICIONAMIENTO

El diseño de la plataforma bidimensional se basa en un diseño coplanar, que contará con una resolución de 10 nm dentro de un intervalo de desplazamiento de 50 mm x 50 mm, así como con los principios básicos de diseño de precisión: minimización de los errores de Abbe y fuerzas de fricción, utilización de marcos metrológicos, entre otros.

En la Figura 1 se muestra la plataforma bidimensional, la cual constará de tres módulos: una parte fija inferior llamada "base", una parte móvil llamada "placa móvil" y una parte fija superior llamada "tapa". Dicha plataforma con sus tres módulos acoplados contará con unas dimensiones de 580 mm x 580 mm x 218 mm.

La placa móvil cuenta con tres cojinetes de aire con precarga de vacío (VPL 50 mm S205001) como soporte vertical, para lograr un movimiento libre de fricción con respecto a la base, a la vez que proporcionaran una mayor rigidez a la placa móvil [10]. Esta placa móvil también cuenta con los espejos del sistema láser y las placas de referencia de los sensores capacitivos, cuyos sistemas estarán encargados de la medición del desplazamiento, giros, altura y errores de perpendicularidad de la placa móvil.



**Fig. 1.** Diseño de los tres módulos de la plataforma bidimensional

La base cuenta con tres interferómetros láser de doble paso RLE10 con 1 nm de resolución para medir el desplazamiento en el plano XY y el giro de

ese plano con respecto al eje Z [11]. Además, cuenta con tres sensores capacitivos C5-E Elite Driver con una resolución de pocos nanómetros, para determinar los errores de vuelco y cabeceo, así como la variación en altura de la placa móvil [12]. También se cuenta con un actuador vertical para ajustar la muestra a una altura deseada [13], [14].

La tapa cuenta principalmente con cuatro motores lineales planos Halbach de tres fases (fabricados a medida), como los utilizados en la MAPS (Multi-scale Alignment and Positioning System), los cuales generarán dos fuerzas, una horizontal en la dirección de desplazamiento y otra vertical perpendicular a la superficie del camino magnético (colocados en la placa móvil) del mismo motor [5].

Para la fabricación de los dos marcos metrológicos (uno en la base y otro en la placa móvil) se usará Zerodur [15], que es un material de muy bajo coeficiente de dilatación térmica. Para el resto de los elementos estructurales se propuso el uso de aluminio, por sus buenas características mecánicas, capacidad de disipar el calor y bajo costo, en comparación con los materiales de bajo coeficiente de dilatación térmica.

### 3. CARACTERIZACIÓN DEL SISTEMA DE POSICIONAMIENTO Y SOPORTE VERTICAL

#### 3.1. Sensores capacitivos

Las pruebas para la caracterización de los sensores capacitivos se realizaron sobre una guía lineal y utilizando como instrumento patrón (para determinar la distancia a desplazarse dentro del intervalo de medición del sensor capacitivo) un interferómetro láser HP 5528A.



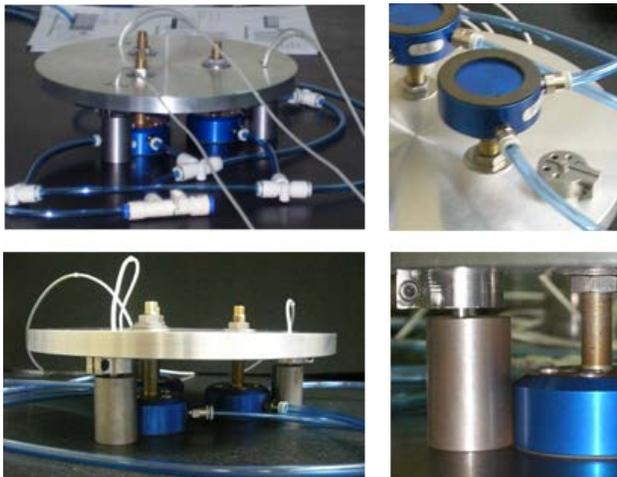
**Fig. 3.** Montaje para la caracterización de los sensores capacitivos

El sensor capacitivo y el interferómetro se fijaron a la parte fija de la guía lineal y el objetivo del sensor y el reflector del haz se fijaron a la parte móvil de la misma, como se muestra en la Figura 3. En los ensayos para encontrar el error de sensibilidad,

linealidad y de banda, se tomaron 1 000 datos cada 10  $\mu\text{m}$  dentro de un intervalo de 100  $\mu\text{m}$ . Para calcular la repetibilidad de los sensores capacitivos, se realizó un ensayo durante 10 segundos y otro durante 12 horas.

### 3.2. Cojinetes de aire con precarga de vacío

Para la caracterización de los cojinetes de aire con precarga de vacío se realizó un montaje especial para los ensayos, como el que se muestra en la Figura 4.



**Fig. 4.** Montaje para ensayos con los cojinetes de aire con precarga de vacío

Primeramente se realizó un ensayo de repetibilidad de la altura de vuelo del sistema de levitación para una presión y vacío constantes. Para ello, se proporcionó a los cojinetes de aire un vacío constante de  $-0,051$  MPa. Posteriormente se aplicó aire comprimido de  $0,414$  MPa y se registró la altura de vuelo tomando 10 000 datos en un segundo. Finalmente se retiró el aire comprimido de los cojinetes de aire y se repitió el proceso tres veces más. Se calculó la distancia correspondiente a cada lectura de volts y la media para cada sensor capacitivo.

Posteriormente, se realizó un ensayo para determinar la altura de vuelo y la rigidez del montaje especial en función de las diferentes condiciones de carga, manteniendo la presión de entrada de aire a un nivel de  $0,41$  MPa y el vacío a  $-0,051$  MPa. Las condiciones de carga se establecieron utilizando una balanza de precisión para registrar la masa de cada una de las piezas (de aproximadamente  $0,7$  kg) a colocar en la plataforma durante el ensayo. Se

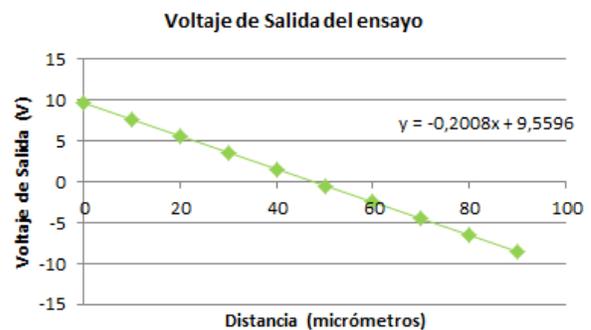
registró la lectura de los sensores capacitivos para cada condición de carga, hasta alcanzar una masa total de  $12$  kg, que es la carga total que tendría la plataforma bidimensional.

Finalmente, se realizaron ensayos con carga centrada y carga descentrada para determinar el nivel de aire comprimido y vacío óptimo a trabajar con el sistema de levitación de la plataforma bidimensional, así como la rigidez en ambos casos. La razón por la que se realizaron estos ensayos se debe a que la placa móvil de la plataforma bidimensional tiene hasta el momento un peso ligeramente descentrado, por lo tanto, se quiere observar el efecto que tiene sobre ella trabajar con cargas centradas o descentradas. El ensayo se realizó alternando en siete niveles el aire comprimido desde  $0,207$  MPa hasta  $0,621$  MPa y el vacío en 5 niveles desde  $-0,017$  MPa hasta  $-0,085$  MPa. En cada configuración se tomaron 10 000 datos con cada uno de los tres sensores capacitivos.

## 4. RESULTADOS

### 4.1. Sensores capacitivos

La sensibilidad del sensor capacitivo es la pendiente de la línea recta que mejor ajusta los datos,  $0,2008$   $\text{V}/\mu\text{m}$ , como se muestra en la Figura 5.



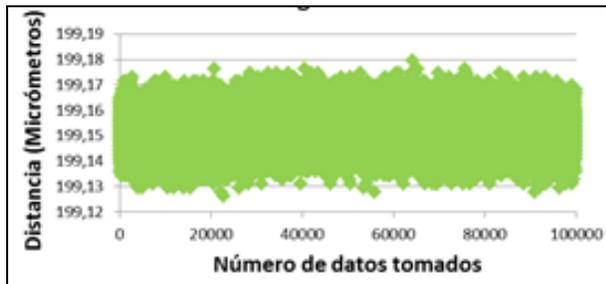
**Fig. 5.** Datos del sensor capacitivo, línea recta y ecuación de la misma

Si comparamos el valor de  $0,2008$   $\text{V}/\mu\text{m}$  con el proporcionado por el fabricante, obtenemos el error de sensibilidad, que en este caso es de  $0,39\%$  de la escala completa del sensor capacitivo, la cual es de  $100$   $\mu\text{m}$ . El error de sensibilidad esperado era de  $0,34\%$  de la escala completa, por lo tanto, la sensibilidad obtenida en los ensayos es de la misma magnitud que la indicada por el fabricante.

Como la sensibilidad puede variar ligeramente entre dos puntos, el efecto acumulado de esta variación es llamado error de linealidad. El error de linealidad obtenido de los ensayos fue de 0,077 % de la escala completa del sensor capacitivo y el esperado era de 0,02 % (indicada por el fabricante). Este resultado puede indicar, que las caras del sensor capacitivo y su objetivo no se encuentran alineadas paralelamente, como en el montaje que se tuvo durante la calibración de dichos sensores (por parte del fabricante).

El error de banda se establece como la máxima desviación de los puntos utilizados en esta caracterización con los puntos esperados (los datos que mejor ajustan la recta de la Figura 5). El error de banda de los ensayos se establece en 0,09 % de la escala completa del sensor capacitivo y el error de banda esperado indicado por el fabricante era de 0,04 % de la escala completa. El error obtenido de los ensayos es más del doble, lo que puede deberse a que en el error de banda influye la combinación de los errores de sensibilidad y linealidad.

En la Figura 6 se muestran los resultados de los ensayos de repetibilidad de los sensores capacitivos, donde el tiempo de observación fue de 10 segundos, obteniéndose una desviación estándar de 0,006  $\mu\text{m}$  y un recorrido alrededor de 0,050  $\mu\text{m}$ .

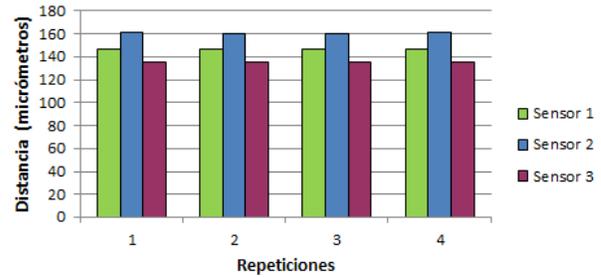


**Fig. 6.** Ensayo de repetibilidad de los sensores capacitivos

**4.2. Cojinetes de aire con precarga de vacío**

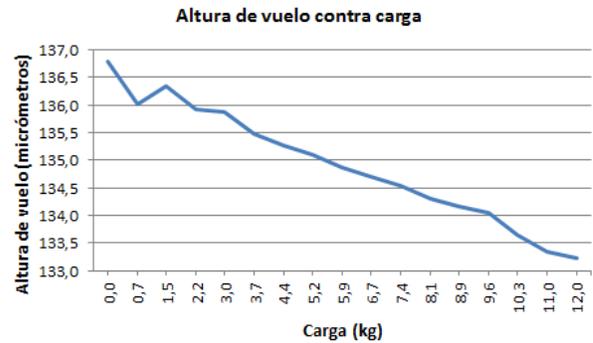
Como se observa en la Figura 7, los cojinetes de aire con precarga de vacío muestran una gran repetibilidad para el soporte vertical de la plataforma. De los datos obtenidos en la Figura 7, se calculó la altura de vuelo en cada repetición, obteniendo una diferencia en altura de vuelo de 0,052  $\mu\text{m}$ . Esta pequeña variación en la altura del soporte vertical puede deberse a que la superficie de referencia utilizada no fue menor a la recomendada por el fabricante. Sin embargo,

tomando en cuenta que la altura de vuelo deseada en la plataforma bidimensional es de 5  $\mu\text{m}$ , se puede afirmar que los cojinetes son muy repetibles en la dirección Z y que si se utilizan superficies de referencia con una rugosidad media menor, los resultados pueden mejorar aún más.

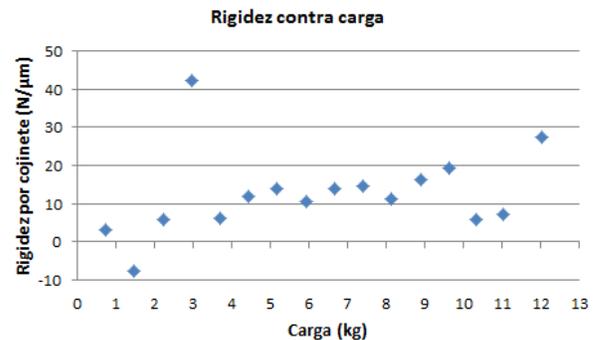


**Fig. 7.** Ensayo de repetibilidad de los cojinetes de aire con precarga de vacío

En las Figuras 8 y 9 se puede observar como la altura de vuelo y la rigidez (respectivamente) de los cojinetes de aire con precarga de vacío en función de la carga aplicada son como lo esperado. Es decir, que el comportamiento de la plataforma es similar al de un cojinete con precarga de vacío.



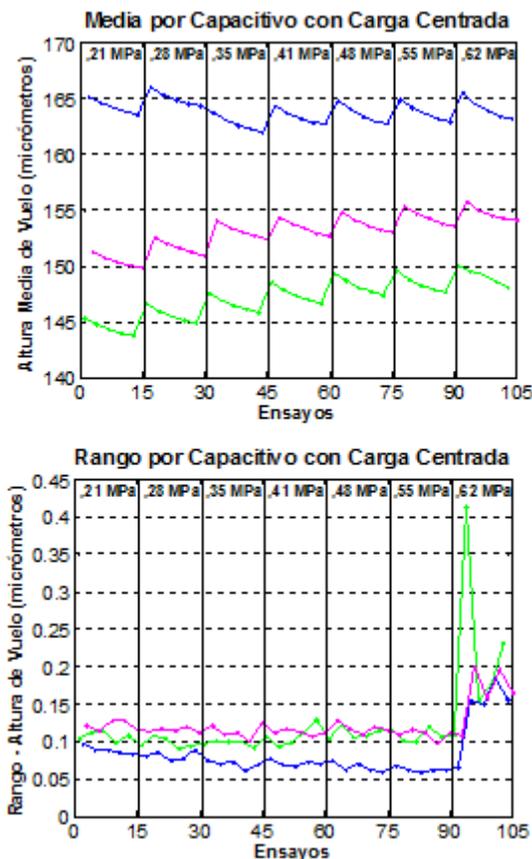
**Fig. 8.** Altura de vuelo en función de la carga aplicada



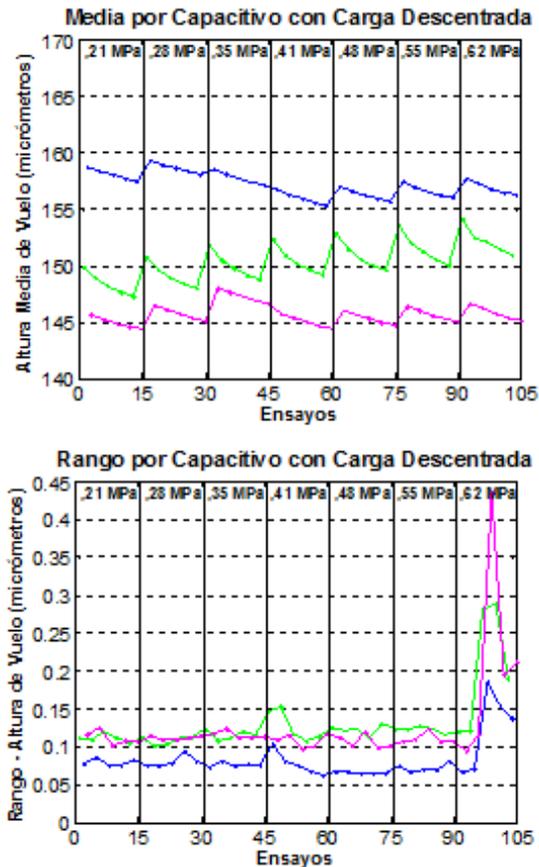
**Fig. 9.** Rigidez en función de la carga aplicada

También se puede observar en las dos figuras anteriores, medidas que no siguen la tendencia. Esto último se puede deber a dos factores importantes: uno es a la superficie de referencia y el otro a la falta de simetría al colocar las cargas.

Con los ensayos anteriores, se comprobó el cambio de altura de vuelo y la rigidez de los cojinetes de aire al ir aplicando peso a la plataforma con un nivel de presión y de vacío específico. Sin embargo, los cojinetes de aire pueden trabajar en un gran intervalo de aire comprimido y de vacío. En la Figura 10 y 11, se muestran los resultados de estos ensayos utilizando una carga fija centrada, así como una carga fija descentrada (ambas de 12 kg) respectivamente. De ambas figuras, se puede observar que el comportamiento de cada cojinete es muy similar tanto para carga centrada como para una descentrada, solo que con distintas lecturas (altura de vuelo) debido a la diferente distribución de la carga en ambos ensayos.



**Fig. 10.** Media y rango por sensor capacitivo con carga centrada. Capacitivo 1 – color verde; Capacitivo 2 – color azul; Capacitivo 3 – color magenta.



**Fig. 11.** Media y rango por sensor capacitivo con carga descentrada. Capacitivo 1 – color verde; Capacitivo 2 – color azul; Capacitivo 3 – color magenta.

Finalmente, en los ensayos de rigidez se observó un comportamiento normal tanto para carga centrada como descentrada, es decir, que la rigidez de los cojinetes de aire varía inversamente a la altura de vuelo de la plataforma.

## 5. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se ha presentado el diseño de un sistema de posicionamiento en dos dimensiones con un intervalo amplio de desplazamiento, la cual puede ser utilizada en el área de la nanotecnología. Además, se presenta la caracterización de dos componentes a utilizar en la plataforma, cuyos buenos resultados los hacen adecuados para ser utilizados en el desarrollo de la plataforma bidimensional. Específicamente, en los ensayos de los sensores capacitivos se concluye que mejorando el montaje de los mismos, se pueden obtener mejores resultados. Otra posible

forma de mejorar los resultados es utilizar un filtrado adecuado de los datos, para reducir el ruido de los mismos. En cuanto a los resultados del sistema de levitación, se puede concluir que si se mejora la superficie de referencia de los cojinetes, con una rugosidad igual o menor a la recomendada por el fabricante, se pueden mejorar ligeramente los resultados obtenidos. Sin embargo, esto no afecta al funcionamiento del sistema vertical para la aplicación de la plataforma bidimensional.

## AGRADECIMIENTOS

Agradecimiento a CONACYT por financiar el primer y séptimo autor. Trabajo financiado por el gobierno Español a través del proyecto: DPI2010-21629 "NanoPla".

## REFERENCIAS

- [1] S. Hesse, C. Schäffel, H.-U. Mohr, M. Katzschmann, and H.-J. Büchner, "Design and performance evaluation of an interferometric controlled planar nanopositioning system," *Meas. Sci. Technol.*, vol. 23, p. 10, Jul. 2012.
- [2] Q. Yao, J. Dong, and P. M. Ferreira, "Design, analysis, fabrication and testing of a parallel-kinematic micropositioning XY stage," *Int. J. Mach. Tools Manuf.*, vol. 47, no. 6, pp. 946–961, May 2007.
- [3] K. Horie, W. Gao, K. Katakura, and S. Kiyono, "High-speed positioning of a surface motor-driven planar stage," *Proc. SPIE*, vol. 6052, p. 9, 2005.
- [4] V. Lendraitis, V. Mizarienė, and G. Seniūnas, "Nanopositioning – methods and means," *Mechanika*, vol. 2, no. 2, pp. 49–55, 2007.
- [5] R. Fesperman, O. Ozturk, R. Hocken, S. Ruben, T.-C. Tsao, J. Phipps, T. Lemmons, J. Brien, and G. Caskey, "Multi-scale Alignment and Positioning System – MAPS," *Precis. Eng.*, vol. 36, no. 4, pp. 517–537, Oct. 2012.
- [6] E. Manske, T. Hausotte, R. Mastlylo, T. Machleidt, K.-H. Franke, and G. Jäger, "New applications of the nanopositioning and nanomeasuring machine by using advanced tactile and non-tactile probes," *Meas. Sci. Technol.*, vol. 18, no. 2, pp. 520–527, Feb. 2007.
- [7] J. A. Kramar, "Nanometre resolution metrology with the Molecular Measuring Machine," *Meas. Sci. Technol.*, vol. 16, no. 11, pp. 2121–2128, Nov. 2005.
- [8] A. Küng, F. Meli, and R. Thalmann, "Ultraprecision micro-CMM using a low force 3D touch probe," *Meas. Sci. Technol.*, vol. 18, no. 2, pp. 319–327, Feb. 2007.
- [9] J. K. v. Seggelen, P. C. J. N. Rosielle, P. H. J. Schellekens, H. A. M. Spaan, R. H. Bergmans, and G. J. W. L. Kotte, "An Elastically Guided Machine Axis with Nanometer Repeatability," *CIRP Ann. - Manuf. Technol.*, vol. 54, no. 1, pp. 487–490, Jan. 2005.
- [10] "Vacuum preloaded air bearings." [Online]. Available: <http://www.newwayairbearings.com/products/vp-l-air-bearings/vacuum-preloaded-air-bearings-50mm>.
- [11] "Laser encoder," 2013. [Online]. Available: <http://www.renishaw.es/es/descripcion-general-del-sistema-rl-6594>.
- [12] "Capacitive sensors." [Online]. Available: <http://www.lionprecision.com/capacitive-sensors/cpl190.html>.
- [13] "Nanopositionador de Physik Instrumente." [Online]. Available: <http://www.physikinstrumente.com/en/products/prspecs.php?sortnr=201250>.
- [14] "Nanopositionador de nPoint." [Online]. Available: <http://www.npoint.com/products/nanopositioning-stages/item/48-npxy100z25-102.html>.
- [15] "Zerodur." [Online]. Available: [http://www.schott.com/advanced\\_optics/english/products/optical-materials/zerodur-zero-expansion-glass-ceramic/zerodur/index.html?so=iberica&lang=s-panish](http://www.schott.com/advanced_optics/english/products/optical-materials/zerodur-zero-expansion-glass-ceramic/zerodur/index.html?so=iberica&lang=s-panish).

# LA IMPORTANCIA DE INDUCIR EL CONCEPTO DEL USO DE LA METROLOGÍA PARA EL ANÁLISIS TEÓRICO DE LA ARQUITECTURA Y EL URBANISMO

Arq. Alfonso Enrique Arredondo Osuna No. de Cuenta 69079199  
 Unidad de Posgrado de la Facultad de Arquitectura Universidad Nacional Autónoma de México.  
 Maestrante Campo de Conocimiento Análisis Teoría e Historia  
 Avenida México 1080 casa 5, colonia Santa Teresa, La Magdalena Contreras D.F. C.P. 10710  
 Tel. cel. 55 35 15 68 37 of. 55 52 71 09 05 correo electrónico alfonsoa.cina@gmail.com

**RESUMEN:** El proyecto arquitectónico se expresa con proporciones y medidas. Hoy en día por increíble y contradictorio que parezca, el interés de los arquitectos por actualizarse en el conocimiento de la metrología y su aplicación al análisis de la arquitectura y el urbanismo, es en extremo limitado y poco atendido. Este ensayo pretende crear la inquietud en mis colegas para revalorar la metrología como factor de análisis teórico de nuestra disciplina. Ponderar y difundir la ciencia de las medidas, nos permitirá reflexionar y enriquecer el análisis de los hechos urbano arquitectónicos desde la base de los datos duros de la lógica matemática.

## 1. INTRODUCCIÓN

En el siglo XVII Fray Andrés de San Miguel, el lego proyectista y constructor perteneciente a la orden de los Carmelitas descalzos y a quién se le atribuyen entre otras obras, los conventos del Desierto de los Leones en Cuajimalpa y del Carmen en San Ángel, así como la autoría del sistema hidráulico que conducía las caídas del agua del río Magdalena al sur poniente de la cuenca de México. Personaje que fue gran maestro de la geometría descriptiva y el cálculo diferencial, al tiempo que llevaba a cabo sus obras, teorizaba sobre ellas. En lo referente a la mensura, encontramos la siguiente definición en su texto titulado **“De las medidas que usan los geómetras y cosmógrafos”**.

*“Opinión común es de filosofo que toda medida es homogénea con la cosa que se mide, o de aquella misma especie que se mide, y así medir una línea o distancia, no será otra cosa sino medirla con otra medida o larga de un pie, un palmo o vara, para saber cuántas medidas de estas famosas y de nombre contiene en sí tal distancia o largura que se realiza o mide”.*

De San Miguel seguidor de los grandes tratadistas europeos de la arquitectura clásica, como fueron Plinio, Vitrubio y Columela, en su texto hace saber a sus discípulos de la importancia que para los arquitectos y constructores tiene conocer y aplicar las unidades de medida y los métodos de medición. El autor, describe singularmente la esencia del cómo y el para que de la metrología, ciencia que a lo largo de la historia ha sido una fuente de conocimiento fundamental para quien proponga ocupar el espacio geográfico a base de elementos geométricos. El tema se debe estudiar desde su concepto original y de esa manera entenderemos el

porqué de su esencia y significado en el devenir histórico que ha permitido realizar las propuestas formales con las cuales se ha realizado el mundo artificial del ser humano quien materializa en edificios, viviendas, caminos, puentes y ciudades entre otros.

Al respecto bien cabe citar a Héctor Vera [7] quién sostiene que;

*“las pesas y las medidas no sólo son estándares materiales, también son aparatos cognitivos y entes simbólicos...”* (\*)

Hoy en día, el “Vocabulario Internacional de Metrología”. (1) define a esta especialidad como: **“La ciencia de las medidas y sus aplicaciones”** Definición que no debemos perder de vista los profesionales de la arquitectura al momento de plantear premisa alguna en torno al análisis y teoría sobre lo urbano arquitectónico.

Ya que si bien en es cierto que de manera tradicional el estudio y análisis de la arquitectura se lleva a cabo a través de su clasificación en categorías formales, las cuales son indistintamente; el ámbito, la figura, el orden, la forma, el color y la métrica, cualidades que nos permiten insertarnos en el tiempo y el espacio del marco teórico y la cronología de los hechos urbano-arquitectónicos.

También es cierto que en este siglo veintiuno, estos atributos y cualidades se enriquecen enormemente con una gran oferta de herramientas tecnológicas. Su utilización nos permite entre otras cosas, el acceso y la transmisión de imágenes satelitales que van desde el sitio a estudiar y su superficie envolvente hasta líneas a puntos de referencia geográfica como pueden ser montañas o

Simposio de Metrología 2014  
costas y la totalidad del planeta. De inmediato podemos obtener imágenes que se acompañan con datos de coordenadas de altitud y latitud así como la altimetría de las curvas de nivel del terreno. Sin olvidar las aplicaciones que nos ofrecen la posibilidad de medir y cubicar las superficies en estudio al instante.

Rápidamente tenemos a nuestro alcance tanto videos y fotografías actuales como históricas que nos informan de los cambios físicos de los inmuebles, sus magnitudes, proporciones respecto a otros y su entorno. Así como también podemos tener el acceso a bibliotecas y bases de datos de todo el mundo. Esta riqueza de elementos para investigar, permiten al arquitecto comprender con planteamientos de metrología su apreciación de las categorías formales con las cuales analiza y teoriza a la arquitectura y el urbanismo. ¿Por qué?

Porque estas ventajas cambian radicalmente el punto de vista del arquitecto o urbanista al realizar su lectura teórica de las edificaciones. Con un panorama global de sus condiciones físicas comprenderemos el porqué de las formas y espacios que ha diseñado el hombre y su el valor de uso dado a los edificios y conjuntos urbanos.

Con las nuevas herramientas se dejan atrás planteamientos que toman como punto inicial a la "línea de horizonte" que limitaba el cálculo, a la altura de los ojos en toda de medida de trayectos y edificaciones. Hoy con un click en nuestra computadora el panorama ha cambiado, virtualmente podemos ascender a cientos o miles de metros de la superficie y desde ahí visualizar la geografía propia y de influencia a los sitios de nuestro interés.

Han quedado atrás muy atrás, los tiempos en los cuales, ser humano recorrió la superficie de la tierra fijando referencias de medición con el longímetro. Describiendo la geografía desde los planos horizontales propiciados tanto en el nivel 0.00 del mar en calma, como en lagos y lagunas interiores. Sus referencias en planos inclinados podían llegar hasta una altura de alrededor de 5,000 msnm en un punto fijo entre las montañas, a las que el hombre podía ascender a realizar mediciones hasta los límites donde la atmósfera es respirable. Y así "encadenó" medidas y referencias en sus mapas y códigos, donde se fueron ubicando las ciudades y sus monumentos.

En la cuenca de México, y el Mar de Galilea la naturaleza propició excelentes laboratorios naturales en este aspecto metrológico, que marcaron estándares de unidades de medida patronas, toda vez que sus lagos propiciaban

6 - 10 de Octubre, 2014  
enormes espacios horizontales, que reflejaban a picos y cadenas montañosas. Los navegantes al desplazarse en una superficie uniforme con la menor fricción como lo es el agua y con azimuth determinado por el magnetismo de la tierra, podían calcular tiempos de recorrido y longitudes relacionados a sus referencias geográficas y estelares, entre los que el arco solar y su desplazamiento entre las montañas a lo largo del año es fundamental, estas acciones se conocen como derroteros con los que se formaban las cartas de navegación.

El cálculo diferencial marcaba sus rangos de inicio y límite en base a algoritmos derivados del ciclo lunar y las apariciones del planeta Venus y la constante que el día y la noche marcan.

Esta información propició la imaginación y razonamiento matemático que dieron las bases e impulso a los navegantes quienes ampliaron la aventura de seguir midiendo y calculando tiempos y distancias las cuales aplicaban tanto en tierra como en el agua. Los periplos desarrollaron a la industria naval en Europa a través principalmente de la "Casa de Contratación de Sevilla". Las cartas de navegación se convirtieron en secreto industrial y el acceso a sus datos era restringido solo a pocos gobernantes y marinos, su apogeo fue en los siglos XV y XVI cuando estos viajes propiciaron la confirmación de la esfericidad de la tierra. En esos siglos del "Renacimiento" europeo se dio la certeza formal de la geometría terrestre. Los tratados de Eratóstenes se confirmaron. La forma circular de la brújula permitió inscribir en ella la medida mínima de tiempo y distancia que aún persiste en el Sistema Internacional de Unidades, "el segundo".

Agregaremos también que la circularidad relacionada a la recta, conocimiento antiguo desde la época griega y maya, se ve reflejada en el número irracional 3.1416 o  $\pi$  (Pi) que proporciona la relación entre diámetro y circunferencia Esta esencial constante matemática de la geometría euclidiana produjo las bases para desarrollar ampliamente a los tratados de geometría descriptiva.

La perspectiva renacentista permitió con ciertos dibujos aplicar la mecánica de la óptica en el desarrollo formal de edificios y plazas, expresando la realidad con orden matemático. Bajo las reglas derivadas de esta disciplina, el hombre se auxilió de ella para visualizar su geografía por espacio de unos cuatrocientos años más, hasta los inicios del siglo veinte. Dibujando a la arquitectura con tanta precisión que propició un análisis formal más estricto. Lo cual es visible en las reformas

Los dibujos en perspectiva geométrica propiciaron como en estos tiempos un gran cambio en la apreciación de la arquitectura.

Después de la implementación del patrón metro en la Conferencia General de Pesas y Medidas de París de 1889, la ingeniería mecánica produjo motores incorporados a los aeroplanos que permitieron al ser humano, a partir de 1900 infiltrarse en la aventura de "volar". Es en ese momento, al superar lo alto de las montañas, que la aviación va a hacer posible prescindir de un punto fijo de referencia, ya que a partir de ese momento los ojos del hombre ingresaban a puntos de vista secuenciales de la superficie terrestre y desplazarse en su atmósfera observándola tierra de "arriba para abajo" y "de un lado a otro" en cuestión de segundos con la certeza de los datos obtenidos y fijados en fotografías.

Casi nunca hablamos de la importancia del proyecto y su intención, de lo inmaterial, de lo que pasó en un inicio, de cuando no estaba el edificio. Mucho menos hablamos de los instrumentos y planteamientos expresados por la ciencia de las mediciones para llevarlos a cabo. Cien años adelante para apreciar el urbanismo y la arquitectura, los que estudiamos el tema debemos recapacitar y revalorar el uso de la metrología como parte fundamental en la investigación de lo conceptual. En muy pocas ocasiones el análisis teórico de lo urbano arquitectónico es abordado justificando su existencia y estudio basado en la necesidad de comprender la complejidad que representó la construcción del edificio o centro urbano, inserto en la temporalidad de la historia de la ciencia y del conocimiento tecnológico que sustentaba a los grupos sociales que lo llevaron a cabo.

Salceda Salinas 6 aborda el problema de la manera siguiente:

*Toda actividad humana está tamizada por los signos de la cultura. En todas las (que conocemos) miles de culturas que definen (han definido) al género humano, su paso y presencia en la tierra, han surgido invariablemente de una actividad que modifica la condición original del entorno (para hacerlo) habitable.*

Es así que con bases de datos duros es factible deducir el razonamiento de las técnicas y formas de administración de los materiales y procedimientos de construcción así como obras auxiliares temporales de la época.

La métrica o dimensionamiento como categoría formal del análisis teórico interviene en el proceso constructivo. Es la experiencia fundamental para determinar los diversos emplazamientos de las formas geométricas que ocupan el espacio físico, al cual llamamos obra arquitectónica y posteriormente, le atribuimos lo simbólico y lo significativo.

Lo anterior es visible cuando observamos lo común que es encontrar como una gran cantidad de autores dejan de lado lo relacionado a unidades de medida mecánica y niveles topográficos cuando realizan sus análisis teóricos de arquitectura y de urbanismo, realmente es escaso el material que toma en cuenta a la base científica de las mediciones que fueron aplicadas tanto a los edificios como a las ciudades al momento de su construcción.

Autores como Villalobos y Pelligrini 3 en su texto "Tecnología constructiva mesoamericana", intuyen el problema de la siguiente forma;

*"Pero no falta tampoco quien, teniendo un título de arquitecto, osa afirmar que las realizaciones de la civilización mesoamericana no tienen la categoría de arquitectura, pues carecen de espacio interior. Tanta estrechez de espacio...mental, ha hecho que la arquitectura autóctona mesoamericana sea considerada como algo al margen y que no tiene nada que ver con la arquitectura mexicana. Sin embargo, nosotros pensamos que no podemos ignorar las múltiples lecciones que se derivan de esta arquitectura, pues tenemos mucho que aprender de sus constructores, arquitectos y urbanistas, de su racionalidad y buen sentido, de su pericia y maestría, y, sobre todo, de su talento para ubicar sus construcciones en el entorno, pues ellos, en lugar de pretender conquistar la naturaleza como lo hace nuestra sociedad industrial depredadora, aceptaron el reto del clima, de los materiales, de la topografía."*

Como observamos en esta cita, los autores no son concretos en lo referente a unidades de medida y la aplicación de las mismas. En otros autores lo común es recurrir a fundamentaciones en base a datos y atributos simbólicos, históricos y estéticos ligados a significados que responden a otros factores ideológicos e intereses académicos que no son motivo de este ensayo.

Si esto pasa en lo macro de la construcción de ciudades y edificios, el tema es más escaso cuando hablamos de los criterios para la elaboración de las herramientas e instrumentos de medición que materializaban las dimensiones proyectadas por la mente de los arquitectos constructores cuando les era encargada cualquier obra. Prado Cobo 4 en el XIII Simposio de Investigaciones Arqueológicas en Guatemala en el año 1999, es uno de los pocos

Simposio de Metrología 2014  
autores que desde una plataforma de datos duros producto de años de investigación, ha profundizado en el estudio de las herramientas prehispánicas y propone un sistema de medición en base a la unidad de medida que denomina "laurel" o vésica.

*En todas las piezas estudiadas se ha comprobado que los Mayas fueron grandes geómetras. Conocieron y dominaron la medida del 3.1416 ya que sería imposible hacer millares de piezas, controlando las longitudes del perímetro de arcos y circunferencias, sin haber tenido el conocimiento de este factor matemático.*

## 2. UN VICIO O DEFECTO DE FORMA TÉCNICA

Este trabajo pretende advertir de que debido lo expuesto en la introducción del mismo se ha venido manifestando un vicio o defecto de forma, que es visible en un principio al apreciar y leer planos, dibujos, mapas, lienzos y códices. Debido a que se ha ignorado y minimizado el conocimiento de unidades de medida y sus bases metrológicas de las épocas concordantes con los objetos de estudio.

Eso hace común que el arquitecto o historiador provoque un error metodológico, en cuanto a que desecha la causa de fondo sobre el dimensionamiento de predios y edificios y su repercusión en la actualidad. Este error se deriva al realizar la lectura del edificio ya que las magnitudes y dimensionamientos implícitos en la obra se consideran como "hechos dados" vicio que se acentúa aleatoriamente cuando esa lectura se retransmite académicamente en un lenguaje técnico atemporal a los documentos analizados, por ejemplo con el actual que es el del Sistema Internacional de Medidas. Hoquet 5 apunta lo siguiente:

*Al lado y en combinación con la medición y la contabilidad, se dieron otras intenciones y desarrollos técnicos significativos: la escritura jeroglífica, la observación astronómica, los calendarios o almanaques, los registros históricos y las habilidades "ingenieriles" y arquitectónicas, concretadas en obras urbanas e hidráulicas*

Como podemos apreciar en esta cita, el autor trata con indiferencia o de plano no da lectura a las unidades de medida, y confunde "habilidades" con el conocimiento científico de la construcción.

Insisto, el analista o investigador deja de lado en su marco teórico la referencia de una importante fuente de información técnica. Valoración que se debe ligar a la sustentabilidad existente en la temporalidad y la epistemología derivada de la metrología aplicada a las obras o urbanizaciones objeto de estudio.

6 - 10 de Octubre, 2014

El vicio de forma se genera al pasar por alto la manera en que se realizó la agrimensura al tiempo de la concepción, trazo y construcción del edificio y como eran aplicadas las unidades de medida en la obra arquitectónica que posibilitaron el emplazamiento del inmueble en ese sitio determinado donde hoy lo apreciamos. El vicio se acentúa al explicar al mismo edificio de manera atemporal en lo referente a su dimensionamiento. Es por eso que en el renglón académico el vicio incide en la apreciación y muchas veces en la incomprensión de nuestros objetos de estudio.

Ejemplo : El arquitecto Francisco Guerrero y Torres concibió a la capilla del Pocito en varas o metros, si vemos sus dibujos originales apreciaremos sus escalas en varas. Entonces el maestro arquitecto concibió todo en torno a la medida de ochenta y tres centímetros. Si Guerrero y Torres hubiera concebido el edificio en torno a cien centímetros o a un metro con el que hoy la describimos, la obra arquitectónica forzosamente sería otra, sus espacios y entradas de luz y sus categorías formales simplemente no hubieran dado respuesta a lo que el arquitecto pretendía debido al hecho de que los principios trigonométricos aplicados en el dimensionamiento de la obra fueron concebidos necesariamente de una manera diferente entre lo que hoy medimos con unidades de medida y sus conversiones en los criterios decimales del Sistema Internacional y lo que se midió con unidades de medida con criterios de navegación geo referencial, topográficos y antropológicos.

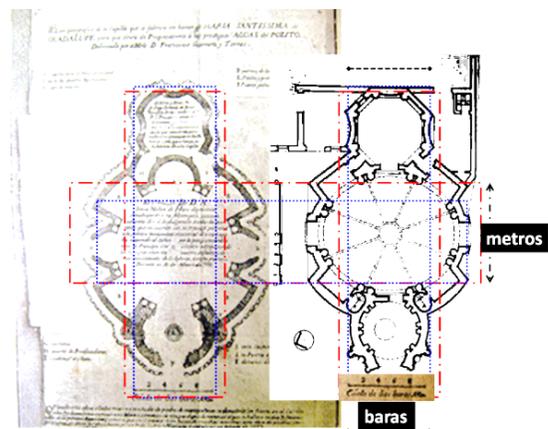


Fig 1 Dibujo plano original Capilla "El Pocito" con escala en "baras" Arq. Francisco Guerrero y Torres 1887 y dibujo del levantamiento de la capilla acotado en metros por el INAH.

Este ensayo pretende motivar a los arquitectos a no dejar de lado y profundizar más en el estudio del tema como parte fundamental de la cultura que produjo el hecho urbano, más allá de lo superficial basado en lo anecdótico y descriptivo con lo que

Simposio de Metrología 2014  
regularmente y en múltiples ocasiones es referido, por lo general en medio de un contexto ideológico de grandeza histórica, significada en el ámbito de la cultura establecida por el poder político y económico dominante, para el cual la certeza o no de la unidad de medida sale sobrando.

No obstante, que los planeamientos científicos de la metrología son fundamentales en la apreciación y análisis de edificios y ciudades. Es al parecer un tema desconocido y por lo mismo poco atractivo para una gran cantidad de arquitectos, arqueólogos e historiadores, quienes también participan en el tema. Conocer los principios metroológicos nos permite acceder a una nueva “arqueología” matemática que nos conduce a comprender la historia y el porqué de la ubicación de las ciudades, sus criterios trazo y nivelación en sus monumentos, las formas de su orientación y valor de uso.

Es necesario advertir que el vicio o defecto crece si el tema es tomado con ligereza, por lo tanto como lo dice el título de este trabajo; es importante inducir en los arquitectos el uso de la metrología para el análisis teórico de la arquitectura y el urbanismo. Porque en la actualidad si analizamos el espacio urbano a partir de principios metroológicos entramos a un campo de acción poco explorado y que por lo mismo obliga al analista a apearse a textos, conceptos y conclusiones provenientes de otras disciplinas. Estudios y descripciones esteticistas de arte, de antropología, de fonética, de etnografía, etc. que por lo general dejan pendiente el estudio de la base los datos duros de la lógica constructiva y teórico práctica de la técnica y sus fundamentos matemáticos que hicieron posible su forma. Constanza M. Suárez Jiménez 7 señala:

*Así pues, existe una gran laguna dentro del conocimiento de las medidas y módulos prehispánicos, relacionados con lo que yo llamaría un “Códice de la Arquitectura o Construcción”, es decir el equivalente prehispánico del tratado de Arquitectura de Vitrubio, un modelo que nos oriente, desde una fuente original, en el estudio de las medidas y proporciones de las culturas prehispánicas.*

Suárez Jiménez en su texto 7 también vislumbra la dimensión del problema que significa el estudio de los sistemas de medición utilizados en el pasado prehispánico, no obstante que no llega a señalar la importancia que los diversos campos de las ciencias físico-matemáticas (mecánica, geometría, física y las matemáticas aplicadas) tienen en este tema y también señala:

*“Es un hecho que existe un vasto campo de estudio respecto al tema de los sistemas y unidades de medición prehispánicos, y abordarlo sería materia propia de una tesis de posgrado dentro del universo*

6 - 10 de Octubre, 2014  
*en la antropología, la historia e incluso la arquitectura. Seguramente arrojaría mucha luz en relación con el estudio de la arquitectura prehispánica, que hasta hoy se ha analizado siguiendo hipótesis a posteriori, es decir, de acuerdo con los criterios occidentales de medición y proporción.*

### 3. TEOTIHUACAN

Ejemplificando en este complejo urbano que contiene obras de magnífica arquitectura podemos apreciar cómo se crean confusiones técnicas al abordar un tema de estudio fuera de su metrología original.

Por principio de cuentas, cuando un arquitecto u otro profesional parte de un esquema decimal, describe el sitio afirmando que, “La pirámide del Sol tiene las siguientes dimensiones 65 mts de altura y se basa en un cuadrángulo de 220 x 225 mts siendo que sus aristas laterales miden 159.5 mts”, en ese momento quien describe hace a un lado a la metrología aplicada en la construcción del monumento, toda vez que el concepto metro y su definición nacieron mil ochocientos años después de que el edificio fue trazado y construido. Lo que muy pocas veces quien describe la arquitectura de esta manera toma en cuenta es el emplazamiento y la diferencia de niveles entre este edificio y otros del conjunto como puede ser la pirámide de “Quetzalcoatl” y su ciudadela y mucho menos concibe que lo anterior bien pudiera deberse a que estos edificios tienen una relación de medición apegada a la mecánica de un sistema de clepsidras (relojes de agua) que deberían coincidir con el arco solar y la velocidad del agua del río que parte al complejo urbano, lo anterior con el fin de marcar patrones de medida para reproducir los calendarios agrícolas en toda la zona de influencia mesoamericana. Y en ese tema ¿el metro que tuvo que ver?

### 4. LA VARA Y EL METRO

Las unidades de medida del sitio han sido tratadas por diversos autores fuera de planteamientos físico matemáticos y su deducción ha sido hecha de forma empírica, contraria al análisis del concepto geométrico de cómo fueron proyectados, objetos, elementos arquitectónicos, edificios, canales y calles. Tal es el caso del arqueólogo Saburo Sugiyama [1] quién apunta y propone la TMU (Teotihuacan Measure Unity) o unidad de medida teotihuacana, en el marco de la Quinta Mesa

Simposio de Metrología 2014  
Redonda de Teotihuacán en el año 2011.  
Señalando que esta unidad fue en base a los 83 cms. Su aseveración acerca de unidad de medida se deriva de la exploración y el trabajo arqueológico que desde 1993 ha venido realizando Sugiyama. El investigador japonés realiza su medición arqueológica con una gran cantidad de objetos de uso común y elementos arquitectónicos como fueron alfardas y escaleras, así como también mide las distancias entre esculturas y edificios. En contradicción, debemos tener en cuenta que el arqueólogo realizó sus mediciones con aparatos que registran sus unidades de medida conforme al Sistema Internacional .

83 centímetros es un dimensión similar a la contenida en la unidad de medida que conocemos como "Vara de Burgos" según el Cedulaario de Tierras de Francisco de Solano en el siglo XVI . [2] Documento que acompaña a los agrimensores europeos en los deslindes y apropiaciones de los territorios mesoamericanos.

Lo anterior nos hace ver que la unidad de medida de 83 cms es un hecho real pues la medición en sitio de Sugiyama la confirma como unidad de medida rectora en todo ese complejo urbano. Pero al documentarnos en la agrimensura en la Nueva España, la Vara de Burgos coincide en esa dimensión, lo que nos lleva a la pregunta ¿Por qué coinciden la europea y la teotihuacana? . ¿Se debe a una misma sabiduría o a un mismo planteamiento científico de culturas diversas? Por el momento diremos que sencillamente esta coincidencia de medidas se extendió por todos los territorios colonizados en Mesoamérica y en virtud de tal, sitios productores de riquezas naturales principalmente la minería, habían sido ya medidos por el patrón teotihuacano. Los criollos ilustrados de fines del siglo dieciocho lo sabían a la par de que se enteraban de los avances científicos e industriales que se darían con la implementación del sistema métrico decimal y que vendrían a desplazar a los sistemas y medidas a base de instrumentos geo referenciales, situación que a partir de 1825 abriría la puerta al ingreso del capital franco alemán iniciador de la industrialización de nuestro país.

Por ultimo este descuido y poca importancia en el tratamiento de datos tan valiosos derivados de la medición del espacio geográfico y los datos duros proporcionados por las unidades de medida

6 - 10 de Octubre, 2014  
originales, han provocado que el razonamiento y método matemático se desliguen de la historia del objeto arquitectónico y su inserción en un espacio urbano. Dejando en el aire la pregunta

## 5. CONCLUSIÓN

¿Qué acaso la historia no se puede plantear desde un esquema de deducción matemática?

# MEDICIÓN DEL VECTOR DEL PALPADOR DE UNA CMM MEDIANTE ANÁLISIS DE IMÁGENES

Octavio Icasio Hernández, Miguel Viliesid Alonso

Centro Nacional de Metrología

km 4.5 Carretera a los Cués, Mpio. El Marqués, C.P. 76246 Querétaro, México.

Tel: 442 2110500, fax: 442 2110577, email: [ocasio@cenam.mx](mailto:ocasio@cenam.mx); [mviliesi@cenam.mx](mailto:mviliesi@cenam.mx).

**Resumen:** El vector del palpador de una Máquina de Medición por Coordenadas (CMM) es encontrado a través del software de medición de la CMM cuando el usuario realiza la calibración del palpador con un vector de referencia (generalmente  $X=0$ ,  $Y=0$ ,  $Z=$  longitud de referencia) introducido por el usuario o definido por el fabricante. La esfera de calibración de palpadores es localizada con el vector de referencia y una vez localizada cualquier otro vector de palpador será calculado a partir de la posición volumétrica de la esfera.

El vector del palpador de la CMM tiene valores de proyección a los tres ejes de la CMM, estos valores son una extensión de la posición de las escalas de la CMM para ubicar espacialmente la punta del palpador y aplicar el mapa de corrección geométrica en dicha ubicación con la consecuente mejora de exactitud en las mediciones de la CMM.

Este trabajo presenta otra manera de calcular el vector del palpador de una CMM mediante cámaras web analizando las imágenes capturadas. El vector así calculado servirá como parámetro de entrada de un hardware de corrección geométrica de CMM desarrollado en el CENAM y otro de tipo comercial.

## 1. INTRODUCCIÓN

La exactitud de las mediciones realizadas con una CMM es afectada en gran medida por la calidad mecánica de la máquina. Los costos de producción de una CMM crecen cuando se busca mejorar la exactitud mediante la calidad mecánica de sus componentes. Por lo anterior, en la actualidad las CMM incrementan su exactitud “virtualmente”, es decir, la exactitud en las mediciones se logra a través del software de medición de la CMM.

Para que el software mejore la exactitud de medición de la CMM necesita de un mapa o archivo de corrección de errores geométricos. Dicho mapa es encontrado mediante ciertos métodos y patrones de medición [1, 2 y 3]. Su aplicación requiere conocer el vector del palpador (VP) utilizado, específicamente la proyección del vector en los tres ejes de la CMM, pues aunque el palpador es parte de la CMM, por si solo es otra pequeña máquina de coordenadas y la punta del palpador representa la posición volumétrica verdadera de la CMM, es decir, la posición donde se debe buscar en el mapa para aplicar la corrección correspondiente. Cabe mencionar que el volumen de la CMM termina donde terminan las escalas de medición o en algún punto de la cabeza de palpación y el VP es una extensión de las 3 escalas de la CMM y por consiguiente tiene su propio volumen.

Los métodos para calcular el mapa de corrección están basados en correcciones geométricas

utilizando un patrón calibrado y trazable a la unidad de longitud que es el metro. Dicho patrón puede ser materializado a través de un artefacto unidimensional, bidimensional o tridimensional, a través de un láser tracker, de un interferómetro, de niveles o más recientemente de un láser traser [4].

La esfera de referencia de una CMM sirve no solo para encontrar la posición volumétrica del centro de la punta del palpador que el software de medición utiliza para aplicar su mapa de corrección geométrica, sino además, permite conocer el diámetro de la punta del palpador, cuyo valor es compensado en mediciones bidireccionales por ejemplo. En ciertas cabezas de palpación, dicha esfera, sirve para corregir deformaciones estáticas y dinámicas que sufre la punta de medición cuando entra en contacto con el mensurado. Esta esfera generalmente se encuentra en un punto fijo predeterminado y aunque es posible moverla de lugar, esto implica darle a conocer la nueva posición al software de medición de la CMM ya que este normalmente utiliza esta posición para establecer el origen del sistema de coordenadas, que es calculado a partir del HOME de la CMM mediante una traslación a la posición de la esfera de referencia. Si no se le da a conocer la nueva posición esto derivara en una incorrecta aplicación del mapa de corrección cuyo sistema está basado en las coordenadas X, Y, Z que representan la posición de la esfera de referencia respecto del HOME de la CMM, más las coordenadas  $X_p$ ,  $Y_p$ ,  $Z_p$

que son las coordenadas del VP respecto del punto de referencia del palpador (ver Fig. 3 Mota superior o HOME del VP). Por lo anterior se recomienda no mover la esfera de referencia a menos que esta obstaculice la colocación de algún mensurando. Si se movió la esfera se debe volver a localizar con el VP de referencia para que el mapa de corrección sea utilizado adecuadamente y que las mediciones que arroje la CMM sean correctas pues el software podría estar trabando con vectores “gigantes” que influyan las mediciones. Para más información de la calibración del palpador se recomienda ver el capítulo 6 de [2].

### 1.1 Justificación

El sistema actual para la determinación del VP de una CMM, es calculado por el software de medición de la siguiente manera:

- 1) Localizar la esfera de referencia utilizando un palpador de referencia con un diámetro de punta de palpador indistinto (generalmente  $X=0$ ,  $Y=0$ ,  $Z$ =longitud de referencia).
- 2) Introducir la longitud de referencia manualmente en el software, a menos que se utilice un palpador de referencia suministrado por el fabricante en cuyo caso el software ya tiene memorizado dicho valor.
- 3) A partir de aquí para cualquier orientación del palpador se deberá calibrar la punta del palpador con la esfera de referencia. En este paso el software calcula el VP, el diámetro de la punta del palpador y deformaciones estáticas o dinámicas.

Los pasos anteriores conllevan un consumo de tiempo considerable sobre todo el paso 3 cuando se utilizan varias orientaciones de palpador, pues esto implica calcular el VP, el diámetro de la punta y las deformaciones varias veces.

Para ahorrar tiempo y evitar la introducción manual del VP como parámetro de entrada a un hardware de corrección o evitar suministrar la longitud de referencia expresada en el paso 2, este trabajo propone un nuevo sistema para calcular el VP. Este sistema obtiene el VP a partir del análisis de imágenes del palpador tomadas con 2 cámaras web colocadas normales a los planos XZ y YZ de la CMM, ver Fig. 2.

Otro punto fundamental para buscar obtener el VP de otra manera es que se puede desarrollar un software propio de medición en el cual se aplique un mapa de corrección más completo o personalizado a los requerimientos del usuario, así como también

adoptar este sistema a un hardware de corrección de CMM desarrollado en CENAM, ver [5], y otro de tipo comercial.

La aplicación más inmediata del presente trabajo es la opción del hardware de corrección debido que el software de medición de cualquier CMM permite introducir el VP únicamente de manera manual. Para ello el VP del palpador se podría introducir sin intervención del usuario en el hardware desarrollado en CENAM y faltaría ver la posibilidad de introducirlo de esta manera en el hardware comercial.

## 2. DESARROLLO

### 2.1 Metodología

La metodología del sistema propuesto consta de cuatro partes: captura de imágenes, análisis de imágenes, calibración de las cámaras y resultados, las cuales están integradas en una misma interfaz de usuario de un software pensado para ser intuitivo y con el mínimo de intervención del usuario, ver Fig. 1. Como se menciona anteriormente 2 cámaras web son colocadas una normal al plano XZ y otra normal al plano YZ, la colocación normal no es necesariamente exacta, aún más importante que esto es que la distancia entre la mota de referencia (Fig. 3) y la cámara sea calculada. Esto se logra con una caracterización del diámetro de la mota de referencia, el cual varía con la profundidad de la mota a la cámara y por lo tanto la conversión pixel-sistema métrico se ve afectada. La posición indicada en los cruces de la Fig.1 es tomada como distancia de referencia previamente calculada con el algoritmo de calibración de Bouguet [6] y a partir de aquí cualquier variación diametral de la mota servirá para definir la profundidad de medición, por supuesto la distancia puede cambiar dentro del campo de visión de las cámaras solamente.



Fig. 1. Interfaz del Programa

## 2.2 Captura de imágenes

Para capturar las imágenes el sistema utiliza 2 cámaras web comerciales con resolución de 640 x 480 pixeles. Para lograr la captura de imágenes se programó una librería de acceso dinámico (DLL) la cual contiene las funciones necesarias para el acceso al driver y la manipulación de los parámetros básicos de una cámara web (contraste, brillo, nitidez, etc.). Dentro del programa principal se hace referencia a esta DLL con llamados a sus funciones las cuales se encuentran configuradas para que al momento de iniciar el software, se busquen las cámaras conectadas a la PC, el usuario las configure de acuerdo a sus necesidades y se inicie la visualización de imágenes. Una vez que el palpador de la maquina se encuentra en la posición requerida (punta de palpador equidistante a las cámaras, en un punto del volumen de la CMM previamente definido durante la instalación del sistema) y el usuario ha seleccionado de la base de datos el tipo de palpador que desea encontrar, se ordena que inicie la medición, con esto el sistema captura las imágenes de ambas cámaras.

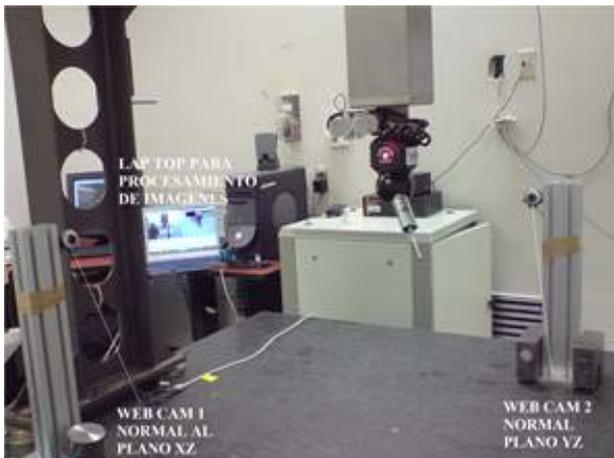


Fig. 2. Palpador y cámaras web

## 2.3 Análisis de imágenes

Ya con las imágenes capturadas, da inicio la secuencia de reconocimiento de patrones (diferentes puntas de palpador) misma que está basada en el algoritmo de correlación cruzada normalizada [7]:

$$C(u, v) = \frac{\sum_{x,y} [f(x,y) - f_{u,v}] [t(x-u, y-v) - t]}{\{\sum_{x,y} [f(x,y) - f_{x,y}]^2 \sum_{x,y} [t(x-u, y-u) - t]^2\}^{0.5}} \quad (1)$$

dónde:

$C(u, v)$  es el porcentaje de coincidencia entre la plantilla y el patrón

$f(x,y)$  es la plantilla o imagen en la que se va a buscar

$t(x-u, y-v)$  es la imagen patrón a buscar

$x$  es el ancho de la imagen de la plantilla

$y$  es el alto de la imagen de la plantilla

$u$  es el ancho de la imagen patrón

$v$  es el alto de la imagen patrón

El algoritmo se basa en comparar dos matrices, en este caso dos imágenes, una plantilla  $f(x, y)$  (en la que se va a buscar) y un patrón  $t(x-u, y-v)$  (imagen a buscar, palpador colocado). El primer patrón a buscar es una mota de referencia colocada en el centro del cabezal del palpador (ver Fig. 3, HOME del palpador) esta mota sirve como punto de referencia a partir de la cual se medirá el resto del palpador. Una vez localizada la mota en coordenadas cartesianas  $(x, y)$  dentro de la imagen comienza la búsqueda de la punta del palpador, previamente definido con la base de datos de palpadores, cuyas coordenadas  $(x, y)$  siempre estarán más abajo que la mota de referencia. En caso que el palpador se encuentre en una posición que no sea visible para la cámara (por ejemplo a  $180^\circ$  del eje óptico de la cámara) se colocó una segunda mota en la cabeza rotatoria del cabezal del palpador la cual es ubicada por el sistema si la punta del palpador no es visible (Ver Fig. 3). Esta misma secuencia se ejecuta nuevamente para la segunda imagen, obteniendo las coordenadas cartesianas de los patrones encontrados, ya sea mota-mota o mota-palpador.

De la ecuación (1) se obtiene un valor muy cercano a 1 si hay coincidencia entre  $f(x, y)$  y  $t(x-u, y-v)$  y muy cercano a cero si no existe coincidencia. Esto deja al usuario establecer un umbral para definir si se localizó o no la punta del palpador. Este umbral variara con el fondo de las imágenes tomadas por lo que se recomienda tomar imágenes con un fondo que deje contrastar la punta del palpador.

## 2.4 Calibración de las cámaras

De acuerdo con Tsai [8] la calibración de una cámara que toma en cuenta el modelo pin-hole, involucra encontrar sus parámetros intrínsecos y extrínsecos. Ambas cámaras web fueron calibradas y sus parámetros fueron calculados, la sección de resultados muestra los parámetros encontrados para cada cámara. Las ecuaciones que se utilizan para pasar del mundo al plano imagen y viceversa, se muestran a continuación.



**Fig. 3.** Cabezal con las tres motas de referencia y palpador visibles

2.4.1 Ecuación para pasar del plano imagen al mundo

$$P = KS = \begin{bmatrix} f_x & s & u_0 & 0 \\ 0 & f_y & v_0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} R & t \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (2)$$

dónde: K es la matriz de parámetros intrínsecos cuyos símbolos están definidos en la Tabla 1, y S es la matriz de parámetros extrínsecos que incluyen a R que es la matriz de rotación (o vector de rotación como los representa la Tabla 1) y t es el vector de traslación, es decir la orientación y posición de la cámara respecto de un plano de referencia establecido con un patrón de referencia, ver Zhang [9].

$$\begin{bmatrix} X_w \\ Y_w \end{bmatrix} = A^{-1}C \quad (3)$$

dónde: Xw y Yw son coordenadas en el mundo y A y C se definen en base a los elementos de la matriz P calculado en la ecuación (2).

$$A = \begin{bmatrix} P_{11} - u_i P_{31} & P_{12} - u_i P_{32} \\ P_{21} - v_i P_{31} & P_{22} - v_i P_{32} \end{bmatrix}$$

$$C = \begin{bmatrix} -P_{14} + u_i P_{34} - P_{13} + u_i P_{33} \\ -P_{24} + v_i P_{34} - P_{23} + v_i P_{33} \end{bmatrix} \quad (4)$$

dónde:  $u_i$  y  $v_i$  son las coordenadas en pixeles.

2.4.2 Ecuación para pasar del mundo al plano imagen

$$\begin{bmatrix} u_i \\ v_i \\ 1 \end{bmatrix} = P \begin{bmatrix} X_w \\ Y_w \\ Z_w \\ 1 \end{bmatrix} \quad (5)$$

### 3. RESULTADOS.

Los resultados obtenidos son adecuados, dado que se casi todas las mediciones están dentro de  $\pm 5$  mm que es lo máximo permitido para la aplicación de un mapa de corrección.

#### 3.1 Parámetros intrínsecos y extrínsecos en la calibración de las cámaras web.

Parámetros intrínsecos	Web Cam 1	U	Web Cam 2	U
$f_x$ (Longitud focal en X)	788.44	3.29	788.81	2.78
$f_y$ (Longitud focal en Y)	801.78	3.39	802.15	2.78
$s$ (cuadratura entre ejes)	0	0	0	0
$u_0$ (Punto principal X)	317.90	2.9	352.45	2.69
$v_0$ (Punto principal Y)	281.46	2.42	233.11	2.24
Coefficiente radial (1)	0.015	0.01	0.022	0.01
Coefficiente radial (2)	-0.090	0.06	-0.101	0.05
Coefficiente tangencial(1)	-0.002	0.001	-0.004	0.001
Coefficiente tangencial(2)	0.001	0.001	0.003	0.001
Parámetros extrínsecos	Web Cam 1	Web Cam 2		
R(1)	-2.15	2.13		
R(2)	-2.16	2.15		
R(3)	0.03	0.01		
T(1)	-115.44	-110.58		
T(2)	-94.34	-59.49		
T(3)	389.01	365.94		

**Tabla 1.** Parametros extrínsecos e intrínsecos de las cámaras web. Nota: las unidades de los parámetros intrínsecos incluyendo la incertidumbre expandida U son pixeles y las unidades de los extrínsecos son radianes y mm. Los extrínsecos no tienen incertidumbre pues son calculados a partir de los intrínsecos.

Estos parámetros se utilizan en conjunto con las ecuaciones (3) y (5) para convertir los pixeles en sistema métrico. Algo de hacer notar es que estos parámetros se obtuvieron con el toolbox de calibración de Bouquet [6] cuyo desarrollo está basado en la calibración de cámara propuesta por Zhang [9]. El toolbox incluye el modelo extendido pin-hole, donde las correcciones radiales y tangenciales de las lentes de las cámaras son incluidas como parámetros intrínsecos. Esto es muy importante pues las cámaras web son sensores de cierta calidad y la aberración de las lentes debe ser corregida.

**3.2 Comparación contra el software de medición de la CMM**

A continuación se muestran algunos valores obtenidos con el software de medición de una CMM y el sistema propuesto para un palpador de 5 mm:

Orientación de cabezal (grados)	CMM (mm)	Sistema (mm)	CMM - Sistema (mm)
A0, B0	Lx=0 Ly=0 Lz=-190	Lx=0 Ly=0 Lz=-190	Lx=0 Ly=0 Lz=0
A90, B0	Lx=-141 Ly=2 Lz=-49	Lx=-136 Ly=2 Lz=-55	Lx=-5 Ly=0 Lz=6
A90, B90	Lx=-2 Ly=-141 Lz=-49	Lx=-1 Ly=-137 Lz=-53	Lx=1 Ly=4 Lz=4
A90, B90	Lx=-71 Ly=-70 Lz=-149	Lx=-67 Ly=-65 Lz=-152	Lx=-4 Ly=-5 Lz=3

**Tabla 2.** Resultados de comparación entre el software de una CMM y el sistema propuesto.

Por las diferencias entre ambos sistemas podemos ver que casi todas las variaciones están dentro de  $\pm 5$  mm lo cual es suficiente para poder aplicar los mapas de corrección cuyos intervalos cuando muy cerrados se encuentran alrededor de 5 mm o más. Estas diferencias se pueden mejorar cuando se logre un mejor ajuste mecánico para poder colocar las cámaras. De la Tabla 2 se puede ver que la primera posición fue tomada como referencia, esta posición sirvió para corregir los parámetros extrínsecos de cada cámara (específicamente el

vector de traslación, coordenada  $Z_w$ , de la ecuación 5) por esto las diferencias son de cero.

**4. DISCUSIÓN**

**4.1 Ventajas**

El presente sistema tiene como principal ventaja ser sumamente práctico y versátil, ya que es posible adaptarlo a cualquier CMM. Es posible acoplarlo a un software de medición o a un hardware de corrección geométrica, ver Fig. 4. Puede desarrollarse de forma que sea más robusto y versátil. El ahorro de tiempo en el cálculo de vectores orientados espacialmente con el sistema propuesto, evitan que el usuario pueda cometer errores de medición del VP, lo que provocaría una corrección geométrica no adecuada.



**Fig. 4** Arriba, hardware de corrección geométrica para CMM manual desarrollado en CENAM. Abajo, hardware de corrección geométrica comercial para cualquier CMM.

**4.2 Desventajas**

Requiere que el eje óptico de las cámaras este orientado de manera normal a la cabeza de palpación de la CMM, a manera que la mota de referencia (Fig. 3), sea equidistante con las cámaras. Requiere de una buena caracterización del pixel para obtener un dato confiable en el Sistema Internacional. Puntas de palpador de menos de 2 mm con la calidad de imagen de las web cam no es posible localizarlas, de igual manera el ruido de fondo (objetos en el entorno) sensibilizan al sistema en la detección de falsas puntas y motas, por lo que es recomendable capturar la imagen contra un fondo que contraste. Longitudes de palpador de más de 250 mm hace casi imposible

que la mota sea equidistante a ambas cámaras pues al tratar de lograr esto la punta del palpador sale del campo de visión de alguna de las cámaras. La iluminación del recinto donde se encuentre la CMM debe ser adecuada pues esto puede llevar a que el sistema reconozca puntas de palpador o motas de referencia en otra parte de la imagen que no son las buscadas.

La posibilidad de que el uso del presente sistema se pueda generalizar dependerá de los requerimientos específicos del usuario, es decir el sistema actual es la base para el desarrollo de sistemas especializados a los requerimientos del usuario.

## 5. CONCLUSIONES

Este sistema tiene como principal área de mejora la adecuación requerida en el hardware (sistema de montaje y cámaras) para la correcta caracterización del pixel, identificación de las motas de referencia y adecuación en el montaje de las cámaras para evitar obstrucciones en el volumen de medición.

Actualmente en el Centro Nacional de Metrología (CENAM) se ha desarrollado un hardware de corrección de coordenadas para CMM del tipo manual (se está desarrollando la versión para maquinas del tipo CNC) el cual se beneficia enormemente de este sistema ya que lo automatiza al no requerir la introducción manual del VP, ver Fig. 4. El software desarrollado (Ver Fig. 1) permite comunicación inalámbrica tanto para iniciar la medición así como para mandar el VP de manera inalámbrica a otra PC o a un receptor previamente configurado y desarrollado, que puede ser parte del hardware con que cuenta el CENAM o el hardware comercial.

De igual manera en el CENAM se desarrolló un hardware lector de escalas de CMM el cual ofrece la posibilidad de desarrollar un software de medición propio, adecuado a las necesidades del usuario, mismo software necesita conocer el VP para aplicar un mapa de corrección y lo puede hacer utilizando el sistema propuesto.

Como trabajo futuro se implementara el sistema utilizando el mismo par de cámaras pero de manera estéreo y no paralelas a los planos de medición de la CMM. Esto permitiría mejorar el sistema de montaje y probablemente reducir el error de medición del sistema. También se desarrollaran otros algoritmos para la detección de la punta del palpador que permitan evitar la sensibilidad del sistema a ruido de fondo.

## REFERENCIAS

- [1] O. Icasio, E. Trapet, Medición de errores geométricos sistemáticos en máquinas de medición por coordenadas por el método de barra de bolas, Simposio de Metrología CENAM 2002.
- [2] R. J. Hocken y P. H. Pereira Coordinate Measuring Machines and Systems, New: CRC Press, Cap. 6, pag. 93-124, 2012 y Cap. 12, pag. 319-359, 2012.
- [3] Trapet E., Bartscher M., Franke M., Balsamo A., Costelli G., Torre S., Kitzsteiner F., San Martín F., Methods and Artifacts to Calibrate Large CMM's, Proceedings of the 1st international EUSPEN conference, Bremen, ISBN 3-8265-6085-X, Vol. 2, S. 391-394, 1999.
- [4] H. Schwenke, M. Franke, J. Hannaford Error mapping of CMMs and machine tools by a tracking interferometer, CIRP Annals 2005, Vol. 54/1, p. 475-479.
- [5] O. Icasio-Hernández, Tesis de maestría: Método y Módulo Electrónico para Mejorar la Exactitud de Máquinas de Medición por Coordenadas. Universidad de Guanajuato, México 2005.
- [6] Jean-Yves Bouguet, Camera Calibration Toolbox for Matlab, Página web: [http://www.vision.caltech.edu/bouguetj/calib\\_doc/index.html](http://www.vision.caltech.edu/bouguetj/calib_doc/index.html)
- [7] J. P. Lewis "Fast Normalized Cross-Correlation", Vision Interface, Vol. 10, pag. 120-123, 1995.
- [8] Tsai R. A Versatile Camera Calibration Technique for High-Accuracy 3D Machine Vision Metrology Using Off-the-shelf TV Cameras and Lenses IEEE J. Rob. Autom. 3(4) 323-44, 1987.
- [9] Zhang Z. Flexible camera calibration by viewing a plane from unknown orientations IEEE Int. Conf. on Computer Vision (ICCV99) pp 66673, 1999.

# CALIBRACIÓN DE REGLAS DE VIDRIO UTILIZANDO EL MÉTODO DE PROCESAMIENTO DE IMÁGENES

Eduardo F. Herrera, Carlos Colín  
Centro Nacional de Metrología, CENAM  
km 4.5, Carretera a los Cúes, El Marqués, Querétaro, México  
(442) 2110500 ext. 3288, eherrera@cenam.mx

**Resumen.** El presente trabajo muestra una metodología opcional para la calibración de reglas de vidrio con sistemas de visión de uno y dos ejes. Para la medición se emplea procesamiento de imágenes y se utiliza el gradiente como criterio de aproximación para detección de bordes de los trazos de la regla, se aplican diferentes interpolaciones para aumentar la resolución y se utiliza la técnica de mínimos cuadrados para optimización en el análisis de los datos, y de esta forma, obtener el cálculo de posición del trazo de la línea en la imagen con precisión subpixel y extrapolarlo con gran exactitud al mundo real. Esta metodología puede ser considerada como una herramienta complementaria en la calibración reglas de vidrio, ajuste y calibración de sistemas de visión para laboratorios de metrología dimensional.

**Palabras clave:** Reglas de vidrio, calibración, sistemas de visión, incertidumbre de medición, procesamiento de imágenes, bordes, líneas, gradiente.

## 1. INTRODUCCIÓN

La trazabilidad de patrones y/o instrumentos de medición se logra con la calibración de los mismos. En particular la calibración de reglas de vidrio y su trazabilidad a la unidad de longitud son referencia para la calibración de instrumentos de visión en una y dos dimensiones. Estos instrumentos muestran métodos de medición por comparación contra escala, en el caso de dos dimensiones 2D, la toma de puntos se aproxima al cálculo de geometrías y a su vez a la medición de cotas, tales como, distancias, ángulos y diámetros. En la literatura metrológica no hay una norma como tal para la calibración de reglas y se siguen recomendaciones hechas por laboratorios primarios para su medición. Este artículo propone un método de calibración de reglas utilizando un sistema de visión, esta metodología permite determinar la posición de los trazos de cada línea y su error de medición. Esto se realiza mediante procesamiento de imágenes, primeramente realizando una interpolación para incrementar la resolución de la imagen y de forma secundaria aproximar la primera derivada como criterio de detección de bordes a nivel subpixel en cada trazo de la regla y en conjunto con la posición del eje de la platina de medición se obtiene una referencia única para el cálculo de las distancias entre líneas y error de medición. En la Sección 2 se presenta la metodología que describe el método adoptado para la calibración de

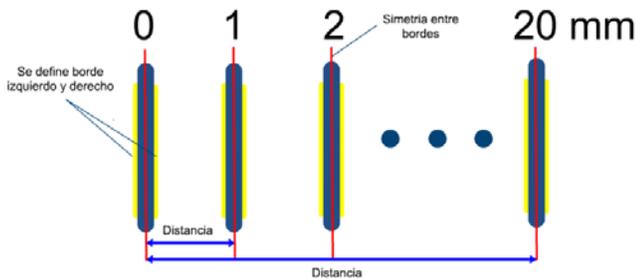
reglas, se hace referencia a dos tipos de interpolación, lineal y Lagrange, los cuales tienen como objetivo mejorar la resolución de la imagen. En la Sección 3 se describe el estado del arte, se menciona el criterio de derivación y el gradiente como un filtro de detección de bordes en una imagen, cálculo de bordes con precisión subpixel, calibración de tamaño de pixel de la CCD y cálculo de la línea en el mundo real. En la Sección 4 se presentan los errores de medición y su estimación de incertidumbre. En la Sección 5 se presenta el análisis de la interpolación lineal y Lagrange así como la validación del método; por último en la sección 6 se presentan las conclusiones del trabajo.

## 2. METODOLOGÍA

### 2.1. CALIBRACIÓN DE REGLAS

En la literatura como tal no existe una norma que especifique como realizar la calibración de reglas. Aunque existe normas como JIS B7516, JIS B7153, JIS B7541 que se refieren a la composición del sistema de medición, especificaciones de material, grado, tolerancias y dimensiones de la regla, no se especifica de una manera clara el cómo medirlas, por lo que se siguen recomendaciones hechas por los Institutos Nacionales de Metrología (NMI) para su calibración. Para calibrar y determinar el error de medición de la regla es necesario definir sus trazos y a partir de estos

calcular las distancias respecto a una referencia, que por lo general es la línea 0. Para calcular las distancias es importante definir los bordes de cada trazo, tanto borde izquierdo como borde derecho y a partir de estos construir una característica de simetría como una línea o un punto. La importancia de dicha característica es definir un criterio de posición único para cada línea y en todos los trazos de la regla, tal como se muestra en la figura 1.

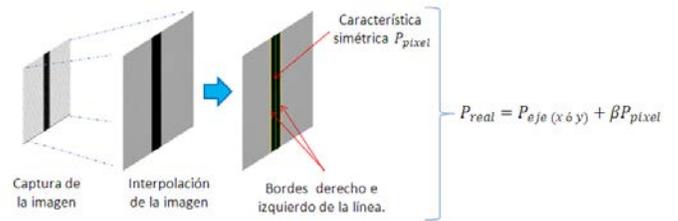


**Fig. 1.** Medición de distancia entre simetría entre bordes de la línea

De tal forma que la distancia entre líneas se calcula a partir de la distancia de las características de simetría de cada trazo de la regla con respecto a la referencia, y el error de medición  $E$  se determina por la distancia medida menos su valor nominal tal como se describe en [1].

$$E = Distancia_{Medida} - Distancia_{Nominal} \quad (1)$$

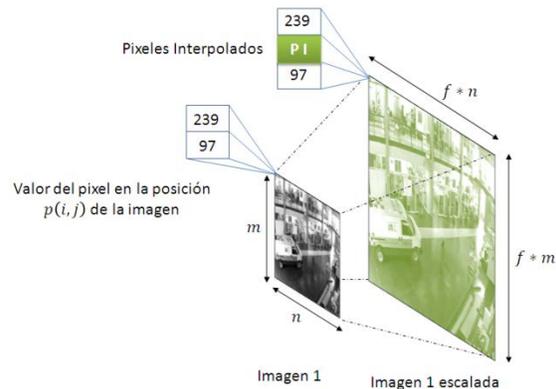
La metodología propuesta en este artículo para calibración de reglas vidrio radica en utilizar un sistema de visión como una escala unidimensional y realizar un pos-procesamiento de la captura de las imágenes de los trazos de la regla. Los pasos a seguir son los siguientes: Captura de la imagen de línea, incremento de resolución de la imagen por técnicas de interpolación, cálculo de característica de simetría de la línea con precisión subpixel  $P_{pixel}$  y cálculo de posición de la línea en el mundo real  $P_{real}$ , esto como resultado de utilizar el tamaño de pixel  $\beta$  de la CCD y la posición de la platina del eje "x" ó "y" ( $P_{eje}$ ) del sistema de visión en donde se encuentra alineada la regla. Ver figura 2.



**Fig. 2.** Pasos de la metodología.

## 2.2. INTERPOLACIÓN DE UNA IMAGEN

Para incrementar la resolución en la detección de características en una imagen el primer paso consiste en aplicar una interpolación, el objetivo es conseguir mayor información al realizar la estimación de la información faltante a partir de los pixeles vecinos. Es decir si  $m \times n$  representa el tamaño de la imagen en vertical y horizontal entonces la imagen escalada es de dimensiones de  $f_e * (m \times n)$ , donde  $f_e$  es el factor que representa el número de pixeles interpolados como lo muestra la figura 3.



**Fig. 3.** Interpolación de una imagen.

Para este trabajo se implementan dos técnicas de interpolación Lineal y Lagrange, las cuales sirven para mejorar la resolución de las imágenes. En la etapa de experimentación se muestran los resultados de cada técnica y en las conclusiones se discute el peso que tiene cada una en la detección de bordes de la línea.

## 3. ESTADO DEL ARTE

### 3.1. DERIVADA EN UNA IMAGEN

Una imagen digital puede ser expresada como una función bidimensional  $f(x, y)$  y sus bordes se pueden definir como transiciones entre regiones de niveles de

gris definidos como un cambio significativos entre dos o más pixeles adyacentes, como se menciona en [2], [5] y [6]. Los cambios abruptos en los valores de la función de intensidad de una imagen están asociados con la primera derivada de la función, la cual representa un vector que apunta a la dirección de máxima variación en el plano  $xy$  y cuyo modulo es proporcional a este valor. Este vector se le denomina gradiente y está definido por las ecuación 2, su magnitud por 3 y su dirección por 4.

$$\nabla f(x, y) = \begin{bmatrix} \frac{\partial f(x,y)}{\partial x} \\ \frac{\partial f(x,y)}{\partial y} \end{bmatrix} \quad (2)$$

$$MAG[\nabla f(x, y)] = \sqrt{\left(\frac{\partial f(x,y)}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial f(x,y)}{\partial y}\right)^2} \quad (3)$$

$$\theta = \arctag\left(\frac{\frac{\partial f(x,y)}{\partial x}}{\frac{\partial f(x,y)}{\partial y}}\right) \quad (4)$$

### 3.2. GRADIENTE DE UNA IMAGEN

El operador gradiente se puede aproximar de forma discreta como la diferencia entre pixeles adyacentes tal como se muestra en las ecuaciones 5 y 6. El gradiente fila está definido por la derivada parcial en  $y$  (ecuación 5) y el gradiente de la columna está definido por la derivada parcial en  $x$  (ecuación 6), este último será utilizado como detector de bordes en los trazos de la regla.

$$\frac{\partial f(x,y)}{\partial y} \approx \nabla_y f(x, y) = f(x, y) - f(x, y - 1) \quad (5)$$

$$\frac{\partial f(x,y)}{\partial x} \approx \nabla_x f(x, y) = f(x, y) - f(x - 1, y) \quad (6)$$

La forma de obtener el gradiente  $G$  es mediante el operador convolución tal como se menciona en [2]. Esto se realiza al manipular la función  $f$  que representa la imagen y utilizar una máscara  $H$  como se muestra en 7, la cual representa una matriz de diferencias entre columnas.

$$. H = \begin{bmatrix} 1 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (7)$$

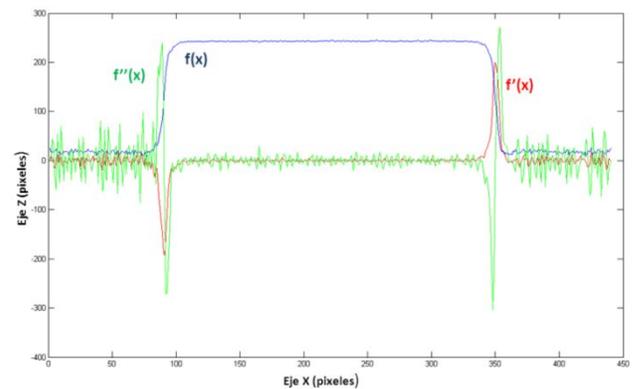
La máscara  $H$  en realidad representa la razón de cambio en una vecindad de pixeles, es decir la diferencia que existe entre las regiones de niveles de gris de la imagen. La función  $G$  no es más que el

impulso de respuesta de la función de la máscara  $H$  sobre la función  $f$  y está dado por la ecuación 8.

$$G = f(x, y) \otimes H(x, y) \quad (8)$$

### 3.3. DETECCION DE BORDES Y CRITERIO DE POSICION DE LINEA EN UNA IMAGEN $P_{pixel}$ .

Una vez propuesto que una imagen digital puede ser expresada como una función en el plano  $xy$  y es derivable. Los bordes izquierdo y derecho de la imagen de la línea pueden ser expresados como una razón de cambio a través de la primera y segunda derivada de la imagen tal como se muestra en la figura siguiente.

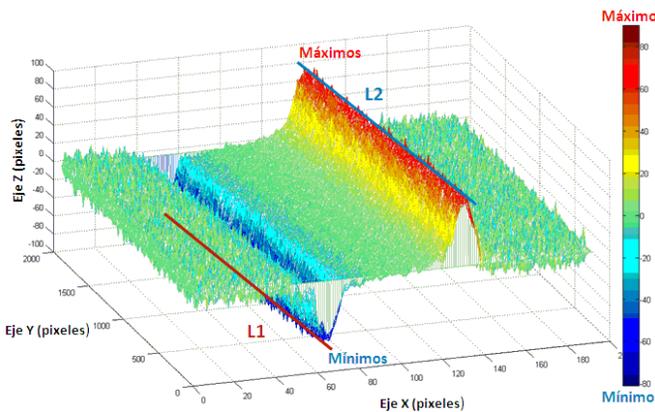


**Fig. 4.** Primera y segunda derivada de  $f(x)$  de la línea en el renglón  $i$ .

La idea básica del gradiente de una imagen como detector de bordes se describe en la figura 4, en color azul se muestra la función escalón  $f_i(x)$  la cual representa el contorno de la línea en el  $i$ -ésimo renglón en el plano  $xy$  de la imagen. En color rojo se muestra la derivada de orden uno de la función  $f_i(x)$  la cual muestra dos puntos de interés, un máximo y un mínimo, dichos puntos describen la pendiente de la función en el punto  $x$ . Hay que resaltar que el criterio de máximo y mínimo de la función permanece constante en el análisis y en cada uno de los trazos de la regla, por lo que este argumento será considerado como un estimador suficiente para la detección de bordes en todas las líneas. La segunda derivada en color verde se define como el laplaciano de la imagen. Aunque la derivada de orden dos responde a las transiciones en la intensidad de la imagen al igual que el gradiente, se emplea en pocas ocasiones debido a que el operador es sensible en exceso a la presencia

de ruido, además puede dar lugar a bordes dobles. Su uso más generalizado es en la localización de bordes usando la propiedad de cruce por cero, pero en este artículo no será considerado como tal, debido al exceso de ruido que tiene la imagen una vez que aplica la interpolación.

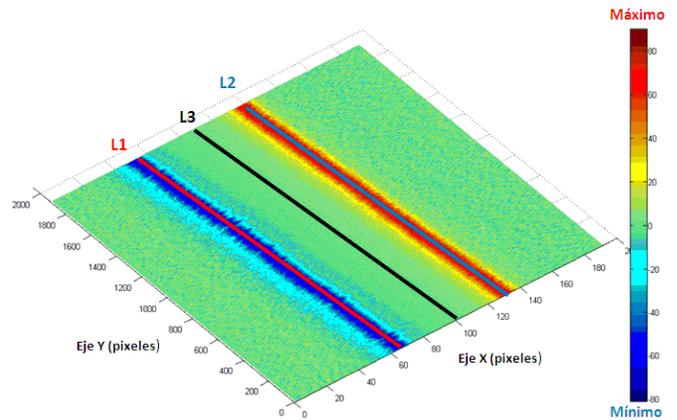
Una vez ejecutado el operador convolución sobre toda la imagen de la línea del renglón 1 hasta  $n$ , la función  $G$  estará determinada por la relación que existe entre los píxeles adyacentes de la función  $f$  y los cambios de intensidad entre ellos, los máximos (color rojo) y mínimos (color azul) se consideran los puntos de interés, ver figura 5. A través del método de mínimos cuadrados se relaciona los valores máximos y mínimos de la función y se ajusta a dos rectas  $L_1$  y  $L_2$  las cuales representan los bordes de la línea, como se muestra en la siguiente figura.



**Fig. 5.** Ajuste de rectas  $L_1$  y  $L_2$  por mínimos cuadrados de máximos y mínimos de la función  $G$ .

Para definir la característica de simetría entre los bordes de la línea, se determina el punto medio de los renglones 1 hasta  $n$  entre las líneas  $L_1$  y  $L_2$  a través de la ecuación 9 y de forma secundaria estos puntos medios se relacionan aplicando mínimos cuadrados, y así obtener  $L_3$ , la cual está definida por la pendiente  $m$  y la ordenada al origen con precisión subpíxel  $b$  la cual se define como característica de simetría y criterio de posición  $P_{pixel}$  de la línea en el plano  $xy$  de la imagen. Ver figura 6.

$$x_m(i) = L_1(i, j) + \frac{L_2(i, j) - L_1(i, j)}{2} \quad (9)$$



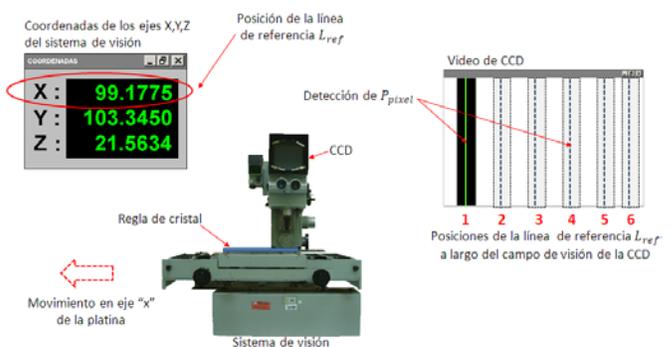
**Fig. 6.** Punto medio y ajuste de recta  $L_3$  por mínimos cuadrados.

### 3.4. CALIBRACIÓN DE TAMAÑO DE PÍXEL $\beta$

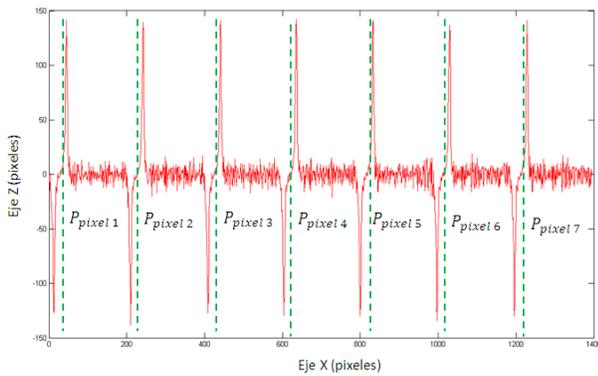
Para relacionar la posición  $P_{pixel}$  del trazo de línea de la imagen con su posición en el mundo real  $P_{real}$ , es necesario encontrar un factor de equivalencia entre ambas posiciones, el cual está determinado por el tamaño de píxel  $\beta$  como lo muestra la ecuación 10.

$$P_{eje} = \beta P_{pixel} \quad (10)$$

El procedimiento de calibración para calcular el tamaño de píxel es similar al propuesto en [3], se utiliza al sistema de visión como una escala unidimensional y relacionar las posiciones del movimiento del eje  $x$  ó  $y$  de la platina de medición, con las posiciones  $P_{pixel}$  de la línea de referencia  $L_{ref}$  a lo largo del campo de visión de la cámara tal como se ejemplifica en las figuras 7 y 8.



**Fig.7.** Esquema de calibración del tamaño de píxel.



**Fig. 8.** Posición  $P_{pixel}$  de la línea de referencia a lo largo del campo de visión de la cámara.

De tal manera que se obtienen tantas ecuaciones como posiciones de la línea de referencia a lo largo del campo de visión de la cámara, las cuales serán una redundancia del desplazamiento de la posición de la longitud de  $L_{ref}$  con la posición  $P_{pixel}$  en la imagen y la solución estará dada por  $\beta$ .

$$\begin{aligned} P_{eje\ 1} &= \beta P_{pixel\ 1} \\ P_{eje\ 2} &= \beta P_{pixel\ 2} \\ P_{eje\ 3} &= \beta P_{pixel\ 3} \\ &\vdots \\ P_{eje\ n} &= \beta P_{pixel\ n} \end{aligned}$$

Una vez determinado  $\beta$  la posición de la línea en el mundo real está dada por la ecuación 11.

$$P_{real} = P_{eje} + \beta P_{pixel} \tag{11}$$

De tal manera que la distancia entre líneas estará determinada por la ecuación 12, donde  $i$  es el número de línea a analizar.

$$Distancia_{(i)} = P_{real\ (0)} - P_{real\ (i)} \tag{12}$$

#### 4. INCERTIDUMBRE DE MEDICIÓN

El modelo para cálculo de incertidumbre de reglas de vidrio al utilizar un sistema de visión y procesamiento de imágenes se muestra en la ecuación 13.

$$l = L[1 + \alpha_p \theta_p - \alpha_e (\delta\theta + \theta_p)] + \delta_{Bres} + \delta_B + \delta_{cos} + \delta_{Rec} \tag{13}$$

Donde  $L$  es la longitud medida por las escalas de microscopio,  $\alpha_p$  es el coeficiente de expansión térmica de las escalas de microscopio,  $\theta_p$  es la temperatura de

las escalas del microscopio,  $\alpha_e$  es el coeficiente de expansión térmica del mensurando,  $\delta\theta$  es diferencia de temperatura patrón y mensurando,  $\delta_{Bres}$  es la resolución en la detección del borde,  $\delta_B$  es la receptibilidad en la detección del borde,  $\delta_{cos}$  es el error de coseno,  $\delta_{Rec}$  error en la rectitud de las guías de los ejes de la platina del microscopio.

El modelo presenta como principal variable de influencia en el proceso de medición la temperatura, tal como lo muestran los coeficientes de sensibilidad en las ecuaciones 14, 15, 16, los cuales afectan directamente a la longitud.

$$\frac{\partial l}{\partial \alpha_e} = L(\delta_\theta - \theta_p) \tag{14}$$

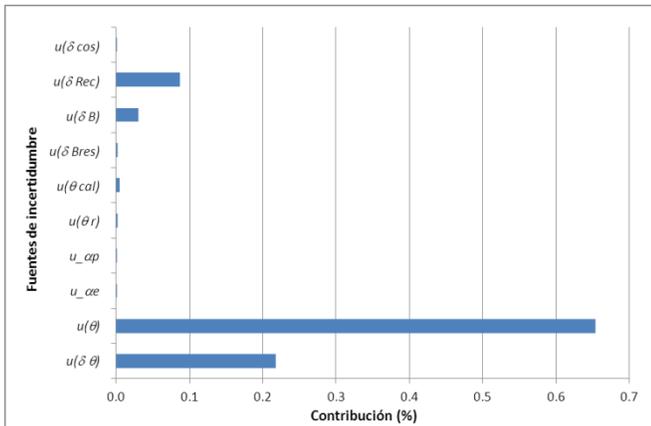
$$\frac{\partial l}{\partial \delta_\theta} = -L\alpha_e \tag{15}$$

$$\frac{\partial l}{\partial \theta_p} = L(\alpha_p - \alpha_e) \tag{16}$$

Por lo tanto para obtener una mejor incertidumbre en la medición, debemos controlar y medir la temperatura, tanto en el ambiente del laboratorio tal como lo expresa la ecuación 14, así como en las escalas del patrón (microscopio) y el mensurando como lo muestran las ecuaciones 15 y 16. En caso de no conseguir un control óptimo de esta se puede ser más previsor y considerar el peor de los casos, haciendo variar algunos parámetros tales como: la variación de temperatura en el laboratorio y la diferencia de temperatura entre patrón y mensurando. En la tabla 1 se muestran los parámetros de medición a considerar en la calibración y en la gráfica 1 se muestra la contribución al cálculo de incertidumbre de cada uno ellos.

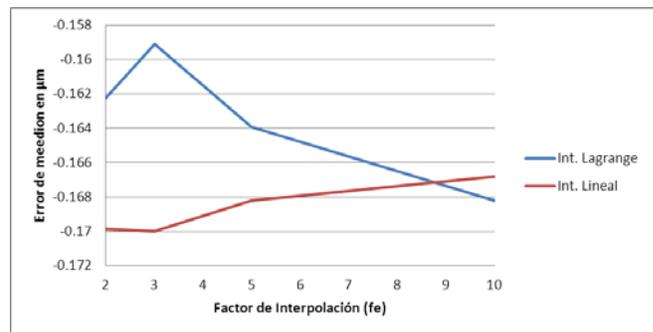
Parámetros de medición	Incertidumbre
Alineación de la regla en el eje	$u(\delta_{cos})$
Rectitud de guías del microscopio	$u(\delta_{Rec})$
Repetibilidad en detección de borde	$u(\delta_B)$
Resolución en detección de borde	$u(\delta_{Bres})$
Certificado de calibración del termómetro	$u(\theta_{cal})$
Resolución del termómetro	$u(\theta_r)$
Coficiente de expansión térmica del patrón	$u_{\alpha_p}$
Coficiente de expansión térmica mensurando	$u_{\alpha_e}$
Variación de temperatura en el Laboratorio	$u(\theta)$
Diferencia de temperatura patrón-instrumento	$u(\delta\theta)$

**Tabla 1.** Parámetros de medición a considerar para el cálculo de incertidumbre.



**Grafica 1.** Contribución de cada parámetro al cálculo de incertidumbre.

**Tabla 2.** Tamaño de pixel respecto a la interpolación y factor de escala  $f_e$ .

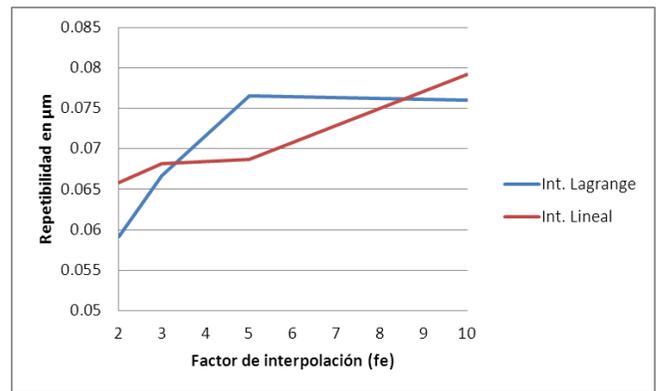


**Grafica 2.** Relación de error de medición respecto al factor de interpolación.

## 5. EXPERIMENTACIÓN

### 5.1 ANÁLISIS DE INTERPOLACIÓN LINEAL Y LAGRANGE

Para en análisis de interpolación se determinaron dos parámetros, tamaño de pixel y error de medición, los cuales tiene como objetivo seleccionar la interpolación y el factor de escala más adecuado para el proceso de calibración. En la tabla 2 columna 3 se muestra los tamaños de pixel obtenidos por las técnicas de interpolación Lagrange y lineal con un factor de escala ( $f_e$ ) de 2, 3, 5 y 10. Para el análisis del error de medición se utilizó una regla Patrón de vidrio HL-250, marca Mitutoyo, serie 96351, con valores de calibración obtenidos por del National Institute of Standards and Technology (NIST) y por el Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB). Las gráficas 2 y 3 muestran el error de medición en la distancia nominal 10 mm de la regla (con valor de calibración de  $-0.07 \mu\text{m}$  por el NITS y  $-0.16 \mu\text{m}$  por el PTB) y la repetibilidad con los diferentes factores de escala y los dos tipos de interpolaciones.



**Grafica 3.** Relación de repetibilidad en la medición respecto al factor de interpolación.

### 5.2 VALIDACIÓN DEL MÉTODO

Para validar el método propuesto en este trabajo se utiliza el sistema de visión manual de tres ejes, marca Leitz, con certificado de calibración CNM-CC-740-109/2013, trazable al Patrón Nacional de Longitud CNM-PNM-2 con características metrologías mostradas en la tabla 3.

Técnica de Interpolación	Factor de escala $f_e$	Tamaño de pixel $\mu\text{m}$
Lagrange	2	0.27799
	3	0.27804
	5	0.27805
	10	0.27804
Lineal	2	0.27802
	3	0.27803
	5	0.27800
	10	0.27811

Alcance de medición (mm)		
X	Y	Z
150	100	150
Amplificación: 60x hasta 1200x		
Iluminación		
Trasmisión	Reflexión	Anillo
Resolución		0.1 $\mu\text{m}$

**Tabla 3.** Características del microscopio Leitz.

Para validar el método se utilizó la regla Patrón de vidrio HL-250, marca Mitutoyo. Se utilizó un método de comparación contra escala del microscopio y una amplificación de 1200x. Los errores medidos fueron comparados contra los errores de medición reportados en los certificados de calibración de la regla. Durante la medición se registró una temperatura de 20.0 °C con variaciones que no excedieron  $\pm 0.5$  °C. La contribución en la estimación de incertidumbre para el análisis en la detección de bordes y el criterio posición de la línea  $P_{pixel}$  estará dado por la resolución en la detección del borde ( $\delta_{Bres}$ ), que fue igual a  $5 \times 10^{-3} \mu\text{m}$  y repetibilidad en detección de borde ( $\delta_B$ ) de  $0.07 \mu\text{m}$ , dichos valores son los máximos valores encontrados durante la medición de la regla. Se consideró una rectitud de la guía del eje X de  $0.4 \mu\text{m}$  y el error de coseno de  $0.1^\circ$  (alineación de la regla respecto del eje X). De acuerdo al modelo de la ecuación 13 la incertidumbre expandida para el intervalo de medición entre 0.01 mm y hasta 150 mm se muestra en la ecuación 16; donde  $L$  está en mm y  $U$  en  $\mu\text{m}$ . La incertidumbre de medida fue estimada de acuerdo a la *Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM)* [4].

$$U = \sqrt{0.10 + 2.8 \times 10^{-5} * L^2} \quad (16)$$

Esto quiere decir que para longitudes de 0.01 mm la incertidumbre de medición es de  $0.3 \mu\text{m}$  y para 150 mm la incertidumbre es de  $0.9 \mu\text{m}$ .

### 5.3 RESULTADOS

En la tabla 4 columnas 2 y 3 se muestran los resultados de calibración de la regla reportados por los institutos nacionales de metrología NIST y PTB en el intervalo 0 hasta 150 mm y en la columna 4 se muestra los resultados de calibración medidos por el CENAM. Como lo muestra la tabla 4, columnas 5 y 6, el error medido por CENAM con las incertidumbres de la ecuación 16, es equivalente con el NIST y el PTB. Cabe señalar que el método de calibración de los laboratorios NIST y PTB es diferente al utilizado por CENAM, ya que además de contar con condiciones ambientales de temperatura que no excedieron  $\pm 0.07$  °C, la medición se realiza al vacío al utilizar un interferómetro laser para la medición de desplazamiento y la detección del borde de la línea se determinó con un fotodetector. La incertidumbre de

medición reportada en el NIST no supera los 18 nm en la longitud de 150 mm y el PTB no supera los 27 nm en la misma longitud.

Nominal mm	Error de medición en $\mu\text{m}$			Grados de equivalencia	
	NIST	PTB	CENAM	NIST-CENAM	PTB-CENAM
0	0.00	0.00	0.00	0.0	0.0
10	-0.07	-0.17	-0.16	0.1	0.0
20	-0.09	-0.05	-0.14	0.1	0.3
30	-0.14	-0.19	0.02	0.5	0.6
40	-0.17	-0.23	-0.23	0.2	0.0
50	-0.23	-0.43	-0.50	0.6	0.2
60	-0.28	-0.31	-0.36	0.2	0.1
70	-0.37	-0.46	-0.25	0.3	0.4
80	-0.41	-0.51	-0.50	0.2	0.0
90	-0.48	-0.57	-0.58	0.2	0.0
100	-0.55	-0.65	-0.53	0.0	0.2
110	-0.60	-0.66	-0.28	0.5	0.6
120	-0.66	-0.73	-0.76	0.1	0.1
130	-0.72	-0.83	-0.63	0.1	0.3
140	-0.77	-0.79	-0.90	0.2	0.1
150	-0.75	-0.82	-0.85	0.1	0.0

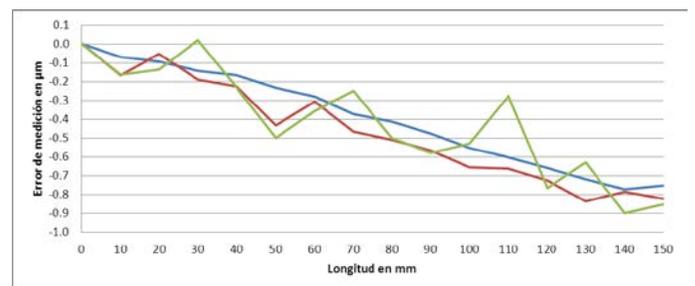
**Tabla 4.** Error de medición y Grado de Equivalencia de regla Mitutoyo en el intervalo 0-150 mm.

Como ya se mencionó en la columna 5 y 6 de la tabla 4 se muestra el grado de equivalencia (G.E.) que se determinó mediante la ecuación 17. La función del G.E. de indicador de equivalencia de los errores reportados de las mediciones entre NIST-CENAM y PTB-CENAM y su incertidumbre de medición, un  $GE \leq 1$  es alentador e indica la posibilidad de mejora en el proceso de medición.

$$GE = \frac{|E_{LAB1} - E_{LAB2}|}{\sqrt{U_{LAB1}^2 + U_{LAB2}^2}} \quad (17)$$

Donde:

- $E_{LAB1}$  Error en el trazo determinado por el laboratorio 1.
- $E_{LAB2}$  Error en el trazo determinado por el laboratorio 2.
- $U_{LAB1}$  Incertidumbre expandida laboratorio 1.
- $U_{LAB2}$  Incertidumbre expandida laboratorio 2.



**Grafica 4.** Error de medición de regla, en color azul representa al NIST, en color rojo al PTB y en verde al CENAM.

## 6. CONCLUSIONES

El trabajo propone una metodología opcional para la calibración de reglas de vidrio y en general puede ser considerada una guía práctica dirigida a laboratorios de metrología dimensional para la calibración de reglas de vidrio.

El método mostró ser un procedimiento confiable en las mediciones al obtener una repetibilidad en el trazo de la detección de la línea por debajo de la resolución y en condiciones no tan favorables en el control de temperatura ofrecer una incertidumbre de medición de  $0.3 \mu\text{m}$  en  $0.01 \text{ mm}$  y por debajo de los  $1 \mu\text{m}$  hasta longitudes de  $150 \text{ mm}$ . Por lo que puede ser considerada como una herramienta complementaria que disminuye el tiempo de calibración de reglas de vidrio y ser utilizada para el ajuste y calibración de sistemas de visión.

La principal variable de influencia en la medición de reglas es la temperatura, tal como se muestra en la gráfica 1, en el caso de la ecuación 16, si se consideran condiciones ideales de medición, es decir el control de temperatura en el laboratorio es  $20.0 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\delta\theta$  menor a  $0.1 \text{ }^\circ\text{C}$  e igual coeficiente de expansión térmica patrón y mensurando entonces la incertidumbre de medición se reduciría un 36%.

Para la etapa de interpolación se experimentó con dos técnicas: Lineal y Lagrange. Respecto a la determinación de tamaño de pixel, se encontró un error entre técnicas y factores de interpolación menor a un  $1 \text{ nm}$  que no es significativo para dicho cálculo. No tanto así como en la calibración de la regla, ya que existe una correlación entre el factor escala, el error de medición y la repetibilidad en las mediciones tal como se muestra en las gráficas 1 y 2. Aunque las dos técnicas hasta cierto punto mostraron eficiencia, se recomienda utilizar un  $f_e$  menor a 3 y utilizar una interpolación polinomial como es Lagrange debido a que utiliza una mayor información entre la vecindad de píxeles de la imagen. Es importante mencionar que esta etapa no es concluyente como se hubiera esperado y puede estar en duda su valor agregado al hacer interpolación en la imagen, ya que al realizar dicho cálculo el valor del pixel interpolado puede ser redundante al utilizar información de la vecindad y posiblemente no tenga gran aportación a la metodología. El incremento de resolución en la imagen también puede darse por el

incremento de resolución de la cámara y por un sistema óptico con mayor amplificación, lo que podría evitar la etapa de interpolación aunque implicaría un mayor costo.

Aunque los valores en el cálculo del error de medición son equivalentes entre los tres laboratorios no lo es así en la estimación de incertidumbre como lo muestra la ecuación 16, debido a la variable de influencia de la temperatura y en la resolución para detección del borde la cual se encuentra determinada en el caso del NIST y PTB por la medición interferométrica. Lo que implica un punto de mejora en el procedimiento de medición del laboratorio de Micrometrología del CENAM. No obstante la validación del método está soportada por la equivalencia metrológica de los resultados en comparación con los errores de medición reportados por los laboratorios NIST y PTB y soportada por la incertidumbre de medición estimada.

Es importante mencionar que el uso del gradiente para la detección en el trazo de la regla es un "criterio" y como tal debe de ser tomado. En la literatura existe muchos trabajos los cuales aborda el problema de "calibración de reglas de vidrio" (*line scales*) con diferentes técnicas algunas más complejas que otras, en donde el valor de la metodología radica en su validación.

Los excelentes resultados de la metodología de calibración propuesta en este artículo, da pauta para desarrollar un proyecto para habilitar un microscopio CARL ZEISS JENA con el que cuenta la Dirección de Metrología Dimensional del CENAM, en este se automatizará el movimiento del eje x de la platina de medición para hacer un sistema CNC, se incorporará un interferómetro láser y una CCD o un fotodetector para determinar la posición del trazo de la regla. Lo anterior con el objetivo de contar con un sistema de medición automatizado que cumpla las necesidades metrológicas para reglas de alta exactitud y de esta manera fortalecer los servicios de calibración de reglas que ofrece el laboratorio de Micrometrología ofreciendo servicios de calibración de menor incertidumbre.

**REFERENCIAS**

- [1] Colín Castellanos, Carlos y Herrera Martínez Eduardo F., "740-AC-P.145 Procedimiento de calibración de reglas y retículas de longitud", Noviembre 2012
- [2] G. Shrivakshan, C. Chandrasekar, "A Comparison of various Edge Detection Techniques used in Image Processing", International Journal of Computer Science, Vol. 9, Issues 5, No 1, September 2012.
- [3] J. A. Muñoz, M. Rivera, "Medición robusta de líneas graduadas utilizando un sistema de visión", CIMAT, 2001.
- [4] BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP, and OIML *Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement* (Geneva: ISO), 1995
- [5] R. Maini, H. Aggarwal, "Study and comparison of Various Image Edge Detection Techniques", International Journal of image Processing (IJIP), Volume(3): Issue(1).
- [6] P. Singh, H. Singh, "A Comparison Analysis of High Pass Spatial Filters using Measurement and Automation", International Journal of Engineering Research & Technology (IJERT), 2012.
- [7] E. Trucco, A. Verri, "Introductory Techniques for 3-D computer vision, Prentice Hall, 1998.
- [8] L. Bin, M. Samiei, "Comparison for image Edge detection algorithms" IOSR Journal of Computer Engineering (IOSRJCE), 2012.

## 20 AÑOS DE DESARROLLO DE METROLOGÍA QUÍMICA EN EL CENAM Y SUS DESAFIOS

Mitani, Yoshito.

Centro Nacional de Metrología, Metrología de Materiales  
km 4,5 Carretera a los Cués Mpio. El Marqués Querétaro  
Teléfono: (442) 211-05-60  
yitani@cenam.mx

### Resumen

Se describen los sucesos críticos para formar el programa de metrología en química como una de las Áreas Técnicas del Centro Nacional de Metrología, que sirvieron como ejemplo para los países de la región y algunos países con economía no tan grande como la de México. Se detallan algunos aspectos y momentos importantes en estos 20 años de desarrollo del programa de mediciones químicas. Como conclusión, se hace mención de los retos acordados con los planteados en el Programa Institucional publicado en el periodo del 2013 al 2018.

### 1. INTRODUCCIÓN

El CENAM inició su operación en 1994 en el sitio actual del Municipio de El Marqués, en el Estado de Querétaro. El proyecto originalmente propuesto y aprobado por el Gobierno y presentado al Banco Mundial en 1991, no contemplaba explícitamente el desarrollo de la capacidad de medición en las magnitudes en química, que corresponde a la unidad de cantidad de sustancia. Esta situación era muy entendible, ya que en el seno del **Comité Internacional de Pesos y Medidas (CIPM)** la gestión para considerar un nuevo campo de medición de metrología en química se inició hasta el año de 1990, adicional a que la unidad correspondiente "mol" fue incluida como una de las 7 unidades de base por el CIPM apenas en 1971. Tras el consentimiento del CIPM en 1991, el grupo de trabajo en metrología química del mismo CIPM invitó a algunos laboratorios expertos a participar en las comparaciones de metales en agua y mezclas de gas. Posterior a esto, aceptaron que debían unificar los criterios sobre las mediciones en química, mediante aplicación de la metrología, es decir, establecer trazabilidad a las unidades SI. En 1993 se integró el Comité Consultivo sobre la Cantidad de Sustancia (CCQM)[1] y se analizó el informe de dicha comparación en su primera reunión en 1995. Este Comité hoy día se conoce como CCQM: Comité Consultivo para Cantidad de Sustancia - Metrología en Química. Como se logró la gestión del **National Institute of Standards and Technology (NIST)** en la formación del CCQM, el acercamiento del NIST hacia México permitió modificar el proyecto del CENAM inicialmente aprobado para incluir el programa de metrología en

química bajo el cargo de la Dirección de Metrología de Materiales. De esta manera, el programa de metrología química fue incluido en el proyecto CENAM, lo que modificó el curso que se venía desarrollando en el país, con los numerosos esfuerzos para establecer el Centro Nacional de Metrología y se dió un nuevo giro en el desarrollo del Centro, con el monto de 30 millones de dólares por el préstamo del Banco Mundial y otro monto igual aportado por el presupuesto fiscal para un periodo de 4 años, que comprendió de 1992 a 1996. Al inicio de la implantación, el propósito era lograr la aceptación, por parte de la comunidad metrológica, que la metrología en química es la ciencia de las mediciones químicas y su aplicación, es decir, establecer los patrones de medición de más alta calidad metrológica en química y de materiales y diseminarla a través de la cadena de calibraciones. Sin embargo, y a pesar de esto, el principal cuestionamiento se enfocó hacia la rentabilidad del proyecto.

### 2. DISEÑO DEL ÁREA DE METROLOGÍA DE MATERIALES PARA INICIAR LAS ACTIVIDADES EN LA METROLOGÍA EN QUÍMICA

La experiencia acumulada en estos 20 años, bajo la misión del CENAM que era seguir el ejemplo del NIST, caracterizado por su gran programa de Materiales de Referencia Certificados (MRC) conocidos como Standard Reference Materials (SRM) que data de 1909, permitió reconocer que se debe dar atención al desarrollo de métodos primarios, de acuerdo al modelo que planteó el **Physikalisch Technische Bundesanstalt (PTB)** sobre adoptar un programa de metrología en

química paralelo a las demás disciplinas de la metrología, dentro del nuevo proyecto CENAM. El proyecto inicial de 1991 requirió ser modificado para desarrollar la capacidad de realizar mediciones químicas, para lograr ser un laboratorio de referencia nacional y en el que, a lo largo de estos años, se ha desarrollado metrología de alta calidad al igual que las demás disciplinas metroológicas.

- **Recursos Humanos**

En el periodo de ejecución del proyecto 1992-1995 del CENAM, la estrategia principal para el desarrollo del programa de metrología en química era el entrenamiento del personal, el cual fue enviado al NIST de 6 a 10 meses, para adquirir experiencia en la metrología aplicada a las mediciones químicas, participando en algunos programas de certificación de materiales de referencia que estaban en curso en esa Sección del NIST. En el periodo comprendido del 1992-1996 12 miembros del personal del CENAM realizaron 326 semanas de estancia en el NIST principalmente y 9 expertos de este instituto efectuaron 58 semanas de asistencia técnica. Adicionalmente, en 1994 se inició el programa de estancia en PTB donde un miembro del CENAM realizó una estancia de 64 semanas y uno más en el National Metrology Institute of Japan (NMIJ) antes NIMC en Japón, en el mismo período de tiempo y 4 personas en el Laboratory of the Government Chemist, de Inglaterra (LGC) dando un total de 48 semanas.

A lo largo de estos años han dejado de pertenecer al personal del CENAM 9 de los 17 especialistas formados. Esta problemática, que se derivó de la estructura operativa inicial no fue atendida hasta muy recientemente.

- **Infraestructura**

Se inició con el acondicionamiento de 15 espacios físicos en el edificio a remodelar con una superficie total de 596 m<sup>2</sup> para establecer los laboratorios para las capacidades de medición en química orgánica, inorgánica instrumental y gravimetría, incluyendo los métodos instrumentales de caracterización de materiales y preparación orgánica e inorgánica, como parte de la obra que se encontraba ya en curso (etapa I).

Una visita técnica al NIST en marzo de 1992 ilustró la necesidad de diseñar un espacio más apropiado para los laboratorios de metrología en química, por lo que se inició inmediatamente la negociación con la SECOFI (entonces Secretaría de Economía), para continuar con la obra etapa II. Adicional a la

adecuación de algunos edificios ya existentes, se realizó la construcción de uno nuevo, específico para desarrollar la metrología en química, con 25 laboratorios, con una superficie de 765 m<sup>2</sup>, cuyo diseño se realizó con el apoyo de los expertos del NIST, en 1993. Se incluyeron los laboratorios metroológicos para pH y Conductividad Electrolítica, Gravimetría, Coulombimetría y Metrología de Gases, con el fin de establecer los métodos de referencia equivalentes a los métodos primarios, de acuerdo a los lineamientos publicados por el CCQM. En 1994 se inició esta obra y se concluyó en 1997. A partir de esta fecha, el CENAM incluyó en su programa de operación su participación en las comparaciones internacionales, empezando con la medición de pH en 1999.

### **3. DESARROLLO DE METROLOGÍA EN QUÍMICA Y ARM/CIPM**

En 1992 se efectuaron las primeras comparaciones internacionales sobre mezclas de gas, organizadas por el CCQM, en la que participaron 11 laboratorios, coordinada por el Instituto Nacional de Metrología (INM) de los Países Bajos, que representa a los países que ya contaban con el programa de metrología de gas en su organización y algunos de ellos preparaban, por métodos gravimétricos, los gases de referencia denominado PSM (Primary Standard Material). También se organizó una comparación sobre metales en agua. En esta comparación, el NIST propuso como método primario en análisis inorgánico, el basado en ID-ICP-MS, que no se tenía contemplado en el proyecto de 1992. Estas comparaciones marcaron el inicio de las actividades de la metrología en química en el marco del CIPM, que hasta el año 2012 ha organizado 113 comparaciones y 115 estudios piloto [2], de los cuales el CENAM participó en 60 y 52 respectivamente, y registró 315 CMC, con un total de 5369 CMC a nivel mundial en el marco del Convenio de Reconocimiento Mutuo del CIPM entre los INM o los Laboratorios Designados (DI) para reconocer la equivalencia entre los países en cuanto a capacidad de medición. Este convenio fue firmado en 1999 entre los Directores de INM de los países miembros de la Conferencia General de Pesas y Medidas (CGPM) y sus asociados, ya que a partir de esta fecha cada INM se esforzó en mostrar sus capacidades de medición reconocidas a través de su participación en estas comparaciones y soportadas en su Sistema de Gestión de la Calidad (SGC). Tras recibir la primera revisión por pares en 2003, el CENAM fue aceptado como miembro pleno del CCQM a partir del 2004.

- **Planeación basada en el fortalecimiento de las capacidades de medición**

De acuerdo al universo de las capacidades de calibración y medición (CMC) registrados en la base de datos del BIPM, se tiene una idea de qué tipo de mediciones son críticas para cada país y sus alcances de acuerdo a su economía y se busca el reconocimiento de las CMC, de acuerdo al nivel de su desarrollo económico.

En el campo de mediciones químicas existen 15 categorías para mediciones químicas, biológicas y materiales avanzados [3]. La tabla anexa muestra una comparación de los números de CMC que se registraron en 2013 con respecto al país líder de cada categoría, el cual se puede considerar como el estado del arte de esa magnitud y de esta forma mostrar el avance relativo que pudiera lograrse con respecto al alcance de servicios que el país líder de cada categoría tiene, de manera relativa, considerando la prioridad sectorial que se le debe brindar a los servicios metroológicos.

CMC/ INM	QM-1 Pureza	QM-2 Disoluciones inorgánicas	QM-3 Disoluciones Orgánicas	QM-4 Gas	QM-5 Agu a	QM-6 pH	QM-7 Cond. Electro lítica	QM-8 Metal. & Aleaciones	QM-9 Mat. Avanz .	QM-10 Fluido Biolog & Mat.	QM-11 Alimento s	QM-12 Com Bust oleo.	QM-13 Sedim Suelo, Miner. y Partic.	QM-14 Otro s	QM-15 Ing. Superf Pelíc. Delg. Nano Mat.	Viscosi dad	Dens 2 Densid ad	H 7 Dureza	Total
<b>País Líder</b>	China	USA	USA	RUSI	CAN ADA	US A	BRA ZIL	ALE MANIA	ALE MANI	USA	JAPON	USA	USA	ALE MANIA	ALE MANIA	ALE MANI	ALE MANI	ALE MANIA	
<b>CMC</b>	180	73	146	417	39	9	5	153	43	208	98	33	205	20	3	67	22	<sup>24</sup>	1745
<b>Mexico</b>	53	37	66	25	11	6	2	15	5	4	15	0	75	0	0	11	20	<sup>0</sup>	345
2013 %	29	50	45	6	28	67	40	10	11	2	15	0	36	0	0	16	91	0	20
2018 %	30	50	50	10	30	70	80	20	20	20	30	10	40	10	30	20	95	10	26
CMC meta	54	37	73	41	12	7	4	30	8	40	29	3	84	2	1	13	21	2	461

**Tabla 1** Universo de la capacidad de medición alcanzable

El CENAM estableció desde la inauguración del edificio Q, en 1997, una política de prioridad para fortalecer su infraestructura metroológica en química a nivel primario, así como del mayor nivel jerárquico, con el fin de ofrecer trazabilidad a las unidades SI para las mediciones que se realizan en el país, proporcionando los materiales de referencia certificados, identificados en su momento como prioritarios, para asegurar la calidad metroológica en los campos de la química orgánica, inorgánica, electroquímica, metrología de gas, y metrología de materiales [4].

Las categorías que tienen cobertura menor a 15 % son gas, metales y aleaciones, materiales avanzados, fluidos biológicos y materiales biológicos, alimentos, combustóleo, superficie y dureza, así como el nuevo campo biomolecular que es una nueva categoría en desarrollo a nivel CIPM. Consecuentemente, la disponibilidad de

los MRC correspondiente a estas categorías depende del número de unidad a certificar.

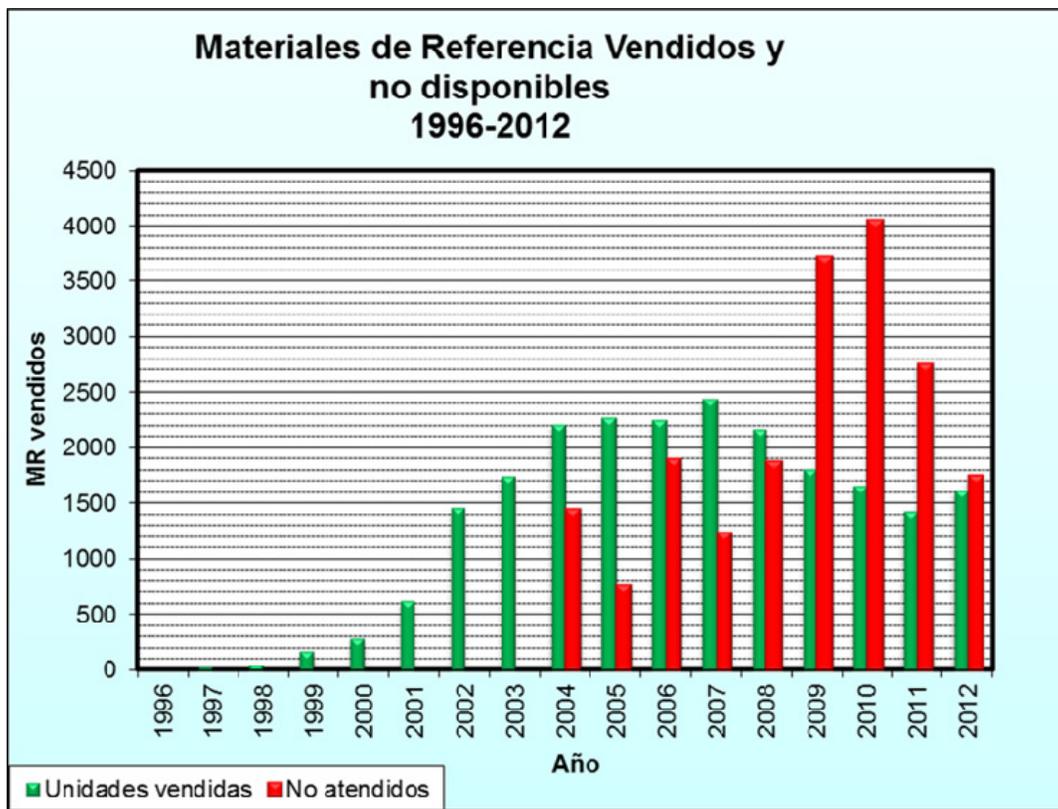
- **Planeación basada en la estimación inicial de la demanda de los MRC**

De acuerdo a una revisión en 2000 de las normas oficiales mexicanas (NOM) y las normas voluntarias (NMX) que incluyen mediciones químicas, se identificaron 967 pruebas (178 por NOM y 789 por NMX) que requerirían cada una de ellas, por lo menos, un material de referencia. Así pues, tan sólo para atender la demanda de materiales de referencia en las normas mexicanas, se requieren al menos 967 materiales de referencia. El CENAM había desarrollado hasta el 2002 alrededor de un 10% de éstos, es decir, 95 MRC. Se había estimado que alrededor del 80% de las mediciones químicas que se realizaban cotidianamente en el país no podrían

estar sustentadas en métodos validados, tampoco estarían referidas a algún patrón de medición o material de referencia certificado. Se ha observado que los resultados obtenidos por diferentes laboratorios para una misma prueba alcanzan diferencias muy significativas (hasta de un 30%) [5].

Dentro del Arreglo de Reconocimiento Mutuo de los Servicios de Calibración y Capacidades de Medición (CMC) promovido por el BIPM, el Área de Metrología de Materiales sometió, hasta el año de 2002, a revisión 155 reclamos de capacidad de medición para soportar nuestros servicios, de los

cuales fueron aprobados 44, quedaron bajo revisión 104 y los restantes fueron diferidos o retirados. Para los servicios no aprobados faltó soporte o reconocimiento internacional el cual se obtiene por medio de participaciones exitosas en las pruebas de intercomparación internacionales principalmente, aunque se debe aclarar que el espectro de intercomparaciones internacionales establecido no abarca la totalidad de los Materiales de Referencia Certificados desarrollados por el CENAM en respuesta a las necesidades de la industria nacional.



**Gráfico 1** Registro de las solicitudes de MRC atendidas y no atendidas por CENAM

**4. Capacidad de atención: Proyecto para reforzar la producción, control, certificación y distribución de materiales de referencia**

Por iniciativa de la Dirección General de Normas se gestionó la visita de un experto de la Unión Europea al CENAM en 2004 [6]. Los comentarios emitidos por el experto y las conclusiones a las que se llegaron, fueron muy congruentes con los

logros obtenidos en estos años en el CENAM, con la recomendación de promover más el programa de Productores de Materiales de Referencia Trazables (MRTC).

- **Priorización de las necesidades**

Atender las áreas críticas, teniendo en cuenta los aspectos más importantes para el país (principales exportaciones, controles más

importantes para la salud y la protección del medio ambiente, NOM que puedan ser modificadas para adaptarlas a los niveles internacionales, etc.). El perfil de los laboratorios

acreditados puede servir para definir la prioridad, ya que son los clientes directos de los MRC.

MAGNITUD	CATEGORÍA (CMC)	DEMANDA NO ATENDIDA	MRC VENDIDOS	DEMANDA TOTAL 2004-2013	% ATENCIÓN	CMC
<b>Disoluciones Inorgánicas (elementales)</b>	<b>2.1</b>	<b>5410</b>	<b>3529</b>	<b>8939</b>	<b>39.5</b>	<b>37</b>
<b>pH</b>	<b>6</b>	<b>2244</b>	<b>3409</b>	<b>5653</b>	<b>60.3</b>	<b>6</b>
<b>Conductividad electrolítica</b>	<b>7</b>	<b>1311</b>	<b>3932</b>	<b>5243</b>	<b>75.0</b>	<b>2</b>
<b>Agua (contaminada)</b>	<b>5.2</b>	<b>700</b>	<b>1378</b>	<b>2078</b>	<b>66.3</b>	<b>11</b>
<b>Químicos de alta pureza (Compuestos orgánicos)</b>	<b>1.2</b>	<b>737</b>	<b>986</b>	<b>1723</b>	<b>57.2</b>	<b>53</b>
<b>Alimentos (constituyentes nutricionales)</b>	<b>11.1</b>	<b>400</b>	<b>667</b>	<b>1067</b>	<b>62.5</b>	<b>15</b>
<b>Disol. Inorgánicas (aniónicas)</b>	<b>2.2</b>	<b>468</b>	<b>625</b>	<b>1093</b>	<b>57.2</b>	<b>0</b>
<b>Químicos de Alta Pureza (compuestos inorgánico excluyendo 131 organometálicos)</b>	<b>1.1</b>	<b>846</b>	<b>2</b>	<b>848</b>	<b>0.2</b>	<b>53</b>
<b>Disoluciones Orgánicas</b>	<b>3.4</b>	<b>112</b>	<b>380</b>	<b>492</b>	<b>77.2</b>	<b>67</b>
<b>Combustibles (productos del petróleo)</b>	<b>12.2</b>	<b>77</b>	<b>491</b>	<b>568</b>	<b>86.4</b>	<b>0</b>
<b>Propiedades Termodinámicas</b>		<b>192</b>	<b>0</b>	<b>192</b>	<b>0.0</b>	
<b>Disol. Inorgánicas (otros)</b>	<b>2.3</b>	<b>131</b>	<b>0</b>	<b>131</b>	<b>0.0</b>	<b>0</b>
<b>Gases (ambiental)</b>	<b>4.2</b>	<b>110</b>	<b>0</b>	<b>110</b>	<b>0.0</b>	<b>25</b>
<b>Propiedades Ópticas</b>		<b>23</b>	<b>78</b>	<b>101</b>	<b>77.2</b>	
<b>Fluidos y Materiales Biológicos (sangre, plasma y suelo)</b>	<b>10.1</b>	<b>50</b>	<b>0</b>	<b>50</b>	<b>0.0</b>	<b>4</b>
<b>Alimentos (otros)</b>	<b>11.4</b>	<b>43</b>	<b>0</b>	<b>43</b>	<b>0.0</b>	<b>0</b>
				<b>28331</b>		<b>273</b>

**Tabla 2** Solicitudes de MRC atendidas y no atendidas, clasificadas por las categorías de CMC.

Por ejemplo, entre los 2008 laboratorios de ensayos acreditados (de acuerdo a la estadística de noviembre 2012) por la entidad mexicana de acreditación (ema), incluyendo los laboratorios clínicos y los proveedores de ensayos de aptitud, únicamente 230 laboratorios (11 %) se registran como clientes usuarios de MRC del CENAM en los mensurandos de química y de materiales, y adquirieron un total de 1623 unidades de los 67 tipos de MRC disponibles en el 2012. En la tabla 2 se muestran los números de unidades de MRC clasificados por la categoría de CMC. Se confirma que las principales demandas se concentran en los calibrantes analíticos que corresponden a las CMC de las categorías 1, 2, 5, 6 y 7. Hay servicios que no están soportados por CMC y también hay servicios no ofrecidos a pesar de contar con CMC.

Iniciar con los patrones básicos de calibración como pH y Conductividad Electrolítica, Calibrantes de Espectrométricas y de disoluciones Orgánicas para Cromatografía, que son de las principales demandas que hemos detectado y con el fin de ampliar la cobertura para satisfacer las diversas necesidades metrológicas del país en los sectores estratégicos, el mecanismo de vinculación con los usuarios finales puede ser por medio de convenios o foros sectoriales, tales como el proyecto de investigación mediante el Fondo Sectorial SAGARPA-CONACyT 2011-2012, donde se desarrollaron 18 MRC en 11 tipos de matriz natural prioritarios al sector agroalimentario en un periodo de 15 meses y medio. La ejecución del proyecto significó una nueva experiencia del grupo de colaboradores del CENAM como un mecanismo de desarrollo y certificación de MRC específicos para un sector determinado, tanto por su complejidad, como por las exigencias del manejo apropiado de los productos naturales y por el intenso trabajo de coordinación de 72 investigadores del país con 23 asistentes de investigación. De esta manera se confirma que es importante colaborar con las entidades responsables de la evaluación de la conformidad que tienen identificadas las necesidades específicas metrológicas para fortalecer sus redes de laboratorios, como se muestra en el informe del componente sobre Organismos Genéticamente Modificado [7].

## 5. Conclusiones

La operación del Área de Metrología Química ha mostrado su solidez después de operar el programa de Metrología Química en estos 20 años, sin embargo, seguimos sin responder a la demanda de la sociedad de manera satisfactoria.

El principal reto es lograr la excelencia metrológica para las categorías estratégicamente definidas para atender las peticiones y finalmente encontrar un mecanismo apropiado para incrementar la disponibilidad de los MRC para cubrir las áreas críticas, conforme a los objetivos institucionales y lograr las metas, considerando los aspectos clave, tales como:

- a. Establecer la cadena de trazabilidad o jerarquía de calibración en mediciones químicas y biología
- b. Mejorar la disponibilidad y calidad metrológica de los calibrantes a proporcionar, mediante la mejora de la pureza de las sustancia de los calibrantes críticos.
- c. Mejorar la disponibilidad de MR en matriz natural, que es clave para la calidad de las mediciones en química.

## AGRADECIMIENTOS

Se agradece a las personas del Área de Metrología de Materiales que participaron en esta aventura en alguna parte del proceso de desarrollo de estos 20 años, con su entusiasmo y dedicación. También se agradece a las instituciones de otros países que ofrecieron su apoyo y colaboración.

## REFERENCIAS

- [1] Semerjian, Hratch G., Impact of CCQM Activities on Industry and Society, BIPM Symposium: 20 Years of CCQM, Honoring Robert Kaarls, April 17, 2013
- [2] May, Willie E, CCQM Strategy Document for Rolling Programme Development, 20th CCQM meeting, Paris, 2014
- [3] [http://www.bipm.org/utis/common/pdf/KCDB\\_CMCs.pdf](http://www.bipm.org/utis/common/pdf/KCDB_CMCs.pdf)
- [4] <http://www.cenam.mx/patrones/Default.aspx>
- [5] Martín-Blanco, Belen, Informe Final Proyecto de facilitación del tratado de libre comercio

entre Mexico y la UE PROTLCUEM, Convenio  
n° ALA/2004/6068

- [6] Mitani N. Y. & Pérez U. M. Informe de la prueba de aptitud técnica 630-Q023-0054-PA Suero Humano. CENAM. Querétaro, México, 2006.
- [7] <http://www.cenam.mx/publicaciones/gratuitas/>

## A NOVEL PROCEDURE TO CALCULATE TTT CURVES BASED ON THE INTEGRATION OF A KISSINGER-TYPE RATE EQUATION

Yadira G. Maldonado, F. Andrés Acosta, A. Humberto Castillejos and Brian G. Thomas  
 Centre for Research and Advanced Studies, CINVESTAV-Unidad Saltillo  
 Avenida Industria Metalúrgica 1062, Parque Industrial, Ramos Arizpe, Coah. México  
 Tel. +52-844-438-9600, E-mail: Humberto.castillejos@cinvestav.edu.mx

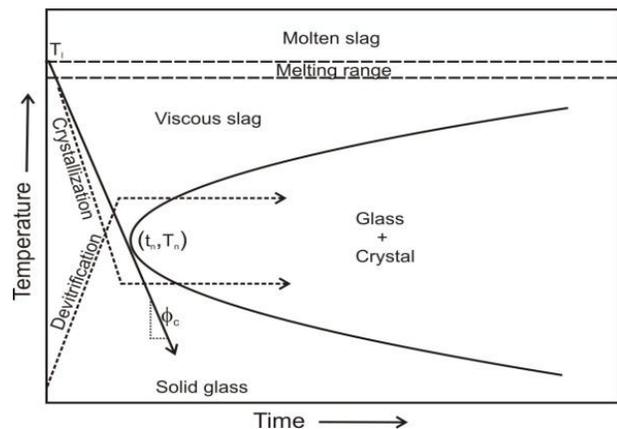
**Abstract:** Due to the rapid cooling of the slag infiltrated into the mold-strand gap, it is expected that the rate of devitrification of the glass formed plays a key role in determining the proportion of crystalline phases influencing mold heat transfer. Feldbauer et al.<sup>4</sup> pointed out that the crystallization phenomenon of a mold slag occurs according to a TTT diagram. In this investigation, a novel procedure to calculate Time-Temperature-Transformation (TTT) curves was envisaged. This is based on the integration under isothermal conditions of a Kissinger-type rate equation from differential thermal analysis (DTA). The estimated TTT curves agree very well with a validation method which consists of transformations observed metallographically by inspecting glass disks, quenched after isothermal treatment.

### 1. INTRODUCTION

Within the continuous casting machine the mold is the crucial component of the whole process. The rate and uniformity of the heat extracted from the strand is ultimately responsible for the surface quality of the product and the productivity of the machine. An excessive and/or uneven rate of heat extraction from the strand will result in thermally-induced stresses that may ultimately cause longitudinal cracks in the newly solidified shell [1]. On the other hand, insufficient heat removal may lead to a relatively weak shell that may bulge or tear upon exiting the mold [2]. The phenomena occurring in the inter-space between the mold and the solidifying shell, i.e., the formation of the air gap and of the solid and liquid slag layers, control heat transfer and lubrication in the process and therefore are the key to the prevention of cracks and other defects [3]. The crystallization tendency of the solid slag layer has a large influence on heat transfer. Thus, the study of the formation of crystalline phases in the slag layer infiltrated in the mold-strand gap has deserved great attention.

Feldbauer et al. [4] pointed out that the crystallization phenomenon of a mold slag occurs according to a TTT diagram. The diagram has a nose shape where the tip corresponds to the temperature,  $T_n$ , where the melt, when held isothermally, crystallizes in the shortest possible time ( $t_n$ , nose time). A schematic TTT diagram is shown in Figure 1. The slope of the straight line from

the liquidus temperature,  $T_l$ , to the tip of the nose gives the critical cooling rate for glass formation,  $\phi_c$  ( $= (T_l - T_n)/t_n$ ). Cooling trajectories for crystallization and devitrification are illustrated in Figure 1, the starting points for the trajectories are temperatures equal or above the liquidus temperature,  $T_l$ , of the slag and temperatures below the glass transition temperature, respectively.



**Figure 1. Schematic of a typical nose-shaped TTT diagram.**

For all the previous reason it is very important to study the rate of crystallization of mold powders under well-defined thermal conditions. Thus, many techniques have emerged to measure the tendency to crystallize and although for some time, it has been recognized that thermal analysis holds the most

promise and offers the best approach for defining the crystallization characteristics of mold powders, so far the information it has provided is scarce.

This work presents a novel procedure to calculate TTT curves, which is based on the integration of a Kissinger-type rate equation under isothermal conditions and on the determination of the rate parameters using differential thermal analysis (DTA). The estimated TTT curves agree very well with metallographically determined transformations of glass samples treated isothermally. The diagrams reveal the start and end curves of the crystalline phases forming at each DSC crystallization peak.

**2. EXPERIMENTAL TECHNIQUE**

**2.1 Materials.**

A 25 kg bag of each of two commercial mold powders denoted as A and B were decarburized in a muffle at 650°C for 16 hrs. The whole decarburized material was ground up a 149 µm. The whole amounts of powders A and B obtained were kept in sealable buckets containing desiccant material. Plastic containers and rotating rollers were used for sample homogeneity, after 8 h the samples used in DTA were selected.

A batch of 19 g of ground mold powder was melted in a graphite crucible heated by induction and the molten slag was superheated up to 1300°C, where it was maintained for 5 minutes. After the molten slag was poured into a brass mold at ~100°C; this temperature was adjusted carefully to ensure that the material solidified fully glassy and without experiencing thermal shock. Figure 2(a) shows the brass mold together with a poured glass rod. The rod was cut into disks as those shown in the figure, the rods presenting crystallization on the surface were discarded. The glass disk dimensions were ~3.1 mm thickness by ~13.8 mm diameter.

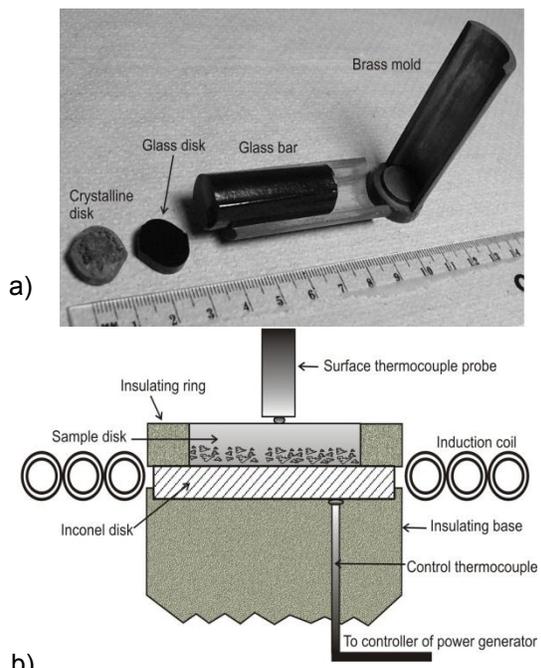
**2.2 Differential Thermal Analysis Method**

A DTA/TGA apparatus (Pyris Diamond, Perkin-Elmer Inc.) was used to obtain the transformation peaks of glass samples heated from room temperature to ~1090°C at different heating rates. After reaching the upper temperature, the sample was hold for 20 min and then was cooled at different rates. When the programmed cooling rate did not agree with the actual value a time average around the crystallization peak(s) is reported. For all the tests the glass powder employed was obtained by grinding glass disks to sizes between (-63 to +53 µm). The experiments were conducted in Pt

containers in a static air atmosphere and using high purity (99.999%) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a reference material supplied by Perkin-Elmer. The apparatus is periodically calibrated using In, Zn, Au and CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O standards. The weight of the glass samples loaded to the containers was between 14.95 and 15.05 mg.

**2.3 Isothermal Treatments**

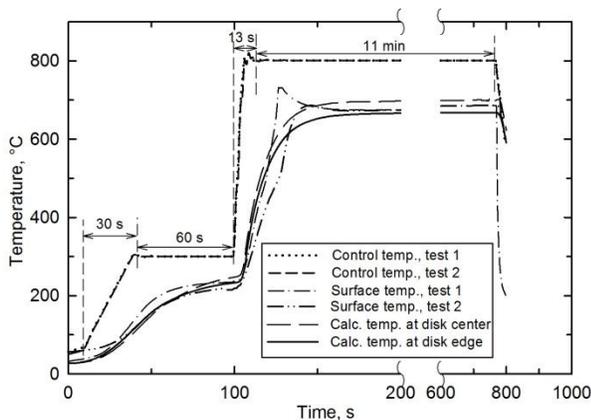
For heat treating the glass disks under isothermal conditions an Inconel 601 circular plate was inductively heated using a 5 kW high frequency (HF) generator (Luzars URF-5, ASEPSA S.A. de C.V.) with a three turn flat induction coil. The heating arrangement is shown in Fig. 2(b), the heating plate was placed in the center of the coil and was instrumented with a K-type thermocouple connected to a controller interfaced to the HF generator. The controller was programmed to drive the generator in such a way that the plate followed prescribed thermal trajectories as those presented in Figure 3. The plate was heated from room temperature to 300°C in 30 s and remained there for 60 s. This temperature plateau was required to avoid thermal shock of the sample and it did not cause any crystallization of the glass disk. Once this time elapsed the final isothermal treatment temperature was reached in 13 s independently of the isothermal temperature prescribed.



**Figure 2.** (a) Brass mold for casting glass bars and (b) heating arrangement for isothermal treatment tests.

Before starting each heat treatment experiment the Inconel plate and the glass disks were polished up to colloidal silica suspension of 0.05  $\mu\text{m}$ . To initiate an experiment a glass disk fitted with a thermally insulating ceramic ring was placed on the hot plate. With the disk in place a contact thermocouple was seated on its upper surface. Measurement of this surface temperature allowed estimation of the thermal evolution of the disk for calculating the thickness of the region approaching isothermal conditions.

For metallographic observation the treated disks were cut through the longitudinal middle plane to be able to observe both the longitudinal and the transverse (i.e., surface seated on the hot plate) surfaces. The transverse surface was minimally rough down to avoid removing material that had been in contact with the hot plate. On the other hand the longitudinal surface was polished up to colloidal silica suspension of 0.05  $\mu\text{m}$  and etched for 3 s with a Nital 2 % solution. The samples were observed in stereoscopic and scanning electron microscopes (SEM). The zones analyzed by SEM were within 50  $\mu\text{m}$  to 120  $\mu\text{m}$  of the hot face ensuring that isothermal conditions were met.



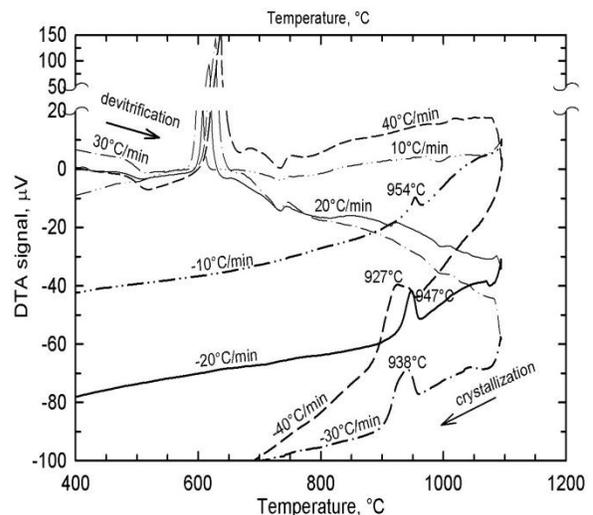
**Figure 3. (a) Temperature variation of hot plate (control temperature), upper surface of disk (surface temperature) and calculated ones.**

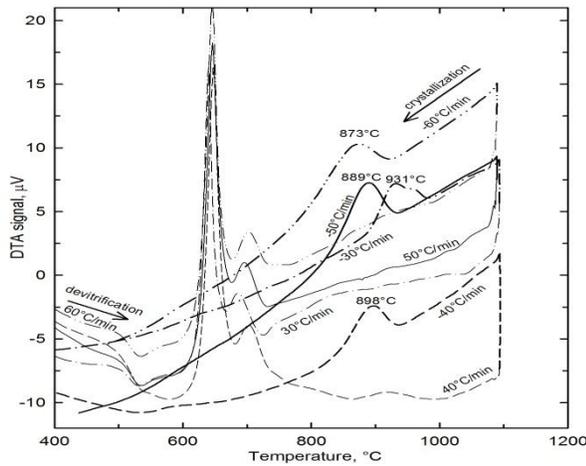
### 3. RESULTS

#### 3.1. DTA Results and Kinetic Parameters for Devitrification and Crystallization Reactions

DTA curves for mold powders A and B are shown in Figs. 4(a) and 4(b), respectively, for various heating rates. Devitrification trajectories for from 400°C to ~1090°C and crystallization trajectories in the opposite direction are shown; to distinguish between both paths lines of the same type but different

thickness are employed in the figures. As seen in Fig. 4(a) powder A exhibited only one exothermic peak in the temperature ranges covered during devitrification and crystallization and powder B presented two peaks that are very well defined along devitrification, but the second peak appeared only subtly at a cooling rate of -30°C/min during crystallization, as it is observed in Figure 4(b). During devitrification the second peak was already small and in the course of crystallization did not always showed up by the reasons [5] indicated in the Introduction. For powder A the peak corresponded to the formation of cuspidine and for mold powder B the higher peak corresponded also to this mineral and the shorter one to combeite [6]. In the case of powder A, a magnification of the traces corresponding only to the temperature range of the crystallization peak is shown as an inset. Since different crystallization conditions such as heating rate, particle size [7] and nucleation temperatures will cause variations in the DTA curves, as mentioned above the glass used for each of the powders was treated similarly and had the same granulometry (between 53 to 63 $\mu\text{m}$ ). Therefore, the shift exhibited by the DTA curves was associated to the different heating rates used in the experiments. In devitrification the exothermic peak shifted to higher temperatures and became taller with increasing heating rate, while in crystallization the peak shifted to lower temperatures but also became higher with increasing cooling rate. As was indicated in the classical studies of Kissinger [8,9] this variation of the peak with the heating rate, if all other experimental conditions are maintained constant, indicates that the reaction rate varies with temperature, i.e., the reaction requires an activation energy to proceed.





**Figure 4.** DTA heating and cooling curves at different heating and cooling rates for: (a) mold powder A and (b) mold powder B.

The Kissinger equation<sup>9</sup> which relates the kinetic parameters for a transformation reaction is given as,

$$\ln \frac{\phi}{T_m^2} = \left( \ln(A n (1 - x_m)^{n-1}) - \ln\left(\frac{E}{R}\right) \right) - \frac{E}{R} \left( \frac{1}{T_m} \right) \quad (1)$$

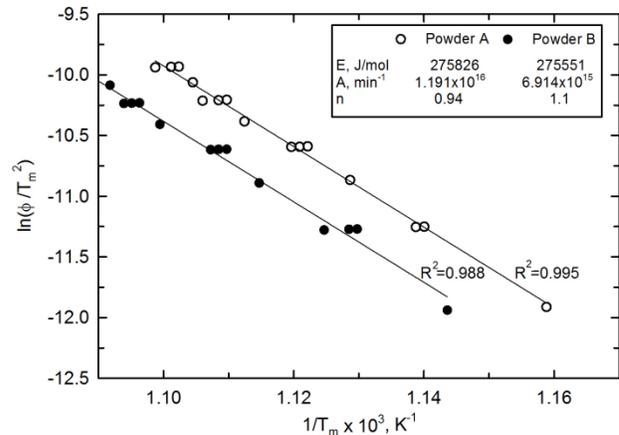
where  $T_m$  and  $x_m$  are the temperature and the fraction of material reacted at the peak,  $\phi$  the heating or cooling rate,  $n$ ,  $A$ ,  $E$  are the empirical order of reaction, frequency factor and activation energy for crystals formation, respectively, and  $R$  the gas constant. The crystalline fraction formed when the maximum of the transformation rate is reached was obtained by graphical integration of the area below the DTA curve up to getting  $T_m$ . The  $T_m$  values arising to different cooling rates are displayed in Figures 4(a) and 4(b) and the average and standard deviation are observed in Table 1.

Since the transformation peaks for both powders are basically symmetric, the fraction  $x_m$  was determined to be very close to an average value of 0.5. The order of reaction  $n$  was evaluated from the relation obtained by Kissinger, indicating that,

$$n = 1.26S^{1/2} \quad (2)$$

where  $S$  is the shape index defined as the absolute ratio of the slopes of tangents to the transformation curve at the inflexion points. According to Kissinger equation (1) a plot of  $\ln(\phi/T_m^2)$  versus  $T_m$  should be a line with a slope  $-E/R$  and with an abscissa from which  $A$  can be evaluated. The Kissinger lines corresponding to the devitrification of glass samples of powders A and B are displayed in Figure 5 and

the legend box includes the values of the kinetic parameters. Thus, it is seen that the formation of crystals during devitrification follows the Kissinger model and that although the energies of activation are quite similar the positions of the lines for the two powders are noticeably different due to the values of  $A$  and  $n$ , additionally the reproducibility among experiments is quite good.



**Figure 5.** Kissinger lines for the devitrification of mold powders A and B.

The lines in Fig. 5 appear to demonstrate that under well controlled DTA conditions and sample preparation the positions of the lines, for the devitrification taking place during the heating of mold powder glasses, is controlled by the transformation reaction or reactions resulting from the mold powder nature. The lines obtained for the crystallization occurring during cooling of the mold powder slags are presented elsewhere.<sup>6</sup>

### 3.2. New Method for Determining the Rate of Isothermal Transformation for Generating TTT Diagrams

As seen in the previous section the Kissinger method allows obtaining kinetic parameters of phase transformations occurring during non-isothermal conditions. However, to the best of our knowledge this information has not been used to predict the progress of isothermal transformations as a function of time. Assuming that the equation used by Kissinger, to describe the kinetics of decomposition reactions of carbonates and hydroxides, is valid also for the crystallization of amorphous materials, then the rate of transformation of a glassy material can be given as,

$$\frac{dx}{dt} = A(1-x)^n e^{-\frac{E}{RT}} = k(1-x)^n \quad (3)$$

where  $k$  is a rate constant that depends on temperature and as seen experimentally in the previous section  $n$ ,  $A$  and  $E$  are independent of it. Integrating Equation (3) from  $t=0$  to  $t=t$  and  $x=0$  to  $x=x$ , at constant  $T$ , then the time  $t$  required to obtain a given transformation fraction  $x$ , can be written as,

$$t = \left( \frac{1 - (1-x)^{1-n}}{k} \right) \left( \frac{1}{1-n} \right) \quad (4)$$

Thus, considering that the onset and conclusion of crystallization are given by the times when  $x=0.01$  and  $0.99$ , respectively, it is possible to calculate the

TTT curves for a transformation characterized by particular kinetic parameters

Based on the slower cooling rates required for producing the fully glassy rods described in the Sec. Materials and on the results of a heat conduction model<sup>24</sup> regarding the cooling rates prevailing during the solidification of glass disks, it was considered appropriate to introduce in Eq. (4) an incubation time  $\tau$ , such that,

$$t = \tau + \left( \frac{1 - (1-x)^{1-n}}{k} \right) \left( \frac{1}{1-n} \right) \quad (5)$$

**Table 1.** Average and standard deviation of the  $T_m$  (peak temperature) values of mold powders A and B.

	$\phi$ (°C/min)	Test 1, $T_m$	Test 2, $T_m$	Test 3, $T_m$	Test 4, $T_m$	Average	Standard deviation
Powder A	5	590					
	10	605	604	604	604	604.25	0.5
	15	613					
	20	620	619	618	619	619	0.82
	25	626					
	30	629	628	631	629	629.25	1.26
	35	632					
	40	634	635	637	637	635.75	1.5
Powder B	5	601					
	10	613	612	616	-	613.67	2.08
	15	624					
	20	629	628	630	-	629	1
	25	636					
	30	641	639	640	-	640	1
	35	642					
	40	646	646	649	-	647	1.73

For the powders studied a  $\tau = 10$  s was specified. The predicted TTT diagrams for powders A and B are represented by the lines plotted in Figures 6(i) and 7(i), respectively. The lower parts of the TTT curves were computed from the DTA heating curves (devitrification), while the upper parts were calculated from the DTA cooling curves (crystallization).

The predicted TTT diagrams for both powders are quite similar at temperature below 600°C, but above

700°C they exhibit differences particularly in regard to the conclusion of crystallization; according to the diagrams powder B requires considerably longer times to accomplish crystallization at temperatures between 800°C and 900°C. The predicted similarities and differences in the TTT diagrams are validated by the metallographic analysis of isothermally treated disks presented in the following section.

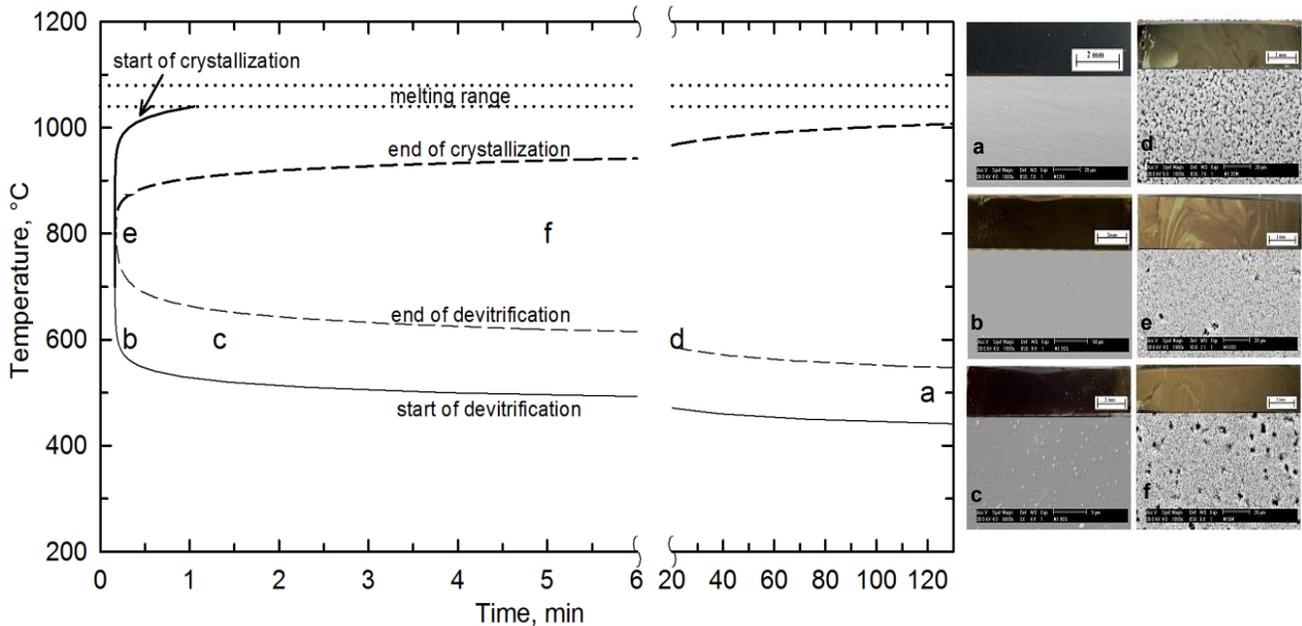
**Validation of the Predicted TTT curves**

The estimated TTT curves present a correct picture of the degree of transformation observed in glass disks (~3 mm thick) treated isothermally for specified lapses of time and then quenched and prepared for scanning electron microscope (SEM) examination. The letters plotted in Figs. 6(i) and 7(i) indicate the temperatures and times of the isothermal plateaus at which a thin region of the glass disks was subjected while seated on the hot plate; lowercase letters designate the treatments of mold powder A and uppercase letters those for mold powder B. Corresponding low magnification stereoscopic images of the entire longitudinal cross-section of treated disks together with photomicrographs taken within the isothermal region are displayed in Figures 6(ii) and 7(ii). Agreeing with the TTT diagrams the microstructures *a*, *b*, *c*, and *d* are very similar to those observed in the photomicrographs *A*, *B*, *C* and *D*. As expected from the TTT diagrams the photomicrographs *a*, *b*, *c*, *A*, *B* and *C* show almost completely uniform glassy structures except for

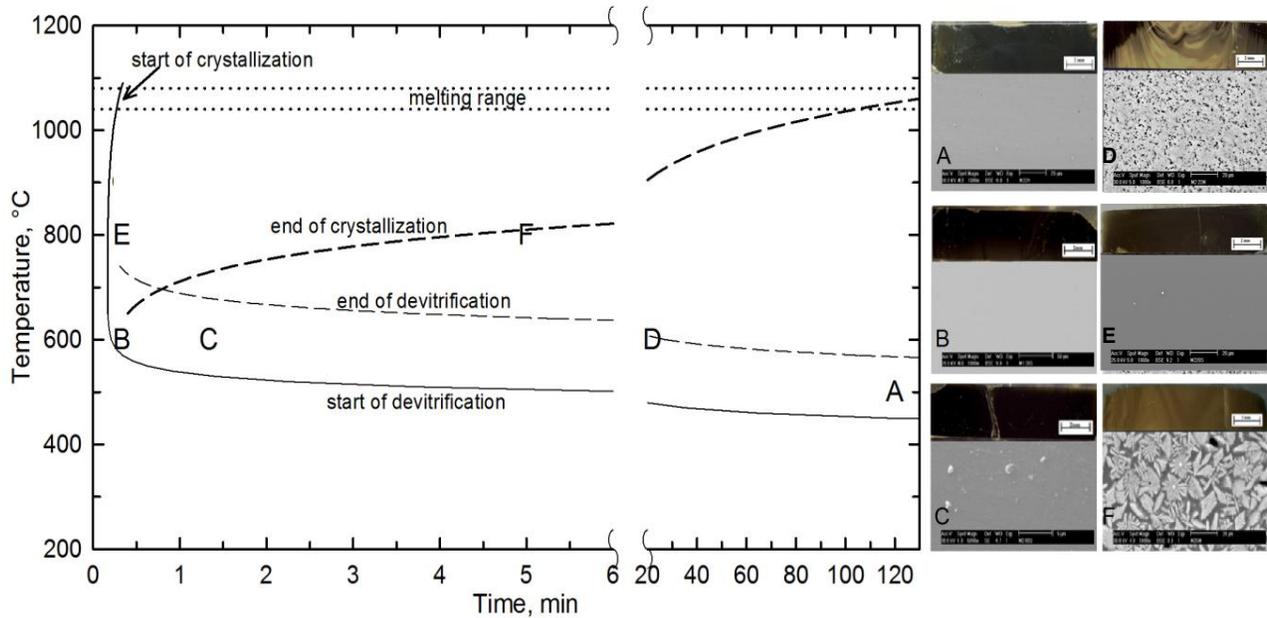
some bright spots that appear commonly in samples that are just starting to crystallize. The marked difference in the transformation of powders A and B predicted by the TTT diagrams at 800°C for conditions *e* and *E* are confirmed by the respective microstructures observed in Figures 6(ii) and 7(ii). Also, in agreement with the TTT diagrams the microstructures that corresponds for points *f* and *F* shows a large degree of crystallization in both cases.

**4. SUMMARY AND CONCLUSIONS**

A novel procedure to calculate Time-Temperature-Transformation (TTT) curves was envisaged. This is based on the integration under isothermal conditions of a Kissinger-type rate equation and on the determination of the rate parameters from differential thermal analysis (DTA). The estimated TTT curves agree very well with a validation method which consists of transformations observed metallographically by inspecting glass disks treated isothermally.



**Figure 6.** (i) TTT diagram for powder A, (ii) low magnification stereoscopic images and SEM photomicrographs of disks of mold powder A devitrified under different conditions: (i) 500°C, 120 min, (ii) 600°C, 20 s, (iii) 600°C, 80 s, (iv) 600°C, 22 min, (v) 800°C, 20s, (vi) 800°C, 5 min.



**Figure 7.** (i) TTT diagram for powder B, (ii) low magnification stereoscopic images and SEM photomicrographs of disks of mold powder A devitrified under different conditions: (i) 500°C, 120 min, (ii) 600°C, 20 s, (iii) 600°C, 80 s, (iv) 600°C, 22 min, (v) 800°C, 20s, (vi) 800°C, 5 min.

**ACKNOWLEDGEMENTS**

We are grateful to the Centro de Investigación y de Estudios Avanzados (CINVESTAV – Unidad Saltillo) and the Continuous Casting Consortium at the University of Illinois for financial support. YGM is grateful to the National Council of Science and Technology of México (CONACYT) for her Ph.D. scholarship grant.

**REFERENCES**

[1] J.K. Brimacombe and K. Sorimachi, **CRACK FORMATION IN THE CONTINUOUS CASTING OF STEEL**, *Met. Trans B.*, 8B, pp. 489–505, 1997.

[2] A. Grill, K. Sorimachi and J.K. Brimacombe, **HEAT FLOW, GAP FORMATION AND BREAKOUTS IN THE CONTINUOUS CASTING OF STEEL SLABS**, *Metall. Trans.*, 7B, pp. 177–189, 1976.

[3] Y. Meng and B.G. Thomas, **SIMULATION OF MICROSTRUCTURE AND BEHAVIOR OF INTERFACIAL MOLD SLAG LAYER IN CONTINUOUS CASTING OF STEEL**, *ISIJ Int.*, 46, pp. 660-669, 2006.

[4] S. Feldbauer, I. Jimbo, A. Sharan, K. Shimuzu, W. King, J. Stepanek, J. Harman and A.W. Cramb, **PHYSICAL PROPERTIES OF MOLD SLAGS THAT ARE RELEVANT TO CLEAN STEEL MANUFACTURE**, *78th Steelmaking Conference Proceedings*, Nashville, Tenn., Vol. 78, pp. 655-668, 1995.

[5] C.S. Ray, S.T. Reis, R.K. Brow, W. Höland and V. Rheinberger, **A NEW DTA METHOD FOR MEASURING CRITICAL COOLING RATE FOR GLASS FORMATION**, *J. of Non-Crystalline Solids*, 351, pp. 1350-1358, 2005.

- [6] Y.G. Maldonado, 3rd **PH.D. PROGRESS REPORT, CINVESTAV** – Unidad Saltillo, Coahuila, México, 2011.
- [7] W. Li and B.S. Mitchell, **NUCLEATION AND CRYSTALLIZATION IN CALCIUM ALUMINATE GLASSES**, *J. of Non-Crystalline Solids*, 255, pp. 199-207, 1999.
- [8] H.E. Kissinger, **VARIATION OF PEAK TEMPERATURE WITH HEATING RATE IN DIFFERENTIAL THERMAL ANALYSIS**, *J. of Research of the National Burea of Standards*, 57, pp. 217-221, 1956.
- [9] H.E. Kissinger, **REACTIONS KINETICS IN DIFFERENTIAL THERMAL ANALYSIS**, *Analytical Chemistry*, 29, pp. 1702-1706, 1957.

# ESTUDIO COMPARATIVO DEL DESEMPEÑO DE ELECTRODOS DE PLATA CLORURO DE PLATA, EN CELDAS HARNED

Carlos A. Sanabria P.<sup>1</sup>, Alejandra Álvarez L.<sup>1</sup>, Adrián Reyes D.<sup>2</sup>, José M. Juárez G.<sup>2</sup>, José L. Ortiz A.<sup>2</sup>, Aarón Rodríguez L.<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup> División Académica, Universidad Tecnológica de Corregidora, Corregidora, Querétaro. C.P.76900, México. <sup>2</sup> Centro Nacional de Metrología. Km 4.5 Carretera a Los Cués, Municipio El Marqués, Querétaro. C. P. 76246, México. Tel. 01-442-2-11-05-00. [arodrigu@cenam.mx](mailto:arodrigu@cenam.mx)

**Resumen:** Se presentan los resultados de un estudio comparativo en cuanto al desempeño de electrodos de plata-cloruro de plata, en celdas tipo Harned, al ser preparados por dos métodos: químico-electroquímico y solo electroquímico. Los resultados obtenidos en esta investigación indican que, de acuerdo a lo reportado en las referencias, el método electroquímico presenta algunas diferencias en el desempeño, atribuibles, probablemente al proceso de clorinización. Los electrodos preparados por el método químico-electroquímico se encuentran dentro de lo esperado.

## 1. INTRODUCCIÓN

La medición del potencial de Hidrógeno o pH, es una de las más empleadas en diversos campos, tanto científicos como tecnológicos. El resultado de esta medición es crítico para saber si un agua residual puede descargarse a algún efluente, si un proceso de decapado se realizará o incluso si algún fluido puede incorporarse al cuerpo humano. La importancia de esta medición es incuestionable, sin embargo, para que el resultado sea comparable a nivel local, nacional o internacional, es necesario calibrar el instrumento medidor de pH con materiales de referencia certificados (MRC).

Por definición, un MRC es un material de referencia (MR) acompañado por la documentación emitida por un organismo autorizado, que proporciona uno o varios valores de propiedades especificadas, con incertidumbres y trazabilidades asociadas, empleando procedimientos válidos [1]. En el caso de pH, la certificación de MR a nivel primario se logra con las celdas tipo Harned [2].

Las celdas tipo Harned empleadas para certificar MR de pH a nivel primario emplean dos electrodos, uno de platino platinizado o paladinizado y un electrodo de plata-cloruro de plata (Ag-AgCl). Los primeros son, desde un punto de vista electroquímico, fáciles de elaborar y mantener. Sin embargo, el método de elaboración convencionalmente aceptado de los electrodos de Ag-AgCl dura aproximadamente seis semanas, es delicado y laborioso, el paso químico inicial requiere un personal altamente calificado y que ha desarrollado *skills of the art*, a éste le sigue un paso electroquímico [3]. Una vez producidos, es

necesario “verificarlos”, para lo cual se realizan mediciones de potencial estándar ( $E_{Ag/AgCl}^{\theta}$ ) en un medio de ácido clorhídrico 0.01 mol/kg. Tienen un tiempo de vida limitado y con frecuencia el éxito de la elaboración de un lote se comprueba al final de un largo proceso.

En el presente trabajo se presenta un comparativo entre los resultados de potencial estándar obtenidos con electrodos preparados con el método convencional, y electrodos preparados por un método exclusivamente electroquímico, el cual involucra un tiempo de preparación de dos días.

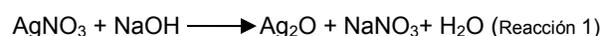
## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1. Preparación de cuerpo de los electrodos.

Para ambos métodos de preparación, los cuerpos de los electrodos de Ag-AgCl, consisten en un alambre unido a un tubo de vidrio transparente de borosilicato. Para el caso tradicional, el alambre es de platino de 0.5 mm de grosor y 99.99 % de pureza; para el método completamente electroquímico, el alambre es plata de 0.5 mm de grosor con una pureza de 99 %.

### 2.2. Método químico-electroquímico (Q-EQ).

En primera instancia se prepara una pasta de óxido de plata, de acuerdo a la siguiente reacción [3]:



Este óxido de plata debe enjuagarse tantas veces sea necesario, hasta lograr que el agua de dicho enjuague tenga una conductividad electrolítica de

aproximadamente 35  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Posteriormente debe almacenarse en ausencia de luz durante cuatro semanas.

Pasado el tiempo de “añejamiento”, la pasta se aplica al alambre de platino, tratando de formar una esfera en la punta, para cada electrodo de un grupo de 16. Después se someten a tratamiento térmico en mufla a 500 °C durante 30 minutos, se dejan enfriar (aproximadamente 8 horas) y se pesan. Este procedimiento se repite hasta lograr esferas de aproximadamente 100 a 150 mg de plata [3]. Ya que el electrodo tiene el peso de plata indicado, se someten al proceso electroquímico de anodizado, aplicando 10 mA durante 3 minutos por cada 10 mg de Ag. La reacción es la siguiente [3]:



Al finalizar el proceso de preparación de electrodos, se obtiene un alambre de platino que soporta una esfera de Ag, en donde se forma una superficie de AgCl. Antes de utilizarlos en la medición, es necesario dejarlos estabilizar por al menos 24 horas, en CENAM se dejan reposar una semana. De no esperar este tiempo, es probable obtener valores de potencial más positivos [3].

### 2.3. Método electroquímico (EQ).

En este método, se parte de un alambre de Ag limpio, y se realiza el mismo proceso de anodizado descrito en la sección anterior, y se puede asegurar que ocurre la misma reacción 2.

### 2.4. Caracterización.

2.4.1. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). Con el objetivo de analizar la superficie de los electrodos antes y después del proceso de anodizado, se utilizó un microscopio marca JEOL (JSM-6390LV).

2.4.2. Espectroscopia de Energía Dispersa (EED). Empleando el mismo microscopio JEOL, se realizó la medición semi-cuantitativa de la composición elemental en la superficie de los electrodos.

2.4.3. Voltamperometría lineal (VL).

Para caracterizar el comportamiento electroquímico de los electrodos, se utilizó esta técnica en medio ácido de HCl con concentración de 0.0108 mol/kg; empleando un potenciostato/galvanostato VoltaLab (PGP201), en configuración de 3 electrodos, siendo el electrodo de Ag-AgCl el electrodo de trabajo; platino como electrodo auxiliar y mercurio-sulfato

mercurioso (SSE por sus siglas en inglés) como electrodo de referencia.

### 2.5. Potencial estándar.

Haciendo uso de celdas Harned y del sistema primario de medición de pH del CENAM, se realizó la medición del potencial estándar, la cual se basa en principio en la medición de la diferencia de potencial entre los electrodos de platino platinado y Ag-AgCl, posteriormente, de acuerdo a la siguiente ecuación, es posible obtener el valor del potencial estándar [4].

$$E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}^{\theta} = E + \left( \frac{2RT}{F} \right) (\ln(0,01\gamma_{\text{HCl}})) - \left( \frac{RT}{2F} \right) \left( \ln \left( \frac{p_{\text{H}_2}}{p^{\theta}} \right) \right)$$

Donde:

$E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}^{\theta}$	es el potencial estándar del electrodo de plata- cloruro de plata en V,
$E$	es el potencial o FEM de la celda en V,
$R$	es la constante de los gases, 8.314 4621 J•mol <sup>-1</sup> •K <sup>-1</sup> ,
$T$	es la temperatura en K,
$F$	es la constante de Faraday, 96 485.3365 C•mol <sup>-1</sup> ,
$\gamma_{\text{HCl}}$	es el coeficiente de actividad promedio para el ácido clorhídrico, 0,9042 a 298.15 K,
$p_{\text{H}_2}$	es la presión parcial del hidrógeno en Pa,
$p^{\theta}$	es la presión de referencia, 101 325 Pa.

## 3. RESULTADOS

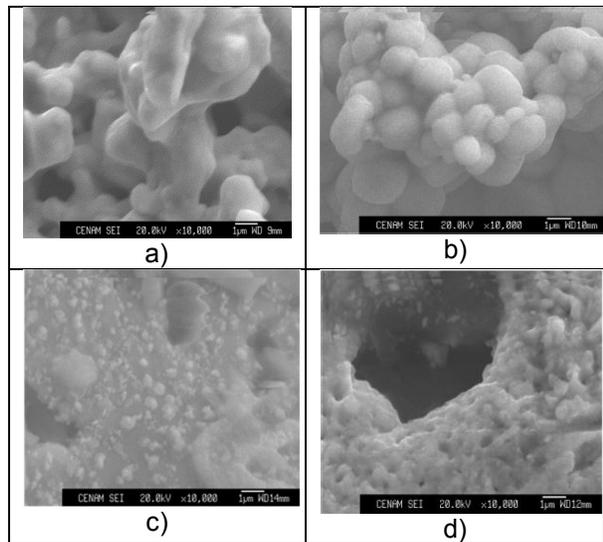
### 3.1. Preparación de los electrodos.

Se prepararon electrodos de Ag-AgCl por los dos métodos descritos en la sección experimental: 16 unidades por el método Q-EQ, y 3 por el método EQ. Independientemente del método de preparación, los electrodos fueron almacenados en HCl 0.01 mol/L nominal.

### 3.2. Caracterización.

3.2.1.- MEB.

En la figura 1 se muestran las fotomicrografías de los electrodos preparados por ambos métodos, antes y después de ser clorinizados.

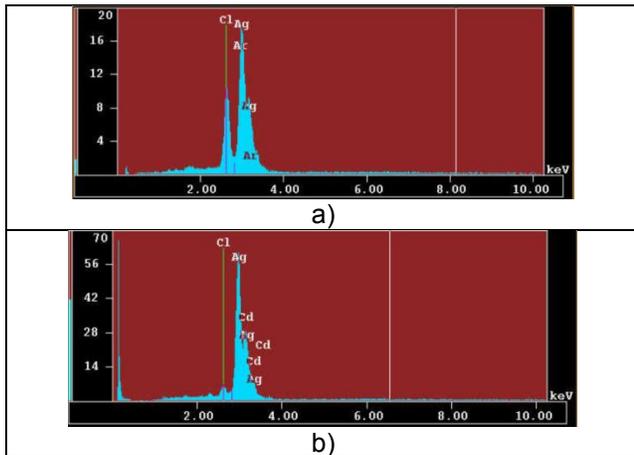


**Figura 1.** Fotomicrografías de los electrodos antes y después de ser clorinizados (a, b son método Q-EQ; c, d, método EQ).

Se observa en la figura 1 que de manera general, al clorinar los electrodos y formar el recubrimiento de Ag-Cl, se rellenan huecos y se genera una superficie menos heterogénea en su morfología.

**3.2.2. EED.**

Los resultados de esta técnica se presentan en la figura 2.

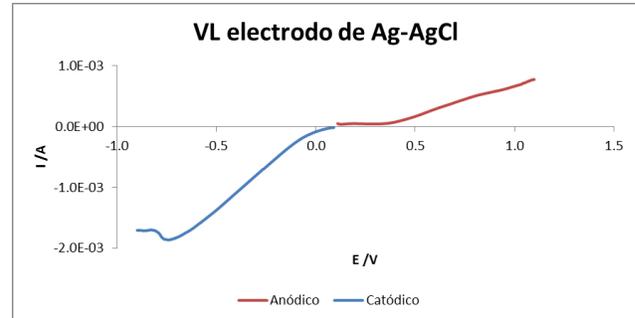


**Figura 2.** Espectroscopia de energía dispersa de los electrodos de Ag-AgCl preparados por método Q-EQ (a) y EQ (b).

En los resultados mostrados en la figura 2 se observa claramente que el electrodo preparado por método EQ presenta una menor cantidad de iones cloruro, debido probablemente a un depósito menos eficiente.

**3.2.3. Voltamperometría.**

En la figura 3 se muestra el comportamiento electroquímico de los electrodos de Ag-AgCl preparados por método EQ.



**Figura 3.** Voltamperometría obtenida para el electrodo de Ag-AgCl preparado por método EQ.

Se observa en la figura 3 que en el sentido anódico existe una reacción de oxidación a aproximadamente 30 mV o 40 mV vs SSE. Respecto al barrido en sentido catódico, se observa una reducción a aproximadamente -750 mV vs SSE.

**3.3. Potencial estándar**

En la tabla I se muestran los resultados obtenidos durante la medición del potencial estándar, para los electrodos preparados por los dos métodos.

**Tabla I.** Mediciones del potencial estándar de dos electrodos preparados por cada técnica.

Método de preparación del electrodo	Diferencia de potencial contra electrodos de platino /mV	Desviación estándar de la diferencia de potencial /mV	Potencial estándar /mV
Químico-electroquímico	460.4891	0.00059	222.8656
Electroquímico	459.4135	0.0012	221.8207

Se observa que los electrodos preparados electroquímicamente presentan mayor desviación estándar y mayor sesgo, respecto al potencial promedio citado en las referencias bibliográficas [3] para el potencial estándar de los electrodos de Ag-AgCl: 222.40 mV. Esta diferencia puede deberse a problemas en el proceso de clorinización, ya que como se observó en los resultados de EED, estos electrodos presentan menor cantidad de cloruros en la superficie.

#### 4. DISCUSIÓN

La preparación de los electrodos por método EQ-Q requiere al menos cinco semanas, y es probable que no funcionen adecuadamente, tal como ha ocurrido en algunas ocasiones en CENAM, de allí la importancia de estudiar alternativas para lograr resultados reproducibles y comparables con el método actualmente aceptado.

Los resultados de MEB y EED indican que en la superficie, los electrodos clorinizados son muy similares, aunque existe una menor cantidad de cloruros en el electrodo preparado por método EQ, lo cual puede mejorarse mediante estudios fundamentales de la clorinización.

En los estudios voltamperométricos, aunque se necesitan más estudios fundamentales, las reacciones pueden atribuirse de la siguiente manera:

- Oxidación: Iones  $\text{Cl}^-$  que se adsorben en el electrodo forman  $\text{Cl}_2$ , o formación de cloruro de plata, ya que se conservó su color.
- Reducción: Iones  $\text{Ag}^+$  a  $\text{Ag}^0$ , ya que el alambre se tornó brillante y paso de tener un color oscuro a brillante.

Respecto a la medición del potencial estándar, los electrodos preparados por el método EQ presentaron mayor dispersión y mayor sesgo (0.5793 mV, 0.4656 mV para método Q-EQ) respecto a los valores reportados en bibliografía, lo cual puede deberse a la falta de control durante la clorinización. Es necesario realizar estudios fundamentales sobre este proceso para conocerlo mejor.

#### 5. CONCLUSIONES

Con el desarrollo del presente trabajo se realiza un primer ensayo de preparación de electrodos de Ag-AgCl para las celdas Harned del sistema primario de pH, por un método diferente al convencional.

Los resultados indican que existe un sesgo importante respecto al valor esperado, sin embargo, analizando las posibles causas, esta diferencia puede atribuirse al proceso de clorinización.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen tanto a la Dirección Académica de la Universidad Tecnológica de Corregidora, como a la Dirección General de Metrología de Materiales del CENAM, por el apoyo y las facilidades otorgadas para la realización del presente trabajo de investigación.

#### REFERENCIAS

- [1] JCGM200 **INTERNATIONAL VOCABULARY OF METROLOGY – BASIC AND GENERAL CONCEPTS AND ASSOCIATED TERMS (VIM)**. 2012.
- [2] R. P. BUCK et al. **MEASUREMENT OF PH. DEFINITION, STANDARDS, AND PROCEDURES** (IUPAC Recommendations 2002).
- [3] R. G. Bates. (1973). **DETERMINATION OF PH-THEORY AND PRACTICE**. Wiley, New York, 2nd Edition.
- [4] 2. International Union of Pure and Applied Chemistry (1976). Commission on Physicochemical **MEASUREMENTS AND STANDARDS- RECOMMENDED REFERENCE MATERIALS FOR REALIZATION OF PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES**. Pure & Appl. Chem. 50:1485.

# EXPLORANDO NUEVOS MÉTODOS ÓPTICOS PARA LA MEDICIÓN DE TAMAÑO, LA DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO Y FORMA DE NANOPARTÍCULAS

R. Herrera-Basurto<sup>1</sup>, G. Valencia<sup>2</sup> y C. Camacho-Herrera<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Programa de Mediciones para las Nanotecnologías – Centro Nacional de Metrología, km 4.5 Carr. a Los Cués el Marqués, Querétaro, México. Tel.: 442 211 05 00 ext. 3242. [rherrera@cenam.mx](mailto:rherrera@cenam.mx). <sup>2</sup>Dirección de Óptica y Radiometría - Centro Nacional de Metrología, km 4.5 Carr. a Los Cués el Marqués, Querétaro, México. [gvalenci@cenam.mx](mailto:gvalenci@cenam.mx). <sup>3</sup>Departamento de Física – Universidad de Sonora.

**Resumen:** Se presentan los trabajos que potencian la aplicación de métodos ópticos absolutos para la medida de las características morfológicas de las nanopartículas. Los métodos estudiados en este trabajo son transmitancia y absorbancia difusa, reflectancia especular y peine de frecuencias ópticas. Actualmente no se tiene información de resultados obtenidos por estos métodos para la medida de estos mensurados, por lo que, los avances que se tengan serán vanguardistas.

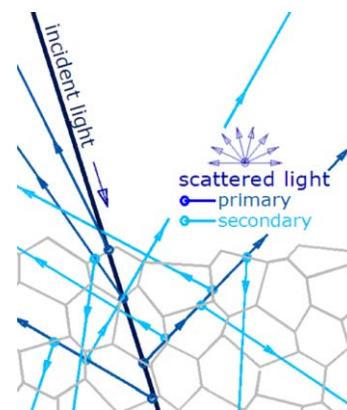
## 1. INTRODUCCIÓN

Actualmente se tienen disponibles métodos de conteo o individuales y métodos globales o poblacionales para medir el tamaño, distribución de tamaño y la forma de la nanopartícula. Resultados fiables para la determinación de los Mensurandos para nanopartículas son alcanzados en su mayoría por estudios complementarios entre los diferentes métodos agrupados en la clasificación anterior [1,2]. Además hay varios intentos por consolidar técnicas de medida híbridas, donde se conjugan técnicas de separación con técnicas de detección, ejemplos de estas propuestas son: SP-ICP-MS[3], CE-MS[4], CG-MS[5], AFM-Raman-SNOM[6,7], HRTEM-AFM[8,9], entre otras[10]. No se tiene información sobre el uso de herramientas ópticas con medidas absolutas, tales como transmitancia y absorbancia difusa, reflectancia espectral o peine de frecuencias ópticas para la medición del tamaño primario, estado de agregación, distribución de tamaño y forma de las nanopartículas[11]. Estas medidas tienen amplias aplicaciones para Nanociencias y Nanotecnologías. Una demanda internacional es la necesidad de medidas exactas de nanopartículas en medios líquidos para entender mecanismos de difusión que son la base del conocimiento para toxicología y citotoxicología[12,13].

Los métodos propuestos pueden ser una solución de jerarquía metrológica suprema para las medidas de las características de las nanopartículas. [14,15,16,17,18].

En la figura 1, cuando la radiación electromagnética interacciona con partículas de pequeño tamaño induce oscilaciones en las cargas eléctricas de la materia y los dipolos así inducidos emiten ondas

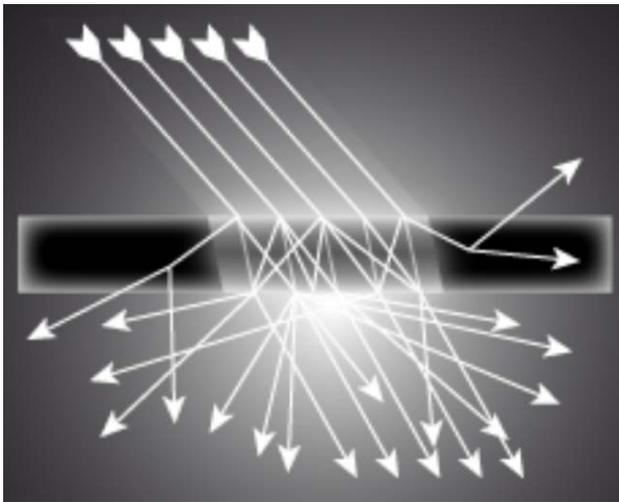
secundarias en todas direcciones. En este proceso parte de la energía se emite sin ningún cambio en la longitud de onda. Este fenómeno se llama dispersión, ocurre cuando las partículas tienen dimensiones del mismo o de menor orden de magnitud que la longitud de onda incidente y además se encuentran en un medio de índice de refracción distinto al suyo propio. Si las partículas son mayores (de un tamaño aprox. Igual a  $2\lambda$ ), únicamente tiene lugar la refracción y reflexión. La capacidad de medir estas señales resultantes (dispersión, refracción y reflexión) es el factor importante para poder hacer una caracterización más completa de la materia.



**Figura 1.** Representación esquemática de la transmitancia y absorbancia difusa (dispersión secundaria) y reflectancia especular (dispersión primaria).

### 1.1 Transmitancia y absorbancia difusa

La figura 2, presente la transmitancia,  $T$ , ( $1/T$  absorbancia) difusa. La colección de este tipo de señalan demanda una tecnología específica para lograrlo, entre ellas las esferas integradoras y celdas con índices de refracción cero. Este tipo de mediciones tradicionalmente han sido empleadas para la determinación de cantidad de sustancia, usando generalmente estrategias analíticas. Sin embargo, no hay reportes de su uso para medir y caracterizar nanopartículas. Se sabe que las nanopartículas también experimentan el fenómeno de transmitancia y la turbimetría se apoyen en el, para hacer determinaciones del tamaño, principalmente en química coloidal.



**Figura 2.** Esquema de la transmitancia difusa

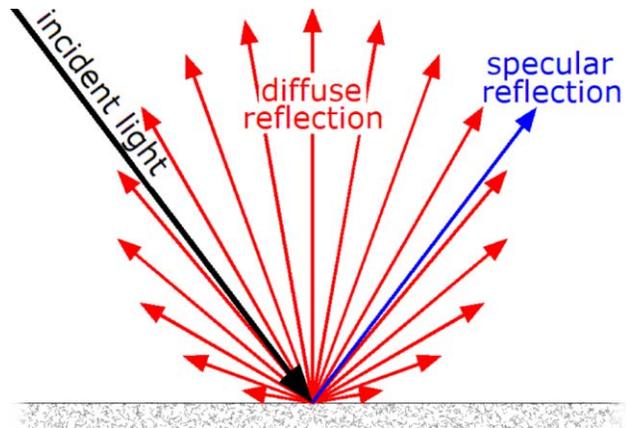
Hay que recordar que al interaccionar la radiación electromagnética con la materia, también puede tener lugar la absorción, esta ocurre si la frecuencia de la radiación incidente coincide con la energía necesaria para que el sistema pase de un nivel de energía superior permitido.

La radiación UV-Vis tiene en común el que la absorción en ambas regiones provoca excitación de electrones a niveles de energía superiores. Para excitar los electrones fuertemente unidos se requieren fotones energéticos (de longitud de onda corta), mientras que los electrones unidos débilmente (deslocalizados) pueden excitarse con radiación de longitud de onda más larga.

**1.2 Reflectancia especular**

El criterio que decide si la desviación de luz es debida a la reflexión o a la dispersión de luz se basa en la comparación entre el tamaño de la partícula y

la longitud de onda de la radiación. Si las dimensiones de las partículas en suspensión son de aproximadamente el mismo orden de magnitud o más pequeñas que la longitud de onda de la radiación incidente, se producirá dispersión, mientras que si las partículas son de dimensiones superiores a la longitud de onda, se observará reflexión. En la figura 3, se presenta el fenómeno que se quiere usar. El método dispersión de rayos X de ángulo pequeño (SAXS) se fundamenta la dispersión en forma de reflectancia especular, ya que la longitud de onda de los rayos X es 0.1 nm a 1 nm. Esta técnica ha reportado excelentes resultados para tamaño y forma de nanopartículas (esféricas, platos o cilindros) en sistemas de dos fases (suspensiones) y muestras monodispersas.

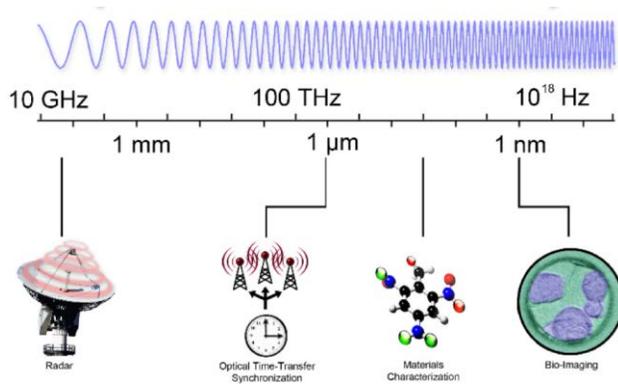


**Figura 3.** Fenómeno de reflexión especular

**1.3 Peine de frecuencias ópticas**

Los peines de frecuencia óptica[19,20] son, fuentes de luz coherente de un amplio ancho de banda espectral las que consta de líneas afiladas igualmente espaciadas, revolucionaron la metrología hace una década. Los peines de frecuencia modificaron drásticamente las velocidades de adquisición, mejoraron considerablemente, resolución y sensibilidad para espectroscopia molecular principalmente en los rangos visibles e infrarrojo cercano[21,22,23].

Espectroscopia de mediano infrarrojo de banda ancha, constituye una herramienta poderosa y para el análisis óptico de componentes químicos que se utiliza en bioquímica, astronomía, supervisión farmacéutica y ciencia de los materiales[24], véase la figura 4.



**Figura 4.** Aplicaciones del peine de frecuencia.

**2. Muestras y Métodos**

**2.1 Muestras**

Se prepararon suspensiones de nanoestructuras de carbono, M1-Nanodiamantes con tamaño de 1-2 nm y M2 – Nanotubos de carbono de múltiples paredes, MWCNT, fueron diámetro 10-40 nm, longitud <5-15 μm, pureza > 90%, ceniza < 10%. Las nanoestructuras tiene un tiempo de estabilidad alto, ya que se ha usado el tensoactivo NaDBS como agente +dispersante y de suspensión. Las suspensiones han sido preparadas para tener un concentración final de nanopartículas aproximado de 13 μg/mL y una monodispersión[25].

Las suspensiones han sido probadas por HRTEM y DLS como estudios preliminares para evaluar el grado de agregación de las muestras y los efectos del tensoactivo en la superficie de las nanoestructuras, además de que las mediciones de las dimensiones por HRTEM serán usadas como referencia para los métodos propuestos.

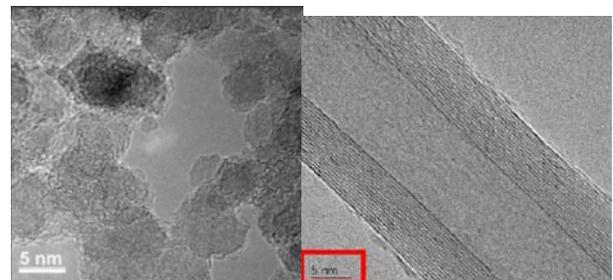
Se realizaron experimentos para conocer el espectro resultante por transmitancia regular, interacción laser muestra para conocer el patrón de dispersión que nos ayude a optimizar las condiciones para reflexión especular y peine de frecuencias. Se diseña el prototipo-celda para las determinaciones de transmitancia difusa.

**3. RESULTADOS**

Los resultados se han dividido en dos parte. Los preliminares son estudios por Transmitancia regular, HRTEM y DLS para conocer características esenciales de la suspensión. La segunda parte reporta resultados para conocer la potencialidad de los métodos propuestos y las condiciones “ideales”

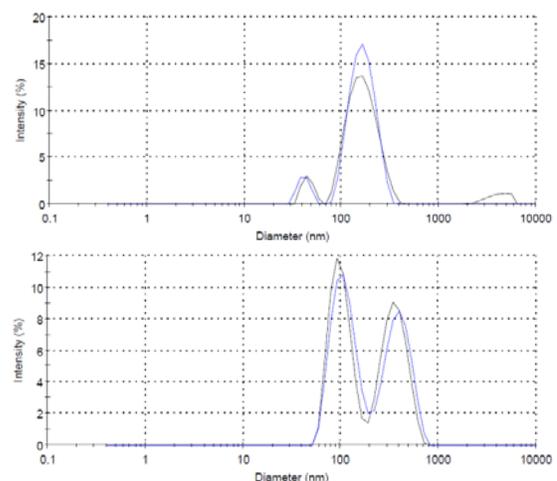
para obtener datos fiables. En esta etapa se realizan estudios de dispersión con láser y análisis del patrón resultante con la finalidad de encontrar la longitud de onda adecuada para reflectancia especular y el peine de frecuencias. Análisis por transmitancia donde se han usado modo para medir transmitancia difusa y transmitancia regular y encontrar la señal correspondiente a los mensurando morfológicos de las partículas de manera intrínseca. De esta forma se ha eliminado la influencia del contenido de sustancia (partícula) ya que no se considera el espectro en la región correspondiente a la señal por contenido.

**3.1. Preliminares**



**Figura 5.** Imágenes de Nanodiamantes (M1) y MWCNT (M2) por HRTEM.

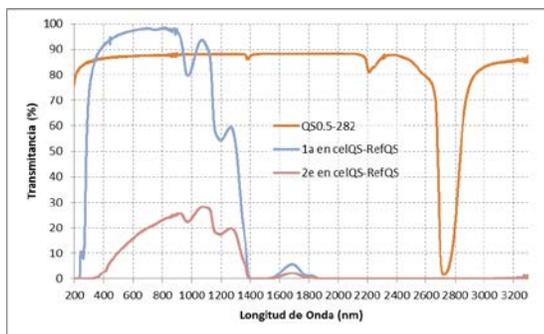
De acuerdo con los resultados obtenidos por HRTEM no se observó un efecto significativo de los elementos de la suspensión (tensoactivo, agua e impurezas en la superficie y características dimensionales de las nanoestructuras).



**Figura 6.** Resultados obtenidos por DLS. Gráfica superior M1 e inferior M2.

La figura 6, es un ejemplo de lo complicado que es la interpretación de los resultados por DLS. Si se observa de manera simple el DLS no es capaz de presentar resultados para nanopartículas individuales. En nuestro caso, debido a su sensibilidad se observa que esta detectado el grado de agregación en la suspensión. Esto demanda una preparación de muestra más fina que permita tener resultados más fiables. Se presentaron estos ejemplos para ilustrar lo complejo que es la determinación de nanoestructuras (ideales-M1) y (complejas-M2).

En la figura 7, se encuentra un espectro de transmitancia espectral (regular) de las muestras: 1A corresponde a M1 y 2E corresponde a M2. En la gráfica se observa por primera vez los espectros correspondientes a nanoestructuras de nanodiamantes y SWCNT. La serie de espectros, corresponde a la celda que contiene la suspensión y el resultado del espectro de la muestra menos el espectro de la cubeta óptica. La gráfica presenta bandas de absorbancia (974 y 1183 nm) para ambas muestras. La banda aproximadamente a 1200 nm y el 974 nm se relaciona a enlaces C-H. La diferencia entre las intensidades se asocia directamente a la capacidad de los nanoobjetos en la suspensión para transmitir y absorber la luz. Los resultados indican que los nanodiamantes tuvieron una mayor transmitancia, aún en concentración baja con respecto a los CNT.

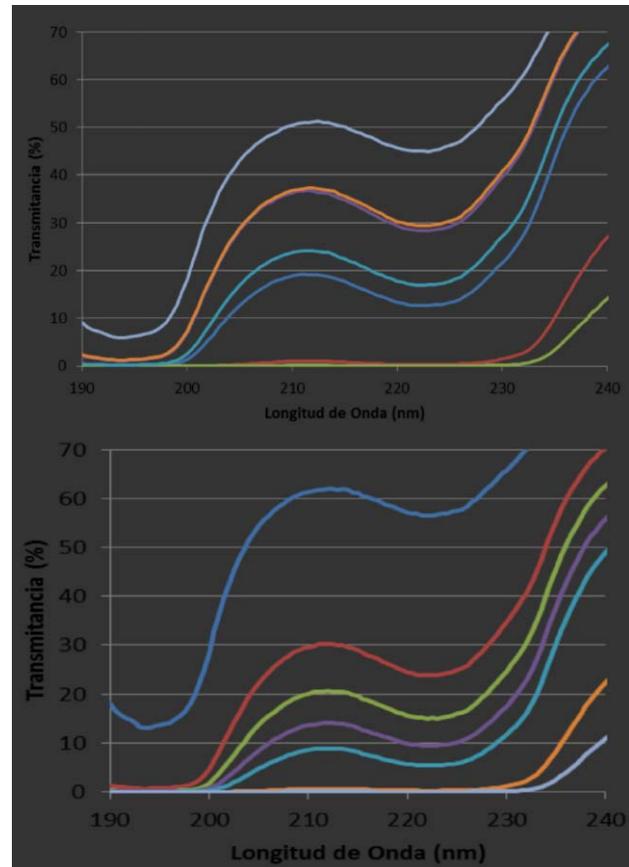


**Figura 7.** Espectro de transmitancia regular de las muestras: M1 espectro en color azul y M2 espectro en color rojo.

**3.2 Resultados Transmitancia difusa**

La figura 8, presenta los espectros obtenidos en el intervalo de longitud de onda de 190 a 240 nm. Después de analizar los datos obtenidos por experimentos de absorbancia regular y absorbancia difusa, encontramos que esa región es de interés,

para la determinación de tamaño. La figura 8A corresponde al espectro de la suspensión con nanodiamantes, se observan curvas más suaves, correlacionados con dimensiones más regulares de este tipo de nanoestructuras. Mientras en la figura 8B se presentan las curvas relacionadas con la relación de aspecto de la muestra MWCNT. Las curvas provenientes de MWCNT son más pronunciadas

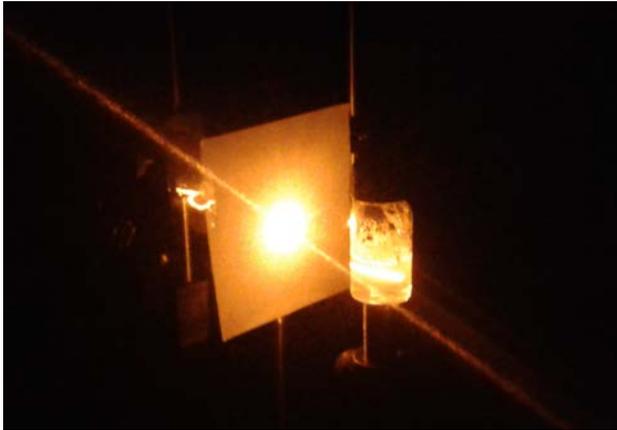


**Figura 8.** (A) Superior, espectro que corresponde a suspensión de nanodiamantes. (B), inferior espectro correspondiente a suspensión de MWCNT.

**3.3 Resultados Reflectancia especular**

Experimento para conocer el patrón de dispersión de las muestras y el efecto de la potencia y tipo de láser. En la figura 7, se presenta un patrón típico de dispersión para nanodiamantes en suspensión con un bombardeo con un láser de 594.1 nm. Se presentan los fenómenos: Transmitancia difusa, halo naranja en la pantalla; Transmitancia regular, línea recta que pasa por el centro del patrón de

dispersión; y reflectancia especular, halo blanco central en la pantalla.



**Figura 9.** Arreglo óptico para obtener el patrón de dispersión de los nanodiamantes interactúan láser a 594.1 nm.

En la figura 10, presenta los patrones de dispersión de las suspensiones cuando son bombardeadas con un láser de 594.1 nm y capturado el patrón de dispersión con una cámara CCD. Con la caracterización del patrón de dispersión se pretende obtener el rango óptimo para los ángulos de detección para una medición más fiable del tamaño de partícula por técnicas espectrofotométricas.

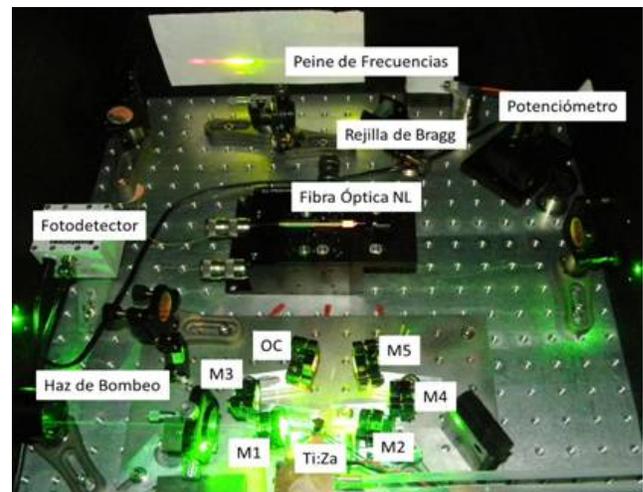


**Figura 10.** Patrón de dispersión para M1 con láser

### 3.4 Resultados Peine de frecuencias ópticas

Actualmente el peine de frecuencia que se pretende usar se encuentra en la etapa de caracterización y validación. Este sistema se encuentra en la Dirección de Tiempo y Frecuencia del CENAM,

figura 11. No obstante ya se tiene un plan de acción para observar las potencialidades de esta tecnología para la medida de los mensurando morfológicos de nanopartículas. El experimento consiste en una evaluación directa con las bases de espectroscopia de absorción. En esta instancia se diseña la celda donde se colocara la muestra, se necesita una muestra en forma de película delgada que no exceda los 0.5 mm de espesor. Después se registrarían el espectro de transmisión sin muestra y después con la muestra, se analizara las señales atenuadas y sin atenuación. La validación se puede hacer con una técnica de retaguardia (espectrometría de transformada de Fourier). La ventaja de la medida con el peine de frecuencia es que la calibración del detector, no existe, ya que la frecuencia individual y espaciamientos entre longitud son absolutas, por ello, se logra una medida absoluta ya que no requiere una calibración externa.



**Figura 11.** Peine de frecuencias ópticas. Imagen cortésia del Dr. Sergio López L. Dirección de Tiempo y Frecuencia.

## 4. DISCUSIÓN

Las técnicas propuestas en esta exploración están respaldadas por medidas absolutas, lo que favorece resultados con menos errores y eliminando factores que influyen dramáticamente en los métodos actuales, como son la concentración de partículas, el medio de suspensión, o en el caso de métodos individuales recursos como tiempo y dinero.

Sin embargo, no hay un respaldo tecnológico sólido para su aplicación en la determinación de

medidos morfológicos para nanopartículas, lo cual, encamina a un serie de retos.

## 5. CONCLUSIONES

Las medidas absolutas son las de mayor jerarquía metrológica. Por ello, se quieren ampliar las potencialidades y aplicaciones de estos procesos de medida, los cuales, algunos ya están declarados como patrones nacionales de medida y otros están en la ruta para alcanzar esa denominación, con ello y sin duda se mejoraran las capacidades de medida de México.

## AGRADECIMIENTOS

Al personal del Centro Nacional de Metrología e instituciones participantes por su disponibilidad y compromiso en la mejora continua de la capacidad de medida de México y por su valentía para afrontar retos que no tiene precedentes.

## REFERENCIA

- [1] (E56-1001 ILS166 Report, ASTM) Interlaboratory comparison for the measurement of particle size and zeta potential of silica nanoparticles in an aqueous suspension
- [2] Traceable size determination of nanoparticles, a comparison among European metrology institutes <http://iopscience.iop.org/0957-0233/23/12/125005>. Metrologinstitutes <http://iopscience.iop.org/09570233/23/12/125005>
- [3] Mitrano D., et-al, Silver nanoparticle characterization using single article ICP-MS (SP-ICP-MS) and asymmetrical flow field flow fractionation ICP-MS (AF4-ICP-MS) J. Anal. At. Spectrom., **2012,27, 1131-1142**
- [4] Gaspar, A., Englmann, M., Fekete, A., Harir, M., & Schmitt-Kopplin, P. (2008). Trends in CE-MS 2005–2006. *Electrophoresis*, 29(1), 66-79.
- [5] Ai-Hong Duan, Sheng-Ming Xie, Li-Ming Yua, Nanoparticles as stationary and pseudo-stationary phases in chromatographic and electrochromatographic separations, J. Trac, 2011, Pages 484–491
- [6] Tieliené, A., et-al Eqcn study of electrochemical modification of bismuth sulfide films in the co<sub>2</sub> containing electrolyte. In 10 th international conference of lithuanian chemists, 2011, October, 121.
- [7] DOROZHKIN, Pavel, et al. AFM-Raman-SNOM and Tip Enhanced Raman studies of modern nanostructures. 2009.
- [8] CONG, Huai-Ping, et al. Water-Soluble Magnetic-Functionalized Reduced Graphene Oxide Sheets: In situ Synthesis and Magnetic Resonance Imaging Applications. *Small*, 2010, vol. 6, no 2, p. 169-173.
- [9] Dixon, R., Fu, J., Orji, N., Guthrie, W., Allen, R., & Cresswell, M. CD-AFM reference metrology at NIST and SEMATECH. In *Microolithography 2005* (pp. 324-336). International Society for Optics and Photonics.
- [10] Jamie R. Lead and et-al, Aquatic Colloids and Nanoparticles: Current Knowledge and Future Trends Environmental Chemistry, 2006 – CSIRO.
- [11] Hassellöv, M., Readman, J. W., Ranville, J. F., & Tiede, K. (2008). Nanoparticle analysis and characterization methodologies in environmental risk assessment of engineered nanoparticles. *Ecotoxicology*, 17(5), 344-361.
- [12] Nanotechnologies: a preliminary risk analysis, based on workshop on 1–2 March 2004 by the Health and Consumer Protection Directorate General of the European Commission, Brussels, 2004 [http://europa.eu.int/comm/health/ph\\_risk/events\\_risk\\_en.htm](http://europa.eu.int/comm/health/ph_risk/events_risk_en.htm)
- [13] Jiang, J., Oberdörster, G., & Biswas, P. (2009). Characterization of size, surface charge, and agglomeration state of nanoparticle dispersions for toxicological studies. *Journal of Nanoparticle Research*, 11(1), 77-89.
- [14] Muskens, O. L., Rivas, J. G., Algra, R. E., Bakkens, E. P., & Lagendijk, A. (2008). Design of light scattering in nanowire materials for

- photovoltaic applications. *Nano Letters*, 8(9), 2638-2642.
- [15] Penfold, J., & Thomas, R. K. (1990). The application of the specular reflection of neutrons to the study of surfaces and interfaces. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2(6), 1369.
- [16] Beckmann, P., & Spizzichino, A. (1987). The scattering of electromagnetic waves from rough surfaces. Norwood, MA, Artech House, Inc., 1987, 511 p., 1.
- [17] Thorpe, M. J., Balslev-Clausen, D., Kirchner, M. S., & Ye, J. (2008). Cavity-enhanced optical frequency comb spectroscopy: application to human breath analysis. *Optics Express*, 16(4), 2387-2397.
- [18] Cundiff, S. T., & Ye, J. (2005). *Femtosecond optical frequency comb: Principle, Operation and Applications*. Springer Science+ Business Media, Incorporated.
- [19] Udem, T., Holzwarth, R. & Hänsch, T. W. Optical frequency metrology. *Nature* 416, 233–237 (2002).
- [20] Cundiff, S. T. & Ye, J. Colloquium: femtosecond optical frequency combs. *Rev. Mod. Phys.* 75, 325–342 (2003).
- [21] Diddams, S. A., Hollberg, L. & Mbele, V. Molecular fingerprinting with the resolved modes of a femtosecond laser frequency comb. *Nature* 445, 627–630 (2007).
- [22] Thorpe, M. J. et al. Broadband cavity ringdown spectroscopy for sensitive and rapid molecular detection. *Science* 311, 1595–1599 (2006).
- [23] Mandon, J., Guelachvili, G. & Picque, N. Fourier transform spectroscopy with a laser frequency comb. *Nat. Photon.* 3, 99–102 (2009).
- [24] Adler, F. et al. Phase-stabilized, 1.5 W frequency comb at 2.8–4.8 mm. *Opt. Lett.* 34, 1330–1332 (2009).
- [25] Herrera-Basurto R., et-al., Characterization of aqueous solutions of SWCNT and MWCNT as potential candidates for use as reference material, review, 2013.

# ANÁLISIS Y PROPUESTA DE MÉTODO PARA OBTENER EL VALOR DE LA RESISTENCIA DE UNA DISOLUCIÓN MEDIANTE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

Aarón Rodríguez L.<sup>1\*</sup>, Adrián Reyes D.<sup>1</sup>, René Antaño L.<sup>2</sup>  
<sup>1</sup> Centro Nacional de Metrología. Km 4.5 Carretera a Los Cués,  
 Municipio El Marqués, Querétaro. C. P. 76246, México.

<sup>2</sup> Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, S. C., Parque Tecnológico  
 Querétaro – Sanfandila, C.P. 76703, Pedro Escobedo, Querétaro, México.

Tel. 01-442-2-11-05-00

[arodrigu@cenam.mx](mailto:arodrigu@cenam.mx)

**Resumen:** El método internacionalmente aceptado para obtener el valor de resistencia de una disolución, consiste en extrapolar linealmente la componente real de la impedancia compleja de un sistema, contra el inverso de la frecuencia. Se describe una nueva metodología para obtener el parámetro de interés y se expresan las bondades de este nuevo método al contrastarlos.

## 1. INTRODUCCIÓN

La medición de conductividad electrolítica ( $\kappa$ ) es una de las mediciones de mayor utilidad en los ámbitos industrial o de investigación y desarrollo [1]. Para lograr una comparabilidad de los resultados de esta medición, es necesario calibrar el conductímetro con un material de referencia certificado (MRC), los cuales son producidos por institutos nacionales de metrología (INM) u organismo adecuadamente acreditados. Independientemente de quien los provea, la trazabilidad metrológica, antes de llegar a la unidad base de Sistema Internacional de Unidades (SI), están los sistemas de medida denominados *primarios* y *secundarios*.

Por definición

$$\kappa = \frac{K_{\text{celda}}}{R_{\text{disolución}}}$$

Donde:

$K_{\text{celda}}$  es la constante de celda, y  
 $R_{\text{disolución}}$  es la resistencia de la disolución.

En sistemas primarios la constante de celda se estima por factores geométricos; en sistemas secundarios se obtiene por comparación mediante un MRC. Tanto en los sistemas primarios como en los secundarios, es común que la medida de la resistencia de la disolución se realice mediante el análisis de espectros de impedancia electroquímica. El método internacionalmente aceptado consiste en que, a partir de las medidas de la impedancia del sistema ( $Z$ ), se grafica el período ( $f^{-1}$ ) en las

abscisas y la componente real de la impedancia ( $Z'$ ) en la ordenada, y se realiza una extrapolación lineal de la resistencia hacia frecuencia infinita (o período cero) [2, 3]. Con este enfoque, durante la medición de la impedancia se asumen dos cosas:

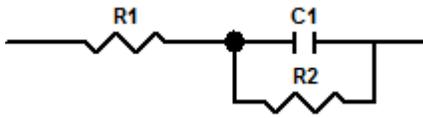
1. La parte imaginaria es despreciable.
2. La extrapolación es efectivamente lineal.

Estas dos premisas predicen un comportamiento prácticamente ideal, el cual no se observa en algunas ocasiones.

En este trabajo se aborda un enfoque diferente para el tratamiento de los resultados del espectro de impedancia obtenido, es decir, los autores coincidimos en que la espectroscopia de impedancia electroquímica es la adecuada para obtener los valores de la  $R_s$  necesarias en el cálculo, en este caso, de la conductividad electrolítica, sin embargo, consideramos que el tratamiento se puede realizar sin estar condicionados como sucede con el enfoque original.

## 2. MODELO MATEMÁTICO

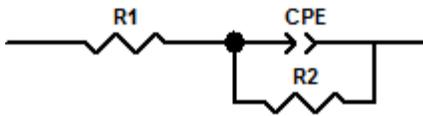
El tratamiento abordado en este trabajo, se basa en el uso de un circuito equivalente comúnmente empleado para obtener el valor de la resistencia de la disolución:



Donde:

R1 representa la resistencia de la disolución,  
 C1 es la capacitancia de la doble capa de la interfase metal-solución, y  
 R2 está asociada con la oposición de esas mismas interfaces al paso de corriente, denominada resistencia a la transferencia de carga.

Este modelo supone intrínsecamente una superficie idealmente plana y homogénea, lo que permitiría considerar a la capacitancia de la doble capa como una capacitancia ideal. Sin embargo, en sistemas electroquímicos en donde se utiliza un electrodo sólido, esta suposición no se mantiene, por lo que el modelo a utilizar se debe modificar a [4]:



Donde R1 y R2 significan lo indicado anteriormente y CPE, conocido como elemento de fase constante (Constant Phase Element), representa a una capacitancia no ideal y cuya impedancia se puede definir mediante la ecuación:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{(j\omega C_{dl})^\alpha}$$

En el que  $\omega$  es la frecuencia,  $C_{dl}$  representa un capacitor y el exponente alfa adquiere valores menores a 1, típicamente entre 0.7 y 1. Esta ecuación es comúnmente utilizada para expresar el comportamiento real de los sistemas electroquímicos [4].

En el presente trabajo se presenta una discusión sobre las implicaciones de esta ecuación.

### 3. RESULTADOS

#### 3.1.- Desarrollo de la ecuación de impedancia para el elemento de fase constante.

De acuerdo a las Leyes de Kirchhoff, la impedancia total del circuito equivalente mencionado es:

$$Z = Z_{R1} + \frac{1}{\frac{1}{Z_{R2}} + \frac{1}{Z_{CPE}}}$$

Donde R2 representará a la resistencia a la transferencia de carga, correspondiente en los diagramas de Nyquist al diámetro del semicírculo capacitivo observado.

Paralelamente, la impedancia del elemento de fase constante puede desarrollarse en términos de su impedancia real e imaginaria:

$$\frac{1}{(j\omega C_{dl})^\alpha} = \frac{1}{\omega^\alpha C_{dl}^\alpha (0 + j)^\alpha}$$

Y utilizando el teorema de De Moivre para la potencia de un número complejo, y las propiedades del binomio conjugado, se puede obtener la siguiente ecuación:

$$= \frac{\cos\left(\alpha \frac{\pi}{2}\right)}{\omega^\alpha C_{dl}^\alpha} - j \frac{\sin\left(\alpha \frac{\pi}{2}\right)}{\omega^\alpha C_{dl}^\alpha}$$

De tal forma que la impedancia total del sistema es:

$$= R1 + \frac{1}{\frac{1}{R2} + \omega^\alpha C_{dl}^\alpha \left[ \cos\left(\alpha \frac{\pi}{2}\right) + j \sin\left(\alpha \frac{\pi}{2}\right) \right]}$$

$$= R1 + \frac{1}{\frac{1}{R2} + \omega^\alpha C_{dl}^\alpha \cos\left(\alpha \frac{\pi}{2}\right) + j \omega^\alpha C_{dl}^\alpha \sin\left(\alpha \frac{\pi}{2}\right)}$$

Multiplicando tanto el numerador como el denominador por el factor

$$\frac{\left[ \frac{1}{R2} + \omega^\alpha C_{dl}^\alpha \cos\left(\alpha \frac{\pi}{2}\right) - j \omega^\alpha C_{dl}^\alpha \sin\left(\alpha \frac{\pi}{2}\right) \right]}{\left[ \frac{1}{R2} + \omega^\alpha C_{dl}^\alpha \cos\left(\alpha \frac{\pi}{2}\right) - j \omega^\alpha C_{dl}^\alpha \sin\left(\alpha \frac{\pi}{2}\right) \right]}$$

Se llega a la expresión final:

$$= R1 + \frac{\frac{1}{R2} + \omega^\alpha C_{dl}^\alpha \cos\left(\alpha \frac{\pi}{2}\right) - j \omega^\alpha C_{dl}^\alpha \sin\left(\alpha \frac{\pi}{2}\right)}{\left[ \frac{1}{R2} + \omega^\alpha C_{dl}^\alpha \cos\left(\alpha \frac{\pi}{2}\right) \right]^2 + \left[ \omega^\alpha C_{dl}^\alpha \sin\left(\alpha \frac{\pi}{2}\right) \right]^2}$$

Donde la *componente real* de la impedancia total es:

$$Z' = R1 + \frac{\frac{1}{R2} + \omega^\alpha C_{dl}^\alpha \cos\left(\alpha \frac{\pi}{2}\right)}{\left[\frac{1}{R2} + \omega^\alpha C_{dl}^\alpha \cos\left(\alpha \frac{\pi}{2}\right)\right]^2 + \left[\omega^\alpha C_{dl}^\alpha \sin\left(\alpha \frac{\pi}{2}\right)\right]^2}$$

y la *componente imaginaria* es:

$$Z'' = -\frac{\omega^\alpha C_{dl}^\alpha \sin\left(\alpha \frac{\pi}{2}\right)}{\left[\frac{1}{R2} + \omega^\alpha C_{dl}^\alpha \cos\left(\alpha \frac{\pi}{2}\right)\right]^2 + \left[\omega^\alpha C_{dl}^\alpha \sin\left(\alpha \frac{\pi}{2}\right)\right]^2}$$

### 3.2.- Análisis de la componente real.

Se pueden distinguir dos casos:

#### Caso 1:

R2 es muy grande ( $> 10^6 \Omega$ ), lo cual se puede cumplir cuando se trabaja al potencial de circuito abierto y/o cuando las reacciones electroquímicas que se dan en los electrodos son poco favorecidas (bajos potenciales de polarización). En esta situación el recíproco de R2 se puede despreciar con respecto a los otros términos, por lo que la ecuación se simplifica a:

$$Z' = R1 + \frac{\omega^\alpha C_{dl}^\alpha \cos\left(\alpha \frac{\pi}{2}\right)}{\left[\omega^\alpha C_{dl}^\alpha \cos\left(\alpha \frac{\pi}{2}\right)\right]^2 + \left[\omega^\alpha C_{dl}^\alpha \sin\left(\alpha \frac{\pi}{2}\right)\right]^2}$$

$$Z' = R1 + \frac{\omega^\alpha C_{dl}^\alpha \cos\left(\alpha \frac{\pi}{2}\right)}{(\omega^\alpha C_{dl}^\alpha)^2 \left[\cos^2\left(\alpha \frac{\pi}{2}\right) + \sin^2\left(\alpha \frac{\pi}{2}\right)\right]}$$

Por lo tanto,

$$Z' = R1 + \frac{\cos\left(\alpha \frac{\pi}{2}\right)}{\omega^\alpha C_{dl}^\alpha}$$

$$Z' = R1 + \frac{\cos\left(\alpha \frac{\pi}{2}\right)}{C_{dl}^\alpha} \cdot \frac{1}{\omega^\alpha}$$

O

$$Z' = R1 + \frac{\cos\left(\alpha \frac{\pi}{2}\right)}{(2\pi)^\alpha C_{dl}^\alpha} \cdot \frac{1}{f^\alpha}$$

De esta forma, un gráfico de la componente real vs.  $\omega^{-\alpha}$  o  $f^\alpha$  debe producir una recta con ordenada al origen igual a R1, que es el parámetro de interés. En contraste, un gráfico de la componente real vs.  $\omega^{-1}$  o  $f^{-1}$  no debería de dar una recta, dado que la pendiente de este gráfico no sería constante, sino que dependería de la frecuencia, como lo muestra el re-arreglo de esta última ecuación:

$$Z' = R1 + \frac{\cos\left(\alpha \frac{\pi}{2}\right)}{(2\pi)^\alpha f^{\alpha-1} C_{dl}^\alpha} \cdot \frac{1}{f}$$

Los gráficos de la figura 1 ilustran ambas tendencias de la respuesta simulada con los valores de R1 = 150  $\Omega$ , Cdl =  $10^{-5}$  F/cm<sup>2</sup> y  $\alpha = 0.9$ .

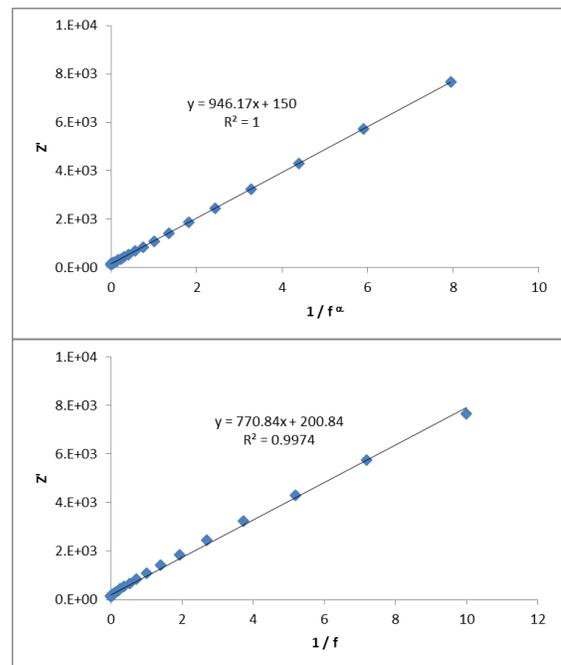


Figura 1. Espectros simulados para el caso 1.

#### Caso 2:

R2 no es tan grande, aproximadamente  $10^5 \Omega$ , por lo que su recíproco no puede ser despreciado.

Correspondería a la situación en donde en el diagrama de Nyquist ya es apreciable una tendencia

clara de un semicírculo. En este caso se tiene que considerar la expresión completa de la componente real, y su dependencia con la frecuencia no sería tan simple de predecir.

Se puede simular para obtener gráficos semejantes a los anteriores, considerando adicionalmente una  $R_2 = 10\text{ K}\Omega$ . Estas simulaciones se presentan en la figura 2.

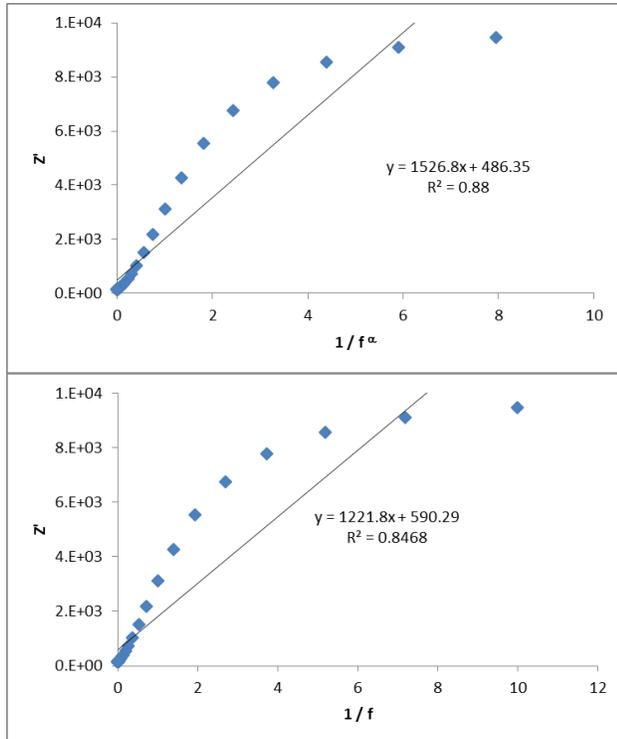


Figura 2. Espectros simulados para el caso 2.

Este comportamiento desviado de la linealidad puede atribuirse a la contribución a la impedancia de las reacciones electroquímicas que están ocurriendo en los electrodos, que corresponda a una menor resistencia a la transferencia de carga.

**4. DISCUSIÓN**

La metodología actualmente aceptada para estimar el valor de la resistencia de la disolución presenta dos características que, desde el punto de vista de los autores, no es la más adecuada porque o se pierde información o puede no cumplirse en todas las ocasiones.

El método para obtener la resistencia de la disolución mediante circuitos equivalentes aquí descrito, parte del hecho de que en procesos

electroquímicos reales, la capacitancia de la doble capa no puede ser descrito por un capacitor, sino que tiene que hacerse uso del parámetro de ajuste denominado Elemento de Fase Constante, el cual se ha desarrollado en sus componentes real e imaginaria, siendo la primera la que se relaciona con la resistencia de la disolución, sin embargo, queda de manifiesto que ambas componentes influyen en la impedancia total del sistema, y no es del todo correcto desprestigiar la parte imaginaria, tal como actualmente se procede.

Analizando la componente real de la impedancia total del sistema, se describen dos casos:

1.  $R_2$ , asociada a la resistencia a la transferencia de carga, es muy grande. Esto ocurre cuando se opera a potencial de circuito abierto y/o bajos potenciales de polarización. Se demuestra que al graficar la componente real vs.  $\omega^{-\alpha}$  o  $f^{-\alpha}$  se debe obtener una línea recta con ordenada al origen igual a  $R_1$ , que es el parámetro de interés; al graficar la componente real vs.  $\omega^{-1}$  o  $f^{-1}$  no debería de dar una recta, dado que la pendiente depende de la frecuencia.
2.  $R_2$  no es tan grande. Esto ocurre cuando se presentan reacciones electroquímicas en la interfase. En este caso se tiene que considerar la expresión completa de la componente real, y el comportamiento no sería lineal.

**5. CONCLUSIONES**

Se ha descrito una forma de predecir el comportamiento de los espectros de impedancia, y a la vez, lograr mejor entendimiento de los procesos que ocurren en el sistema. De acuerdo a la revisión bibliográfica de los autores, este es un enfoque nuevo.

Se propone cambiar el método actualmente aceptado por este nuevo enfoque.

**REFERENCIAS**

[1] Brinkmann, F., et al. (2003) **PRIMARY METHODS FOR THE MEASUREMENT OF ELECTROLYTIC CONDUCTIVITY.** Accreditation and Quality Assurance 8: 8.

[2] Hoover, T. B. (1970) **THE FREQUENCY EXTRAPOLATION OF CONDUCTANCE DATA FOR AQUEOUS SALT SOLUTIONS.** The Journal of Physical Chemistry. 74:13.

- [3] Xiaoping, S., P. Spitzer, and U. Sudmeier (2007) **NOVEL METHOD FOR BULK RESISTANCE EVALUATION IN CONDUCTIVITY MEASUREMENT FOR HIGH-PURITY WATER.** Accreditation and Quality Assurance 12: 5.
- [4] Orazem, M.E. and B. Tribollet, **ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY.** The Electrochemical Society, ed. I. John Wiley & Sons. 2008, Hoboken, New Jersey. 523.

# APLICACIÓN DE UNA METODOLOGÍA PARA LA ESTANDARIZACIÓN DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE MATERIAL DE REFERENCIA CERTIFICADO

<sup>1</sup>M.I.I María de los Ángeles Camargo Chimal, [angie\\_camargo\\_chimal@hotmail.com.mx](mailto:angie_camargo_chimal@hotmail.com.mx)

<sup>1,2</sup>Dr. Salvador Echeverría Villagómez, [saleche@cenam.mx](mailto:saleche@cenam.mx)

<sup>1,3</sup>Dr. Yoshito Mitani, [ymitani@cenam.mx](mailto:ymitani@cenam.mx)

<sup>1,4</sup>M.C Manuel Darío Hernández Ripalda, [buzonmdhr@yahoo.com.mx](mailto:buzonmdhr@yahoo.com.mx)

<sup>1</sup>Instituto Tecnológico de Celaya (ITC); Av. Tecnológico y García Cubas S/N; México  
Tel. 01(461)6117575 Fax 01(461)6117979

<sup>2</sup>CENAM km 4.5 Carretera a los Cués Mpio. del Marqués, Querétaro.  
Tel. 442 2110562, Fax. 442 2110569

<sup>3</sup>CENAM km 4.5 Carretera a los Cués Mpio. del Marqués, Querétaro.  
Tel. 442 2110562, Fax. 442 2110569

<sup>4</sup>Instituto Tecnológico de Celaya (ITC); Av. Tecnológico y García Cubas S/N; México  
Tel. 01(461)6117575 Fax 01(461)6117979

**Resumen:** En el presente trabajo se describe la aplicación de una metodología para la estandarización de procesos productivos aplicada en el desarrollo del Material de Referencia Certificado para la medición de la presencia y niveles de plaguicidas presentes en la hortaliza lechuga. El establecimiento de un estándar de producción para el Material de Referencia Certificado (MRC) fue un proceso complejo en el cual se establecieron resultados consolidados de la ciencia y la técnica.

## 1. INTRODUCCIÓN

La inocuidad y calidad de los alimentos es un tema de preocupación mundial, tanto por la salud de la población como por el comercio internacional y las barreras proteccionistas que imponen los países. La medición de los parámetros implicados plantea retos muy importantes para la metrología, entre ellos desarrollar Materiales de Referencia Certificados. El Centro Nacional de Metrología (CENAM) llevó a cabo un macro-proyecto para la producción de Materiales de Referencia Certificados (MRC) en México [1].

La evaluación objetiva de los parámetros y variables que constituyen la inocuidad y calidad alimentarias es crítica, no obstante, los retos son enormes. Con la aplicación de una metodología de estandarización se adecua la ciencia moderna caracterizada por la especialización siempre creciente, impuesta por la inmensa cantidad de datos, la complejidad de las técnicas y las estructuras teóricas dentro de cada campo. De esta manera la ciencia está escindida en innumerables disciplinas que sin cesar generan subdisciplinas nuevas, sin embargo es necesario estudiar no solo partes y procesos aislados, sino también resolver los problemas decisivos

resultantes de la interacción dinámica de partes y que hacen el diferente comportamiento de estas cuando se estudian aisladas o dentro del todo; es por ello que para el establecimiento de la metodología de estandarización fue necesario el entendimiento de que cualquier objeto o proceso requeridos en la construcción del material [2].

El conjunto de fases secuenciadas del estándar cuyo objetivo principal fue garantizar el efectivo uso de los recursos llámese tiempo, personal, insumos, equipos, maquinaria, entre otros; tuvieron el mismo fin, contar con un protocolo que sintetizará la experiencia y que fuera base de futuras aplicaciones, realizando previa adaptación según la naturaleza del material.

## 2. CUERPO PRINCIPAL DEL TRABAJO

La mejora continua de los procesos productivos de cualquier índole requiere una especial atención en estos, es por ello que cuando se establecieron las etapas para el desarrollo del material se encontraron varios elementos que fueron ordenados, estableciendo las entradas y salidas de información así como los recursos y estrategias

propias de cada parte del proceso.

Parte de la complejidad de la estructuración de la metodología de estandarización fue que estaban involucradas 3 organizaciones con funciones diferentes y en localizaciones físicas diferentes. Las funciones de las 3 organizaciones fueron complementarias y cubrieron toda la cadena de valor; el Centro Nacional de Metrología (CENAM) como gestor principal, el Comité Estatal de Sanidad Vegetal Guanajuato (CESAVEG) y los productores Grupo Usabiaga (Grupo U).

No se tenía un claro conocimiento del proceso de producción ya que era la primera vez que se realizaba por lo que fue preciso realizar pruebas preliminares para alcanzar los niveles de contaminantes deseados en una primera etapa. También fue necesario analizar opciones para definir los métodos de preparación y conservación de los materiales, previos a su análisis. Los criterios de calidad se fueron estipulando así como los límites de contaminante, las pruebas de homogeneidad y estabilidad del MRC. Dadas estas condiciones, era sabido que el proceso llevaría a situaciones de prueba y error y a casos en los que sería preciso repetir operaciones que no agregaron valor.

## 2.1 Descripción del Método

La estandarización de procesos en una actividad sistémica para establecer y utilizar estándares, establece un mecanismo de formalización y documentación de los procesos que constituyen el núcleo vital en la producción de un producto [3].

Para establecer la metodología en la primera fase fue necesario realizar la observación y registro de las etapas que se fueron presentando. En una siguiente fase, se realizó el análisis del proceso para identificar restricciones, puntos críticos, variables a controlar, entre otros. En una tercera fase se planteó bases para métodos de producción robustos que permitan obtener la calidad requerida, minimizando tiempos y costos.

La razón de establecer el estándar de producción del MRC para medir los niveles de plaguicidas en lechuga es la reproducibilidad del material, asegurar los resultados esperados, buscar la optimización en el uso de materiales y herramientas, establecer la secuencia de las operaciones y la detección de los elementos innecesarios en cada etapa. Según el Organismo Internacional de Estandarización [4] la estandarización es, "El proceso de formular y aplicar reglas con el propósito de realizar en orden una actividad específica para el beneficio y con la

obtención de una economía de conjunto óptimo teniendo en cuenta las características funcionales y los requisitos de seguridad. Se basa en los resultados consolidados de la ciencia, la técnica y la experiencia. Determina no solamente la base para el presente sino también para el desarrollo futuro y debe mantener su paso acorde con el progreso". Busca las mejores formas de conseguir los resultados. En la medida que se ejecuta un proceso de una misma manera y se hace consciente, se puede mejorar más fácilmente. Se considera a la estandarización como motor de la innovación y como incentivo para la creatividad de las personas que están al frente del proceso. La Organización Mundial de la Salud [5] menciona que la inocuidad de los alimentos se refiere a la existencia de peligros asociados a los alimentos en el momento de su consumo (ingestión por los consumidores). Como la introducción de peligros para la inocuidad de los alimentos puede ocurrir en cualquier punto de la cadena alimentaria, es esencial un control adecuado a través de toda la cadena alimentaria. Así, la inocuidad de los alimentos está asegurada a través de la combinación de esfuerzos de todas las partes que participan en la cadena alimentaria.

La metodología que se describirá surge de la necesidad de poder establecer el estándar de producción para un producto nuevo, realizarlo fue un reto porque el enfoque idealista con el que se trabajó fue: "hacer las cosas correctas desde la primera vez", esto por la naturaleza y la complejidad del material. Tomando como partida esta ideología se hizo uso de la filosofía de diseño para seis sigma (DFSS) aplicada en el desarrollo de nuevos productos [6]. Así también para establecer un estándar de producción fue necesario lograr ordenar un conjunto de procedimientos de trabajo que marcaron el mejor método y secuencia en cada proceso, así fue posible vincular ambas filosofías para establecer el estándar de una manera sistémica anticipando el efecto de las fuentes de vulnerabilidad del diseño, logrando que el producto siempre haga lo que se supone debe hacer, con máxima consistencia y mínima variación en desempeño.

## Fases de la metodología

Debido a una indisponibilidad de datos en la fase inicial, la mayoría de las herramientas para la mejora de procesos no pueden ser utilizadas, por lo que la metodología empleada se basó en herramientas que toman en consideración la naturaleza única del proceso; a continuación se

citan las fases utilizadas para el desarrollo de la metodología.

- Identificar los requerimientos del cliente
- Describir el diseño
- Desarrollar y verificar el diseño

Fase 1: El propósito de la identificación de los requerimientos del cliente es desarrollar elementos funcionales claves que crearan la satisfacción. En este sentido es factible establecer en forma general de donde surgió la necesidad de producir el MRC para medir los niveles de plaguicidas presentes en la lechuga; los residuos de plaguicidas en productos agrícolas representan actualmente en el mundo un serio problema por los riesgos que se pueden generar en la salud de los consumidores y por constituirse como una barrera no arancelaria para el comercio internacional de los productos agrícolas.

El efecto que tendrá el poder hacer uso de este MRC será para los productores y procesadores de vegetales ya que los laboratorios que miden residuos de plaguicidas lo harán a través del MRC realizando pruebas para poder establecer si el vegetal es inocuo en lo concerniente a los niveles de plaguicidas.

Para trabajar en las necesidades del cliente se contactó al Comité Estatal de Sanidad Vegetal del Estado de Guanajuato A.C (CESAVEG), el cual es una organización de productores agrícolas que opera como organismo auxiliar de la Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural Pesca y Alimentación (SAGARPA). Es uno de los 3 laboratorios a nivel nacional que está autorizado para llevar a cabo estudios de laboratorios a través del programa de prevención y manejo de riesgos en el componente de sanidad e inocuidad con los objetivos de fomentar y consolidar la prevención, control, confinamiento y en su caso erradicación de plagas y enfermedades agrícolas, tanto las reglamentadas, emergentes y reemergentes a fin de fortalecer la competitividad de los productos mexicanos en mercados nacionales e internacionales y las que sean motivos de restricciones comerciales.

Ya una vez que se contactó al cliente se realizaron una serie de reuniones con el objetivo de conocer sus necesidades, a continuación se mencionan en forma general el uso que le dará al material.

- Validar métodos de análisis para determinar residuos de plaguicidas en lechuga.
- Evaluar la competencia de los laboratorios que miden residuos de plaguicidas en lechuga.

- Evaluar que la lechuga no contenga residuos de plaguicidas no autorizados
- Demostrar que los plaguicidas autorizados no rebasen los límites máximos permisibles en una evaluación.

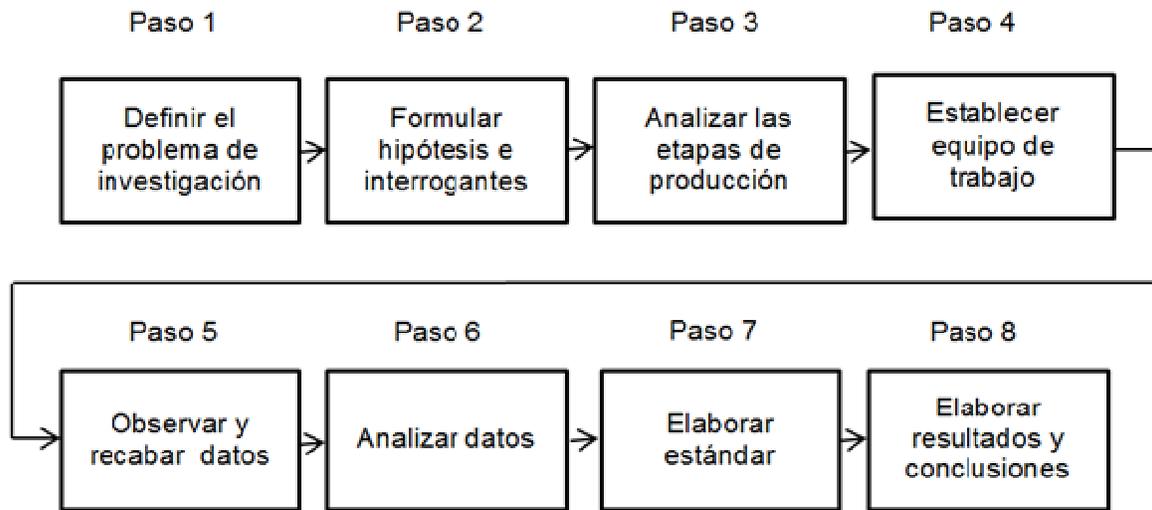
La parte de la identificación de las necesidades del cliente es de suma importancia en la estandarización de los procesos ya que es lo que el cliente espera del producto y lo define como valor. Para este punto se utilizó la herramienta QFD.

Fase 2: Para llevar la descripción del diseño se desarrolló el esquema de las etapas que conformaría el método como una identificación del trabajo a realizar, fueron tomadas en base al método científico ya que es un método de investigación aplicable a establecer relaciones entre los procesos que permitan aplicaciones útiles al hombre, en la figura 1 se puede observar en forma general las diferentes tareas que idealmente se llevaron a cabo para la generación del estándar.

Fase 3: Para el desarrollo y verificación del diseño una vez establecidas las etapas se definió el problema objeto de estudio, siendo este el paso 1, el cual era el desconocimiento del estándar de producción del material de referencia certificado para medir los niveles de plaguicidas en lechuga; el desarrollo de dicho material era en sí mismo el desarrollo de un nuevo producto en el país y no se tenía un claro conocimiento de los procesos que intervendrían en su producción.

La definición de la problemática a resolver así como la formulación de las hipótesis fueron de las primeras actividades que se desarrollaron, en el paso 2 se establecieron las hipótesis, a continuación se presenta la primera: La documentación de las distintas etapas del proceso de producción y la identificación de los puntos clave del proceso de producción del material ayudara a definir un estándar de producción. La segunda hipótesis fue: La generación de un estándar de producción a través de herramientas de ingeniería industrial lograra productos reproducibles y repetibles.

En el paso 3 se llevó a cabo el análisis de las partes que intervendrían en el desarrollo las cuales fueron las organizaciones mencionadas con anterioridad. Posteriormente se llevó a cabo el paso 4 que fue la integración del equipo de trabajo, el cual estuvo constituido por los representantes de cada uno de los grupos profesionales relacionados con las actividades en cada etapa, todos realizaron aportes



**Figura 1** Etapas para la definición del estándar

muy significativos para asegurar la factibilidad de los procesos. El perfil de los miembros del equipo contempló profesionales en su área y con reconocimiento en sus actividades laborales. Sin embargo en algunos casos se requirió la presencia de expertos que no estaban en contacto directo con el equipo pero que su aportación fue clave en el trabajo.

En el paso 4 se analizó la cadena de valor para identificar los procesos clave en la fabricación del material, el establecer el estándar fue un desarrollo de innovación ya que se definió un proceso orientado a organizar los recursos humanos, tecnológicos y económicos en un sistema.

Se realizó un diagrama de bloques el cual presenta los procesos que intervinieron en la generación del material; en el paso 5 usando de la técnica la observación en la búsqueda de los datos para encontrar relación en el fenómeno de investigación, además de que es un procedimiento para adquirir conocimiento, así que fue necesario asistir a cada lugar en donde se iban desarrollando los procesos. Resultó indispensable registrar toda la información recabada, para poder después organizar dicha información en un conjunto coherente.

Una vez concluidas las etapas de colección y procesamiento de datos se inicia con una de las más importantes fases de una investigación: el análisis de datos siendo este el paso 6, donde es necesario el entendimiento y la comprensión del proceso por medio del cual fue necesario expandir los datos más allá de la narración descriptiva. Con los datos obtenidos se establecieron ordenaron y manipularon a fin de explicar e interpretar las

posibles relaciones que expresan las variables estudiadas en cada proceso.

En el paso 7 el establecimiento del estándar permitió dar seguimiento de cada una de las tareas de los procesos, en aras de asegurar los resultados finales. Para formalizar la información se utilizaron diagramas de bloques, diagramas SIPOC, diagramas de flujo y el estándar de proceso como tal ya que establece los materiales requeridos para la ejecución de la tareas, los resultados esperados, que en ciertas ocasiones se convierten en los indicadores de verificación de los procesos, también los principales problemas y algunas de las acciones correctivas para garantizar que la tarea sea ejecutada de manera completa, incluso cuando se presenta un resultado no esperado.

En el paso 8 se realizó la elaboración de resultados y conclusiones, en donde se estableció el resumen de los aspectos más importantes, la evidencia de cómo se lograron los resultados, las aportaciones que se generaron en el desarrollo de la investigación.

### 3. RESULTADOS

En la primera fase se indagaron los parámetros que es preciso controlar para producir un candidato a MRC: Variedad vegetal a cultivar, plaguicidas comúnmente aplicados, límites máximos permisibles, cantidades a aplicar para superarlos y contaminar el producto, etc. En la siguiente fase se indagaron las operaciones a las que el material contaminado es sometido para preparar la muestra: secado, liofilización, molido, homogeneización, etc. En la tercera fase se proponen métodos esbeltos

para realizar tales acciones Como resultado del presente trabajo se ha presentado la propuesta formal de protocolo para estandarización del proceso de fabricación del MRC para plaguicidas en lechuga.

#### 4. DISCUSIÓN

La aplicación de una metodología de estandarización de procesos en los procesos de materiales de referencia certificados fue un reto importante ya que se realizó el seguimiento en tiempo real de la mayoría de los procesos, sin embargo no fue posible mapear toda la cada de valor de producción por cuestión del tiempo en el desarrollo del material y los tiempos escolares ya que se desarrolló en una tesis de maestría; una de las ventajas del trabajo es que ahora se cuenta con un estándar que podrá ser utilizado en el desarrollo de materiales al caso estudiado, una de las desventajas es que su enfoque fue en el material mencionado sin embargo el trabajo sirve de base para el desarrollo del cualquier material, previa adaptación de acuerdo a la naturaleza del material.

#### 5. CONCLUSIONES

Hoy en día las empresas y los organismos productores de bienes y servicios compiten por el protagonismo y la subsistencia en un mundo globalizado. El reto es alto y por ello realizan gestiones estratégicas para el control y desarrollo de la manufactura de sus productos. Uno de los desafíos más importantes que llevan a cabo es transformar una estructura diversificada de un proceso productivo a una sistémica, siendo la base de esto la estandarización de los procesos. El impacto de pasar de un entorno independiente a uno estándar es claro: Establecer mayor visibilidad y control de las etapas productivas para lograr procesos eficientes y productos repetibles. La eficiencia de los procesos productivos para el desarrollo de los materiales de referencia certificados está basada en la optimización de cada una de sus etapas y eso se logra a través de la aplicación de estándares que lleven los recursos y las estrategias hacia un mismo fin la eficiencia en el desarrollo de estos.

#### REFERENCIAS

[1] SAGARPA-CONACYT. (2009). Desarrollo de materiales de referencia certificados, validación de métodos y fortalecimiento de la

infraestructura de soporte de las redes de laboratorios para inocuidad y calidad agroalimentaria. México D.F: SAGARPA-CONACYT.

- [2] Johansen , O. (2004). Introducción a la teoría general de sistemas. México D.F: Limusa Noriega Editores.
- [3] W. Niebel, B., & Freivalds, A. (2009). Ingeniería industrial métodos, estándares y diseño del trabajo. México D.F: Mc Graw Hill.
- [4] ISO. (2004). ISO/IEC 2004 Guide 2: Standardization and related activities - General vocabulary. Ginebra: ISO.
- [5] OMS. (2002). Estrategia global de la OMS para la inocuidad de los alimentos: alimentos más sanos para una salud mejor. Suiza: OMS.
- [6] Yang, K., & El-Haik, B. (2009). Design for six sigma a roadmap for product development. United States of America: Mc Graw Hill

# MODELO VERSÁTIL PARA LA IMPLEMENTACIÓN DEL ASEGURAMIENTO METROLÓGICO INDUSTRIAL EN EL SECTOR METALMECÁNICO, ALIMENTOS, CONSTRUCCIÓN Y PLÁSTICO

Jairo Alonso Palacio, Luis Fernando Giraldo y Nelson Bedoya Cardona  
Institución Universitaria - ITM  
Medellín, Antioquia, Colombia  
4405119 - 4405159

[jairopalacio@itm.edu.co](mailto:jairopalacio@itm.edu.co); [luisgiraldo@itm.edu.co](mailto:luisgiraldo@itm.edu.co); [nelsonbedoya@itm.edu.co](mailto:nelsonbedoya@itm.edu.co)

## Resumen:

A través del aseguramiento metrológico, las empresas de diferentes sectores productivos administran actividades técnicas y de gestión, enfocadas a la medición de magnitudes críticas; el control de dichas magnitudes influye directamente en el cumplimiento de las características de calidad tanto para el proceso como para el producto. El presente trabajo de investigación facilita la creación del modelo que asegure las actividades metrológicas en la industria, caracterizándose por su versatilidad en el momento de ser implementado. Para lograr el modelo planteado en la presente investigación, se realiza la caracterización del sistema de gestión metrológica en las empresas de los sectores mencionados.

## 1. INTRODUCCIÓN

El sistema de gestión de las mediciones, define un modelo para la gestión de los procesos de medición y para la confirmación metrológica del equipo utilizado, apoyando así el cumplimiento de todos los requisitos metrológicos de la organización [1].

El desempeño de los procesos productivos de la organización depende de las actividades técnicas y de gestión enfocadas a la gestión metrológica, siendo esta etapa previa al desarrollo de estrategias de control y ajuste de procesos para evitar mediciones erróneas que influyan en la calidad de los productos [2].

La implementación de sistemas de gestión como estrategia para la buena administración de los procesos requiere de una exacta medición en cada una de las actividades establecidas dentro del sistema organizacional, es en este momento donde las estrategias de control realizadas en los procesos productivos toman valor, por esta razón es necesario que la industria cuente con un modelo de aseguramiento metrológico que permita reducir la incertidumbre de la medición y a través de su exactitud aumente la capacidad del proceso [3].

El modelo de aseguramiento metrológico permite reducir la incertidumbre de la medición en los procesos de producción, a través de la

incorporación de equipos de medición acordes a su uso previsto, la aplicación de procedimientos de medición estandarizados y referenciados a normas técnicas, la documentación de procesos generando trazabilidad en la medición y el logro de las competencias del personal que intervienen en cada una de las mediciones.

La estimación de incertidumbre de la medición dentro de los procesos productivos, tiene efecto directo sobre las actividades de control de calidad y mejora continua. Para la presente investigación es fundamental determinar las fuentes de incertidumbre en los diferentes sectores productivos, esto con el fin de fortalecer el modelo, el cual una vez implementado permita gestionar acciones que mitiguen y prevengan errores en los resultados de mediciones y por ende optimizar el control sobre los procesos productivos. Durante la validación del modelo se hace uso de herramientas estadísticas, teniendo como supuesto que la incertidumbre se distribuye normalmente y de manera uniforme. Las expresiones exactas y aproximadas son derivados que permiten el diseño de procedimientos adecuados que referencian el modelo de aseguramiento metrológico referenciado en la presente investigación [4].

El modelo de aseguramiento metrológico planteado en el presente proyecto orienta y recomienda en el desarrollo de actividades de medición desde las

pequeñas y medianas empresas (Pymes) hasta las mayores productoras en los diferentes sectores planteados, permitiendo eliminar costos de no calidad (desperdicios, reprocesos, redundancias en mediciones, entre otros).

Los criterios base para la construcción del modelo involucran requisitos establecidos en normas de gestión (Calidad, ambiental, alimentos, seguridad y salud ocupacional, entre otras) y en los aportes de técnicos expertos que unifican su fundamentación y experiencia a través de la herramienta grupo focal. A partir de la relación de la información suministrada se construye el modelo de aseguramiento metrológico, siendo esta una etapa previa a la validación del mismo a través de implementación y seguimiento en empresas muestra para los diferentes sectores mencionados.

Para la construcción del modelo es necesario observar las tendencias de los procesos productivos en los diferentes sectores, teniendo como referencia las desviaciones e incertidumbres de medición en las diferentes fases de la producción. La información antes mencionada se logra gracias al aporte de personal competente y con conocimiento sobre los factores de entrada que influyen en posibles variaciones del proceso [5].

## 2. CUERPO PRINCIPAL DEL TRABAJO

El presente trabajo investigativo se desarrolla en tres (3) fases, sobre las cuales se estructuran actividades necesarias para la construcción del modelo de aseguramiento metrológico. Estas fases son las siguientes:

### 2.1 Fase diagnóstica:

Esta etapa de diagnóstico se realiza en tres pasos: el primero es la aplicación de un instrumento diagnóstico que permite extraer información relacionada con las diferentes estrategias de implementación del sistema de gestión de la medición, caracterizando así el aseguramiento metrológico implementado en los diferentes sectores industriales; el segundo paso involucra la relación entre los diferentes requisitos metrológicos especificados en las normas de gestión implementadas por la organización, sirviendo esta información como referente para su cumplimiento en cada uno de los procesos productivos, el tercer paso busca a través de la estructuración de grupo focal integrado por expertos técnicos en el área de calidad y metrología, generar acciones que permitan optimizar las operaciones en el campo de la

instrumentación y la metrología en la industria manufacturera.

### 2.2 Fase de diseño:

En esta se relaciona la información consolidada en la fase de diagnóstico, estructurando el estándar que permite satisfacer necesidades conjuntas entre el aseguramiento metrológico y el aseguramiento de la calidad. Se busca que el diseño del modelo sea de fácil manejo para cualquier empresa del sector industrial.

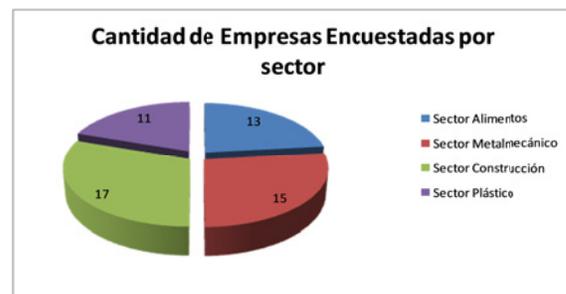
### 2.3 Fase de validación:

En esta fase se relaciona la efectividad del modelo diseñado, esto se logra a través de su implementación y seguimiento dentro de cadena productiva de aquellas empresas caso de estudio que no cuenten con un sistema de aseguramiento metrológico implementado. La presente fase involucra el uso de herramientas estadísticas y el establecimiento de indicadores de calidad con el objeto de verificar la tendencia y evolución de los procesos.

## 3. RESULTADOS

El presente es un trabajo de investigación en desarrollo, a la fecha este se encuentra en el primer paso de la fase de diagnóstico; en esta instancia se aplicó la herramienta diagnóstico en empresas pertenecientes a los diferentes sectores tales como, alimentos, plástico, construcción y metalmeccánico, en la Ciudad de Medellín – Colombia.

La siguiente información relaciona los resultados obtenidos al aplicar la encuesta diagnóstico en un 73% de empresas muestreadas por sector.



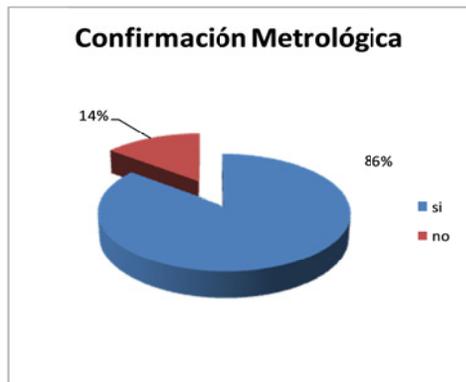
**Fig. 1.** Cantidad encuestas encuestadas por sector

¿Su empresa cuenta con un método de medición estandarizado, que permita identificar fácilmente desviación en los procesos como insumo para realizar un ajustado control de calidad?



**Fig. 2.** Porcentaje de empresas que cuentan con métodos de medición estandarizados.

¿Su empresa cuenta con un programa de confirmación metrológica (Mantenimiento, verificación, calibración, ajuste y reparación si es necesario) para los equipo e instrumentos de medición?



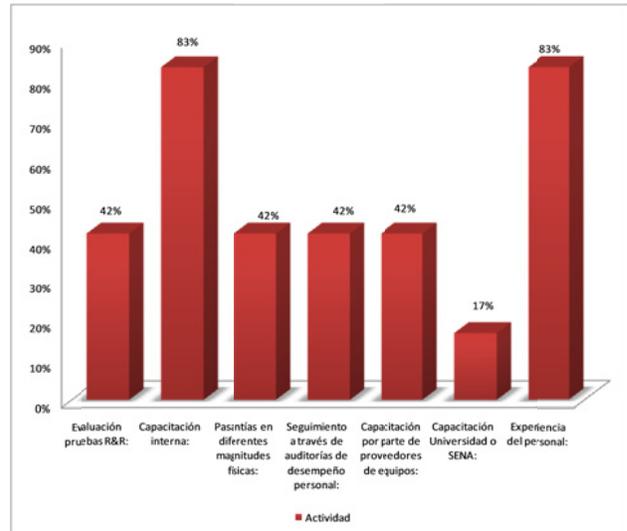
**Fig. 3.** Porcentaje de empresas que cuentan con programa de confirmación metrológica

¿Considera que su Organización cuenta con personal competente para cumplir funciones de metrología e instrumentación industrial?



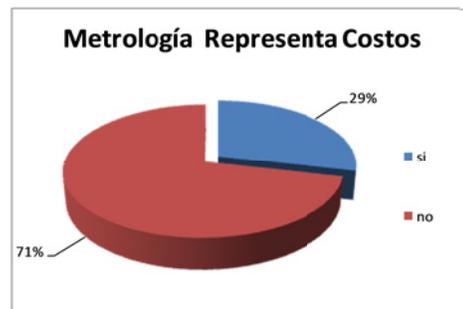
**Fig. 4.** Autoevaluación sobre la competencia del personal con funciones metrológicas tanto técnicas como administrativas

¿Qué actividades desarrolla su empresa para la adquisición de competencia del personal en el área de la metrología?



**Fig. 5.** Actividades para la adquisición de competencias metrológicas para personal de la empresa

¿Considera que la Metrología para su empresa representa costos altos?



**Fig. 6.** Consideración sobre costos Vs Metrología

#### 4. DISCUSIÓN

Ventajas:

- Versatilidad en la implementación del modelo de aseguramiento metrológico para diferentes procesos industriales.
- Disminución de incertidumbre y errores de medición dentro de los procesos productivos.
- Optimización en la implementación de estrategias de control sobre los procesos productivos.

- Apoyo por parte del Instituto Nacional de Metrología - Colombia

#### Desventajas:

- Poca colaboración por parte de técnicos expertos pertenecientes al sector industrial.
- Altos índices de rotación del personal encargado de metrología.
- Complejidad de los procesos productivos.
- Diferencias entre las estrategias de medición y control de procesos, implementadas por las empresas de un sector específico.

#### Detalles destacados:

- Interacción entre la academia y el sector productivo.
- Trabajo en conjunto de empresas de diferentes sectores industriales.

## 5. CONCLUSIONES

- No se evidencia estandarización en los procesos de medición implementados en la industria caso de estudio.
- Se observa poca fiabilidad en el resultado de la medición para las magnitudes de influencia.
- Las empresas caso de estudio no estiman la incertidumbre de medición en sus procesos productivos como insumo para el control de los mismos.
- Las empresas caso de estudio para la presente investigación no comparten buenas prácticas de aseguramiento metrológico entre las mismas, generando así desconocimiento sobre el tema.
- Se observa conocimiento parcial de la norma NTC 10012, por parte del personal técnico en el área de instrumentación y metrología.
- Los criterios sobre medición de procesos establecidos en normas de gestión, se integran con enfoque de sistema organizacional.

## AGRADECIMIENTOS

A cada una de las personas que nos acompañan en la recolección de información dentro de las empresas caso de estudio para el presente proyecto de investigación.

A los estudiantes del semillero de investigación en gestión metrológica por su apoyo en el tratamiento de la información.

## REFERENCIAS

- [1] ICONTEC, *Sistemas de Gestión de la Medición. Requisitos para los Procesos de Medición y los Equipos de Medición*, Bogotá: ICONTEC, 2003.
- [2] J. B. Sanz, La gestión de los procesos metrológicos. Análisis e integración de un sistema de gestión de las mediciones (ISO 10012:2003), Madrid: AENOR, 2004.
- [3] J. M. M. R. C. G. Jaime Beltrán, «Metrological management evaluation based on ISO10012: an empirical study in ISO-14001-certified Spanish companies,» *Energy*, vol. 35, pp. 140-147, 2009.
- [4] M. D. P. P. Carbone, «Measurement uncertainty and metrological confirmation in quality-oriented organizations,» *Measurement*, vol. 34, pp. 263-271, 2003.
- [5] T. W. a. A. W. Martin Timmermann, *AN APPROACH FOR EFFICIENT IMPLEMENTATION OF UNCERTAINTY ANALYSIS IN PRODUCTION-RELATED MEASUREMENT PROCESSES*, Jena, Germany: Joint International IMEKO TC1+ TC7+ TC13 Symposium, 2011.

# CALIBRACIÓN DE PIRANOMETROS EN LABORATORIO CON TRAZABILIDAD AL SISTEMA INTERNACIONAL DE UNIDADES

H. A. Castillo-Matadamas<sup>a</sup>, J.C. Molina-Vazquez<sup>a</sup>, R. Quintero-Torres<sup>b</sup>.

<sup>a</sup> Centro Nacional de Metrología, Dirección de óptica y radiometría, El Marques Querétaro, C.P. 76246, hcastill@cenam.mx

<sup>b</sup> Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, UNAM campus Juriquilla, Boulevard Juriquilla 3001, Juriquilla Querétaro 76230, México.

**Resumen:** Se presenta un método para la calibración de piranómetros con trazabilidad directa a patrones en el sistema internacional de unidades (SI), el método hace uso de detectores piroeléctricos eléctricamente calibrados (ECPR) como patrón y ofrece numerosas ventajas sobre los métodos convencionales de calibración en exterior disminuyendo notablemente la incertidumbre heredada del patrón y la incertidumbre final del coeficiente de sensibilidad del piranómetro calibrado, la incertidumbre alcanzada con este método es de 2.1% para un factor de cobertura  $k=2$ .

## 1. INTRODUCCIÓN

De acuerdo a las diversas normas de calibración revisadas en [1], tradicionalmente la calibración de piranómetros con pirheliómetros de referencia [2] y Piranómetros con piranómetros de referencia[3] se han llevado a cabo con instrumentos trazables a la escala radiométrica (world radiometric reference) WRR [4], estableciendo la equivalencia de la escala WRR y la escala radiométrica mantenida en el SI por medio de comparaciones a nivel primario [5], a través de mediciones de radiómetro criogénico y pirheliómetros de cavidad. Sin embargo la medición directa de piranómetros con instrumentos radiométricos convencionales de laboratorios de radiometría es posible con diversas ventajas inherentes a la calibración en interiores y disminución en la cadena de trazabilidad a un patrón primario, así como la mejora sustancial de la disponibilidad del experimento.

Los sistemas de calibración de piranómetros en interiores esencialmente hacen uso de las normas internacionales y realizan la calibración de piranómetros usando como patrón piranómetros de referencia y sistemas de traslación para asegurar misma intensidad de la fuente en el mensurando y el patrón. En estos casos es requerido un piranómetro de referencia calibrado a su vez con un pirheliómetro en campo.

La definición del mensurando en la calibración de un piranómetro es de suma importancia ya que al tratarse de un conjunto de detectores térmicos (termopilas) dispuestos en serie, la sensibilidad con

la intensidad de la luz incidente se mantiene baja así como la imposibilidad de medición con haces laser de tamaño menor que el área del sensor, debido a su alta dependencia espacial de la sensibilidad o uniformidad de respuesta del detector. De tal forma que la irradiancia promedio en el área completa del detector es la magnitud a comparar con respecto al patrón y en donde la posición, orientación y tamaño del sensor debe ser definida a fin de determinar la irradiancia promedio durante un ejercicio de calibración.

Los ECPR que son instrumentos radiométricos de referencia, hacen uso de cristales piroeléctricos que con el acondicionamiento apropiado pueden obtener alta sensibilidad por medio de sistemas de reducción de ruido tipo lock-in, operan por sustitución eléctrica de las mediciones de potencia y usando sensores recubiertos para alta eficiencia de absorción de luz[6]. El área expuesta de un ECPR es definida por una máscara metálica que puede ser dimensionada con baja incertidumbre por ejemplo con mediciones de no contacto.

## 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En el proceso de medición con un ECPR es requerido el uso de un modulador de la luz de entrada al sensor, por lo cual en el arreglo experimental desarrollado se incorporó un interruptor óptico de tipo mecánico (chopper) con 50% promedio de exposición de luz. El esquema de medición utilizado se muestra en la figura 1.

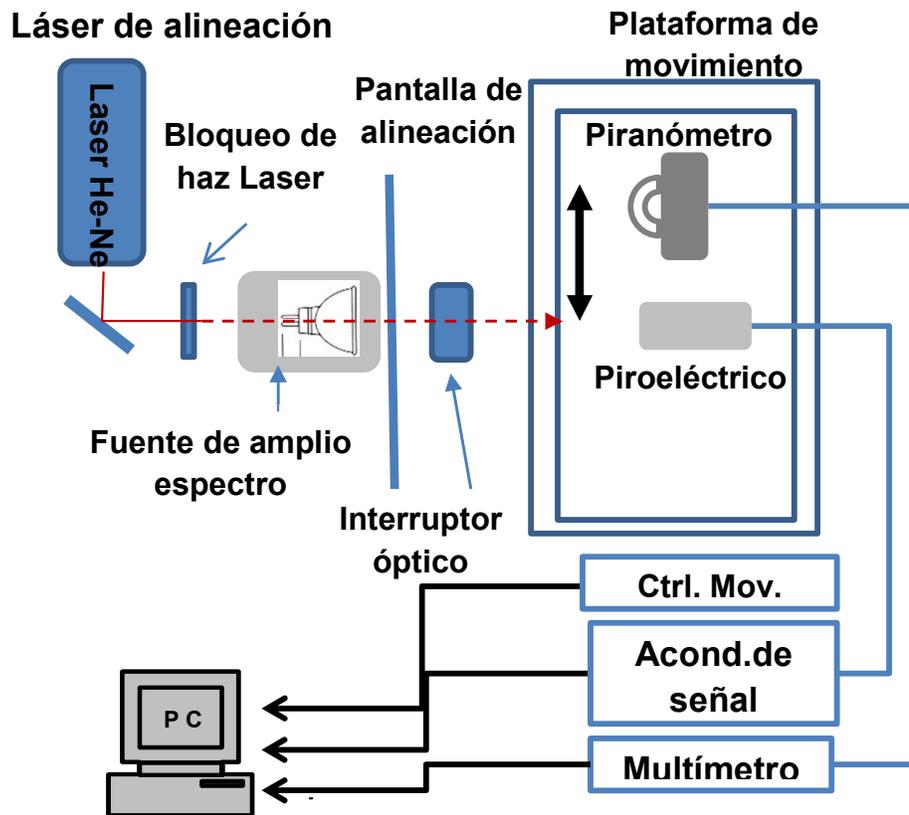


Figura 1. Esquema de sistema de calibración de Piranómetros

El método propuesto está basado en la medición por comparación de la irradiancia de la fuente en ambos sensores, considerando que la irradiancia no cambia sensiblemente durante el proceso. Si se considera una fuente con distribución de intensidad plana sin divergencia, se esperaría que la irradiancia de la fuente sea constante en el plano de ambos sensores independientemente del tamaño del plano del sensor, siempre que esté cubierto por el área iluminada de la fuente. Sin embargo con el uso de una fuente convencional del tipo tungsteno-halógeno y con difusor MR16 o MR11, se espera que exista un máximo de intensidad con distribución radial simétrica con un tamaño definido por la distancia normal de la fuente al plano del sensor. Debido a la distribución radial de la intensidad, es necesario introducir una corrección por la diferencia de tamaño entre las áreas sensibles del piranómetro y del ECPR usado como patrón, quedando sin efecto dicha corrección cuando ambos sensores tienen la misma área o la divergencia del haz de luz de la fuente fuera despreciable.

El piranómetro debe ser alineado con el plano del sensor normal a la fuente, lo que se consigue alineando la superficie de referencia del instrumento con una montura adecuada simulando el uso del instrumento con seguidor solar, de este modo la calibración es llevada a cabo considerando únicamente radiación directa de la fuente y de igual magnitud a la medida por el patrón siempre que la distancia entre el plano de ambos detectores a la fuente sea la misma.

**2.1. Definición del mensurando**

El piranómetro expuesto a la operación en exterior tendrá una respuesta en tensión eléctrica  $V$  expresada en general de la siguiente forma:

$$V = R(\theta)(I_{directa} \cos(\theta) + I_{difusa}) \quad (1)$$

Con  $\theta$  el ángulo solar cenital,  $I_{directa}$  la irradiancia directa,  $I_{difusa}$  la irradiancia difusa colectada por el domo del piranómetro en la orientación de medición

y  $R(\theta)$  el coeficiente de sensibilidad como función del ángulo de orientación del instrumento con respecto al sol con unidades de  $[V\ m^2/W]$ . Sin embargo en condiciones de laboratorio se evita la irradiancia difusa de la fuente y el plano del piranómetro y del patrón deben ser normales al máximo de intensidad de la fuente. De tal forma que la respuesta en tensión eléctrica del piranómetro puede ser definida de acuerdo a la siguiente expresión:

$$V = \int_0^b R(\theta_0) I_{directa} F(r) dr = I_{directa} R(\theta_0) \left[ \int_0^a F(r) dr + \int_a^b F(r) dr \right] \quad (2)$$

Con  $I_{directa}$  Irradiancia máxima en el punto central de la distribución.  $F(r)$  la función de distribución espacial normalizada de la intensidad y  $b$  el radio del detector ECPR.

El área del detector piroeléctrico es circular con radio  $b$  y es mayor que el área del detector patrón con radio  $a$ .

Una respuesta similar se tiene para el patrón de acuerdo a lo siguiente:

$$I_{patron} = \int_0^a I_{directa} F(r) dr \quad (3)$$

Las expresiones (2) y (3) no incluyen ninguna corrección por respuesta espectral debido a que ambos sensores tienen una respuesta plana.

De (2) y (3) se tiene que la respuesta del piranómetro en irradiancia para incidencia normal es:

$$R(\theta_0) = \frac{V}{I_{directa} \left[ \int_0^a F(r) dr - \int_a^b F(r_a - r_b) dr \right]} = \frac{V}{I_{patron} - I_{directa} \int_a^b F(r_a - r_b) dr} \quad (4)$$

La función de distribución espacial  $F(r)$  se debe medir durante el proceso de calibración y su valor normalizado tiene variaciones ligeras con el cambio de la distancia normal de la fuente al plano de los detectores, dichas variaciones son debidas únicamente a la incertidumbre del proceso de alineación de la medición.

La determinación de la irradiancia en el plano de los detectores está basada en la premisa de tener la misma distancia normal de la fuente a cada uno de los planos de los detectores, lo cual se puede asegurar con la alineación mecánica de los bordes de referencia exteriores al domo en el caso del piranómetro y el plano de referencia de piroeléctrico. La distancia de la fuente al plano del detector es arbitraria y solo limita la intensidad máxima posible,

que en el caso de lámparas de 35W tipo MR11 y las distancias evaluadas alcanza un máximo de  $800\ W/m^2$ .

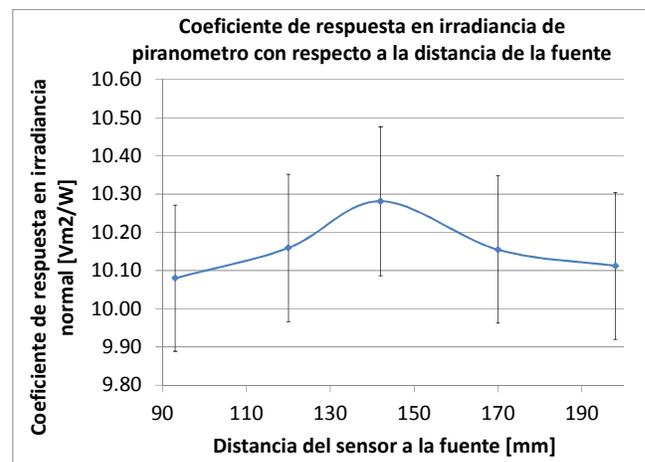
### 3. RESULTADOS

Con el método expuesto, se realizó la calibración para diferentes distancias de la fuente al plano del sensor de un piranómetro K&Z modelo CMP6 contra el patrón ECPR. Ambos instrumentos fueron montados y alineados de acuerdo a la figura 1.

El detector ECPR fue centrado con un láser de 3 mm de diámetro y fue alineando el plano del sensor con incidencia normal a la fuente. Adicionalmente se localizó el valor máximo de intensidad y se verificó que la distribución de irradiancia con referencia a ese punto fuera simétrica. El piranómetro fue alineado con el detector normal a la fuente usando su base como referencia y fue centrado con un láser a la misma posición de centrado del ECPR desplazando la plataforma móvil.

La alineación de los planos de los detectores se realizó tomando como referencia el borde exterior del domo externo del piranómetro. La distancia normal de este borde a la fuente fue ajustada en el ECPR para asegurar el mismo valor de irradiancia de la fuente.

Los resultados de medición para las diferentes distancias con respecto a la fuente se muestran en la gráfica 3.



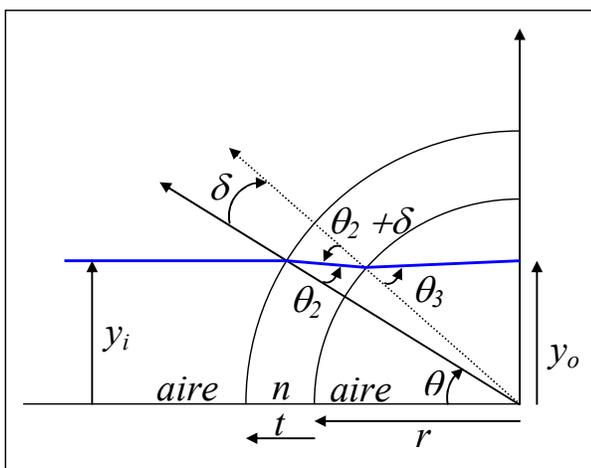
**Figura 3.** Coeficiente de sensibilidad como función de la distancia a la fuente; las barras representan la incertidumbre de medición en irradiancia para cada punto.

La reproducibilidad alcanzada para una longitud fija usando el método propuesto es mejor de 0.6% y es la principal fuente de incertidumbre en el método

debido a que el patrón ofrece una incertidumbre estándar menor a 0.5%. La estimación de incertidumbre para los valores de calibración es mostrada en la tabla 1. Calculada para el promedio de las distancias de la figura 3, a una irradiancia nominal de 500 W/m<sup>2</sup>.

**3.1. Corrección por diferencia de áreas.**

La medición del área para el piranómetro bajo calibración se determina por medio de un haz laser de 3 mm de diámetro alineado a incidencia normal con respecto a la base del instrumento usando un espejo plano para dicha alineación. Por medio de un barrido cruzando el centro del detector se obtiene la gráfica de distribución de intensidad con respecto al desplazamiento en el sensor.



**Figura 2.** Diagrama para análisis de refracción del haz laser en domos de piranómetro CMP6, para el análisis el haz ingresa horizontal (normal al detector) con altura  $y_i$ , considera un índice de refracción de vidrio  $n=1.5$  y el haz sale con altura  $y_o$  solo función de la altura  $y_i$  de ingreso.

Con la medición de distribución de irradiancia se determina el diámetro del sensor con la exactitud necesaria considerando que de acuerdo a la figura 2, el cálculo de la refracción máxima producida por el paso a través de ambos domos de un haz horizontal con altura  $y_i$  dará lugar a una variación en la altura menor de 0.03% (0.06% tomando en cuenta ambos extremos), dicha contribución a la incertidumbre es despreciable de acuerdo a los valores mostrados en la tabla 1 donde en el cálculo de la incertidumbre del factor de corrección de área

se ha incluido la incertidumbre en la estimación del diámetro.

El modelo empleado para la estimación de incertidumbre está definido de acuerdo a la expresión 5 y es empleado con la metodología de la GUM [7] para obtener la estimación final de la incertidumbre indicada en las expresiones 6 y 7.

$$R_0 = \frac{V \cdot K_s}{I_{patron} - I_{directa} F_A} \tag{5}$$

$$\mu_{R_0}^2 = \sum \left[ \frac{\partial R_0}{\partial x_i} \right]^2 \mu_{x_i}^2 + \mu_{rep}^2 + \mu_{alin}^2 \tag{6}$$

$$\mu_{R_0}^2 = \left[ \frac{\mu_V K_s}{I_{patron} - I_{directa} F_A} \right]^2 + \left[ \frac{\mu_K V}{I_{patron} - I_{directa} F_A} \right]^2 + \left[ \frac{\mu_{I_{patron}} V K_s}{(I_{patron} - I_{directa} F_A)^2} \right]^2 + \left[ \frac{\mu_{I_{directa}} V K_s F_A}{(I_{patron} - I_{directa} F_A)^2} \right]^2 + \left[ \frac{\mu_{F_A} V K_s I_{directa}}{(I_{patron} - I_{directa} F_A)^2} \right]^2 + \mu_{rep}^2 + \mu_{alin}^2 \tag{7}$$

Donde  $\mu_i$  es el valor de la incertidumbre de los diferentes parámetros en la expresión 5,  $K_s$  es el factor de exposición del interruptor óptico obtenido durante la calibración midiendo la razón de señal con interruptor operando y apertura total.  $F_A$  es el valor de la integral del radio  $a$  al  $b$  de la función de distribución de intensidad de la fuente también medida durante la calibración.

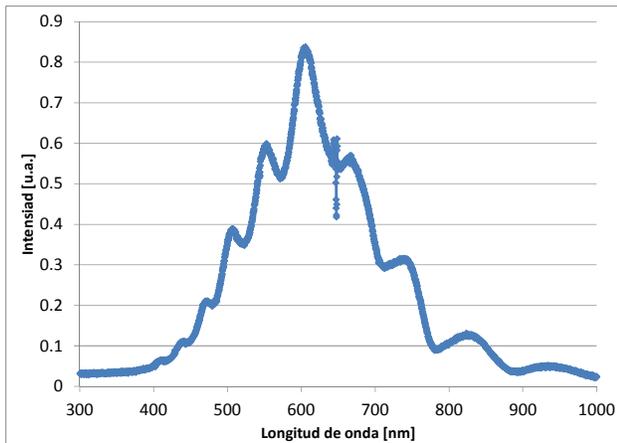
En la expresión 7 evaluada en la tabla 1, se ha considerado la incertidumbre por reproducibilidad del método y adicionalmente la incertidumbre generada por la alineación de sensores, que fue determinada considerando una error máximo de 1 mm en la determinación de la distancia de la fuente al plano de los sensores.

La distribución espectral de la fuente de tungsteno-halógeno no influye en el método de medición y puede ser sustituida por cualquier otra lámpara que ofrezca una distribución de intensidad con simetría radial y la mejor divergencia posible. La distribución espectral de la fuente fue medida con un espectrómetro de CCD y se muestra en la figura 4.

El Coeficiente de sensibilidad promedio  $R(\theta_0)$  obtenida para las diferentes distancias mostradas en la figura 3, es de 10.24  $\mu\text{Vm}^2/\text{W}$  con incertidumbre expandida de  $\pm 2.1\%$  ( $k=2$ ).

Fuente de incertidumbre	Incert. Estandar	Unidad	Coef Sens	Unidad Coef	Contribución	aportación porcentual
Medición de tensión eléctrica del piranómetro V ( V )	7.00E-09	V	4.02E-03	m2/W	2.81E-11	0%
Coeficiente de exposición Ks	1.00E-03		1.00E-05	Vm2/W	1.00E-08	1%
Calibración del patrón Ipatron (W/m2)	2.500	W/m2	4.03E-08	V(m2/W)^2	1.01E-07	89%
Medición de intensidad nominal (Idirecta)	1.000	W/m2	3.35E-10	V(m2/W)^2	3.35E-10	0%
factor de corrección de areas FA	1.35E-08	(Vm2/W)	1.01E-05		1.37E-13	0%
Reproducibilidad de las mediciones (Vm2/W)	3.42E-08	Vm2/W	1.00E+00		3.42E-08	10%
				μ	0.107	μVm2/W
				k	2.02	
				U	0.22	μVm2/W
				U	2.1%	

**Tabla1.** Estimación de incertidumbre de los resultados de calibración.



**Figura 4.** Distribución espectral de la fuente de tungsteno-halógeno con filtro dicróico empleada en la medición.

#### 4. CONCLUSIONES

El método de calibración presentado para la calibración de piranómetros usando un radiómetro piroeléctrico trazable a radiómetro criogénico es novedoso y aun cuando no está contenido en las recomendaciones de normas internacionales, los resultados para la reproducibilidad del método y la trazabilidad a patrones del sistema internacional aseguran la confiabilidad para la calibración de piranómetros en interiores. Adicionalmente se tienen

diversas ventajas al no requerirse corrección espectral ni una distribución espectral ad hoc de la fuente para realizar la calibración. El método es significativamente rápido y simple comparado con los métodos al exterior y brinda la posibilidad de obtener el factor de respuesta a irradiancia normal para cualquier instrumento basado en sensores térmicos. La respuesta angular del instrumento debe estudiarse posteriormente.

Los errores sistemáticos como el de posición del plano del detector con respecto al plano del patrón y al error debido a la divergencia de la fuente se presenta en todos los métodos de laboratorio cuando la divergencia de la lámpara es mayor que la divergencia de fuente natural. Estos errores pueden ser evaluados con estudios cuidadosos usando fuentes de simulador de la mejor clase y se estiman menores del 1%. El error por la distribución de intensidad y la diferencia de área de los detectores, es apropiadamente corregido cuando el diámetro del detector es conocido o medido con ayuda de un haz laser. El valor de incertidumbre obtenido con este método es menor que el obtenido de fábrica para algunos instrumentos y puede ser optimizado de acuerdo a la mejora en la divergencia de la fuente de luz. Cabe mencionar que la incertidumbre ofrecida por el método presentado sin las mejoras de fuentes de luz es incluso adecuada para los piranómetros de primera clase y menores clasificados en la norma ISO 9060.

**REFERENCIAS**

- [1] Ossenbrink H. Calibration procedures—state of the art. Proceedings of the 3rd WCPEC, Osaka, Japan, 2003, 2177–2181.
- [2] ISO 9846 Solar Energy - Calibration of a pyranometer using a pyrhelimeter.
- [3] ISO 9847 Solar Energy - Calibration of field pyranometers by comparison to a reference pyranometer.
- [4] IEC 60904-4 Reference solar devices- Procedures for establishing calibration the traceability. (2009)
- [5] Fourth World Radiometric Reference to SI radiometric scale comparison and implications for on-orbit measurements of the total solar irradiance, A Fehlmann et al, 2012 Metrologia 49
- [6] Rs-5900 electrically calibrated pyroelectric radiometer manual, Laser Probe inc.
- [7] JCGM 100:2008 (GUM 1995 with minor corrections) *Evaluation of measurement data – Guide to the expression of uncertainty in measurement*. BIPM. First edition – September 2008.

## PROGRESS TOWARD RADIATION-PRESSURE-BASED MEASUREMENT OF HIGH-POWER LASER EMISSION

Paul A. Williams<sup>1\*</sup>, Joshua A. Hadler<sup>1</sup>, Daniel King<sup>2</sup>, Robert Lee<sup>3</sup>, Frank C. Maring<sup>3</sup>,  
Gordon A. Shaw<sup>4</sup>, Nathan A. Tomlin<sup>1</sup>, Marla L. Dowell<sup>1</sup>, John H. Lehman<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>*NIST, Quantum Electronics and Photonics Division, Boulder, CO, USA*  
<sup>\*</sup>*303.497.3805 paul.williams@nist.gov*

<sup>2</sup>*Naval Surface Warfare Center - Corona Division, Corona, CA, USA*

<sup>3</sup>*Scientech Inc., Boulder, CO, USA*

<sup>4</sup>*NIST, Quantum Measurement Division, Gaithersburg, MD, USA*

**Abstract:** We present an overview of our efforts toward using optical radiation pressure as a means to measure optical power from high-power lasers. Early results with measurements ranging from tens of watts to 92 kW prove the concept, but validation uncertainties between 7 and 13 % must be reduced. We discuss improvements that are in progress for our next-generation radiation-pressure optical-power meter.

### 1. INTRODUCTION

Traditionally, high-accuracy optical-power measurements of high-power lasers involve absorbing as much of the laser power as possible in a power-sensor and measuring the resulting temperature change of that sensor. This allows high powers to be measured to ~ 1 % accuracy levels. However, since these thermal (calorimeter) power meters must absorb the incident optical power, their volume and response period must scale linearly with their optical energy capacity. For example, at a 100-kW capacity, such power meters have volumes on the order of 1 m<sup>3</sup>. Flowing-water optical power meters measure optical power directly, allowing faster response times which are less dependent on power capacity, but their size still scales linearly with optical-power capacity. And in both cases (calorimeter or flowing-water power meter), high accuracy is dependent on the majority of the optical power being absorbed by the sensor, precluding high-accuracy absolute power monitoring during laser use.

This illustrates the potential advantages of a radiation pressure-based optical-power meter that by design minimizes optical power absorption – its size and response time do not scale with power capacity, and it allows high-accuracy laser power monitoring without interruption to the laser beam. We are investigating radiation pressure as an alternate method for laser power measurement. Here we summarize our preliminary results and discuss the next steps needed to bring this power-measurement paradigm to maturity.

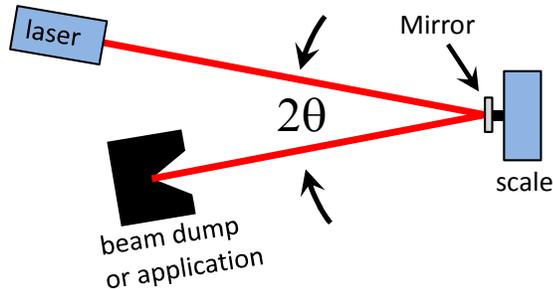
Radiation pressure has been well-understood for over a century [1-3], and the benefits of a radiation-pressure optical power meter have been recognized for many years with several prototypes considered or assembled [4-8]. However, the force measurements in these previous designs were based on torsion balances, which offer high sensitivity but have several limitations. These include a slow time response due to long oscillation periods (tens to hundreds of seconds [9]), difficulty in scaling to larger beam diameters, the requirement of operation in a vacuum environment, inability for fundamental calibration to a force standard, and limited portability. But, today, with industrial, defense, and research laser powers from kW to MW levels, and robust commercial scales with precisions at the nanoNewton level (0.1 μg) or better, a robust radiation-pressure approach to absolute power measurement in high-power lasers has become practical. Our goal in this work is not to demonstrate accurate measurement of radiation pressure, which has already been done. But rather, we seek to develop a practical radiation-pressure-based optical power meter that is capable of operating at the kW level and above, using a commercial-grade scale, to yield absolute accuracy in the range of a few percent.

We discuss the status of this work, modifications for the next-generation power meter, and collateral efforts to investigate mutual calibration between mass and optical-power measurements.

### 2. DEMONSTRATION OF FEASIBILITY

Figure 1 illustrates our design for a radiation-pressure-based optical power meter. It consists

simply of a mirror attached to the actuator of a mechanical scale. The optical power is easily relatable to the force exerted on the mirror, and the reflected beam is available for its intended use



**Fig. 1.** Prototype radiation-pressure power-meter configuration. Typically, the laser beam propagates in a horizontal plane, requiring the scale to operate in a “vertical” orientation with the mirror surface in a vertical plane.

(cutting, heating, etc.).

The theory is simple. Since light carries momentum, a force is required to change a laser beam’s wavevector. Specifically, light reflecting from a mirror imparts a force on that mirror. We measure that force as a means to determine a laser beam’s optical power. The force  $F$  required to change an object’s momentum  $p$  depends on the time rate of that change  $F=dp/dt$ . The momentum of a beam of light carrying energy  $E$  is given as  $|p|=E/c$ , where  $c$  is the speed of light. So, for a beam with optical power  $P=dE/dt$ , a perfectly reflecting mirror will reverse the momentum of the incident light, generating a force  $F=2P/c$ . Accounting for an imperfect mirror and non-normally incident light,

$$F = (2P/c)r \cos(\theta), \tag{1}$$

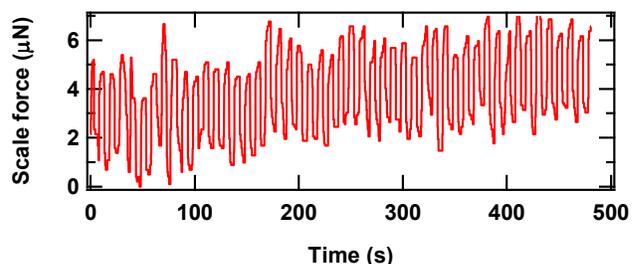
where  $r = R + (1-R)\alpha/2$  accounts for the fact that an absorbed photon imparts all its momentum, and a reflected photon imparts twice its momentum.  $R$  is the mirror reflectivity,  $\alpha$  indicates the fraction of non-reflected light absorbed by the mirror, and  $\theta$  is the angle of incidence. Equation (1) describes a maximum power-to-force conversion factor of  $2/c = 6.67 \times 10^{-9}$  N/W for normal incidence on a perfectly reflecting mirror.

We used a commercial scale (“balance”) to measure the radiation force exerted by lasers ranging in power from 10’s of watts up to almost 100 kW. This work is detailed in [10] but is summarized here for convenience. Our initial goal was to demonstrate that radiation pressure could be measured for kilowatt-

level laser powers with existing portable scale technology. This involved not only demonstrating the accurate measurement of the radiation force on a mirror using a commercial scale, but verifying that the force measured was indeed due to radiation pressure. The scale was an off-the-shelf direct-loading force restoration balance [11] with a 100-nN (10- $\mu$ g) resolution. The direct-loading balance design is integral to the practical operation of this radiation-pressure power meter. The direct-load mechanism [11] does not require gravity for its mechanical operation, so, by removing the spring that compensates for the weight of the balance pan, we were able to operate the balance in an orientation where the force was measured horizontally. This significant feature allows the laser beams to travel and be measured in a horizontal direction (parallel to the plane of the floor) which is the usual direction of travel. This avoids the requirement to generate vertically propagating light, which is a practical laser safety issue, particularly important at the highest laser powers.

Low-power measurements were made with a 530 W Yb-doped fiber laser source, centered at 1071 nm with a 5 nm full-width-at-half-maximum bandwidth. Although the 3.5 $\mu$ N of radiation force was at the low end of our scale’s operation range, it provided sufficient signal-to-noise ratio to demonstrate feasibility. The mirror (dielectric coated glass substrate, 2.54-cm diameter) reflectivity was measured to be better than 0.997 over a range of incident angles between 7° and 45° for the fiber laser’s operating wavelength.

At these relatively low laser powers of a few hundred watts, room air currents (and acoustic events) as well as temperature drift of the scale were sufficiently strong to obscure the identification and measurement of radiation force on the scale. To isolate the radiation force from these noise effects, the laser’s output amplitude was current-modulated (100 % depth) with a 0.1 Hz square wave.

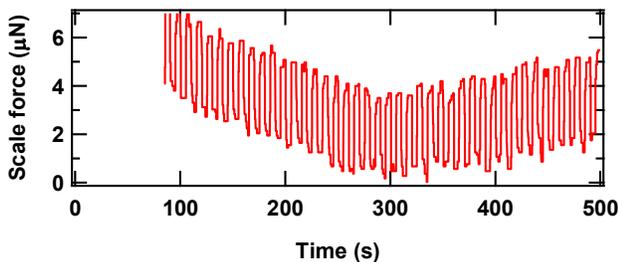


**Fig. 2.** Scale reading (in force units) for 530 W incident power modulated at 0.1 Hz. The average y-axis value is arbitrary since it includes the initial (non-zero) mass reading of the scale.

This relatively slow modulation was chosen to accommodate the scale's internal digitizer circuit's effective response period of ~ 2 s. The scale reading was converted from mass to force by using the gravitational constant  $g = 9.80 \text{ m/s}^2$ . Figure 2 shows typical measurement results, illustrating drift due to thermal effects and random air currents.

**2.1 Effect of air currents**

We demonstrated the significance of room air currents by taking a similar data set where the mirror was enclosed by a housing mounted against the front face of the scale with an anti-reflection-coated window in front of the mirror. This isolated the mirror from the effects of room air motion and yielded the lower-noise result seen in Figure 3. Note that a slow drift due to scale temperature remains, which we attribute to thermal heating from the incident laser power. Air currents (or acoustic noise) is even more of a concern when measuring lasers with large beam diameters since the mirror size must scale accordingly. Of course, measurement uncertainty will be affected by the uncertainty of the reflectivity of the entrance window. However, window transmission can be known to a fraction of a percent and the increased uncertainty is justified by the achievable noise reduction.

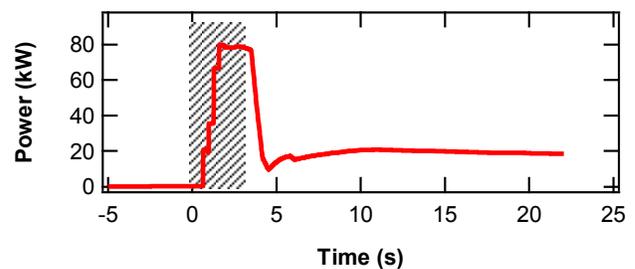


**Fig.3.** Scale reading (in force units) for 522 W incident power modulated at 0.1 Hz. Mirror is enclosed in a shroud with anti-reflection-coated entrance window to protect the mirror against external air currents. Compare with Figure 2. (Arbitrary y-axis offset).

**2.2 High power operation**

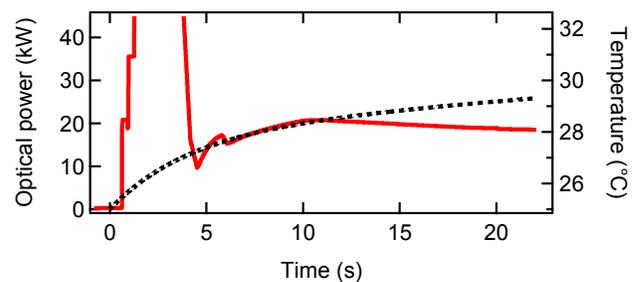
To examine the upper power range, we operationally tested our meter with a 100 kW CW CO<sub>2</sub> laser. In order to accommodate the larger 10-cm beam diameter without drastically increasing the mirror mass, we used a 20-cm diameter silicon wafer coated with gold and a surface dielectric layer, providing  $R=0.998$  at  $10.6 \mu\text{m}$  and  $45^\circ$  incidence angle. With the increased mirror area the balance

was particularly susceptible to slight air currents. It was partially protected by a housing with cylindrical baffles surrounding the input and output light paths (no windows were used). We measured the resultant force on the scale for a 3-s exposure of unmodulated 24 kW and 92 kW laser powers at a nominal  $45^\circ$  angle of incidence. The optical power measured by the scale for the 92 kW shot is shown in Figure 4. We experienced no damage during the exposure, but did see a delayed drift in the scale's background power (force) reading, which became apparent after the laser pulse ended (see Figure 4). The measured injected power level was 13 % lower than expected.



**Fig. 4.** CO<sub>2</sub> laser power vs time (for ~ 92 kW injected power) measured using radiation pressure. Red curve is scale output (corrected for mirror reflectivity and angle of incidence), shaded region indicates injection duration.

Due to limited access time with the high-power CO<sub>2</sub> laser, we were unable to directly investigate the cause of the slow background increase. However, suspecting residual heating of the scale, we later tested the heat transmitted through the silicon mirror using a lower-power CO<sub>2</sub> laser in our laboratory (1.5 kW). We applied  $\sim 480 \text{ W/cm}^2$  in a 2-cm diameter spot and measured the time-dependent temperature rise at the back face of the mirror. Scaling this rise by a factor of 2.3 to account for the difference between the power density during the 92 kW shot and that achieved during our test, we found the



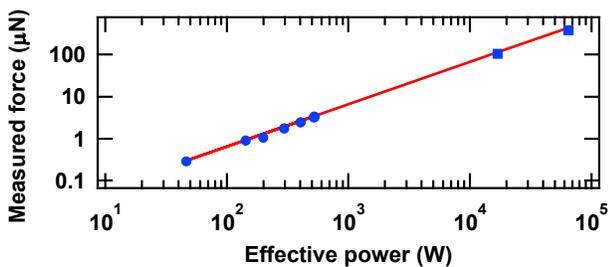
**Fig. 5.** Qualitative comparison between radiation pressure measurement of optical power for CO<sub>2</sub> laser at 92 kW (solid red) and predicted temperature rise (dashed black) of the scale.

temperature behavior shown in Figure 5. The shape of the predicted temperature rise agrees well with the background power increase that follows the 92 kW pulse. It can also be seen that at ~ 10 s an exponential decrease in this background level begins, presumably due to the onset of cooling after the laser power was removed. We currently lack accurate assessment of the temperature dependence of the scale (in horizontal orientation), so we have no correlation between scale temperature and power optical power measurement error. But qualitatively the agreement seems promising.

As the next-generation prototype is being developed, we have added insulation to the scale body and are testing an aerogel insulator between the mirror backing and the scale to drastically reduce heat transfer.

### 2.3 Measurement uncertainty

In Figure 6, we plot the measurement results for both the fiber laser and the CO<sub>2</sub> laser measurements. The force on the scale is plotted as a function of effective optical power  $PR\cos(\theta)$ , which normalizes the effects of reflection and incident angle. The solid line indicates the theoretical prediction of Equation (1). As an estimate of the noise, with no laser power incident on the scale, we measure 0.1 μN of force. Within this noise, we see a linear response to laser power with a best-fit slope of  $6.23 \times 10^{-9}$  N/W (~7 % below the theoretical  $2/c$  slope).



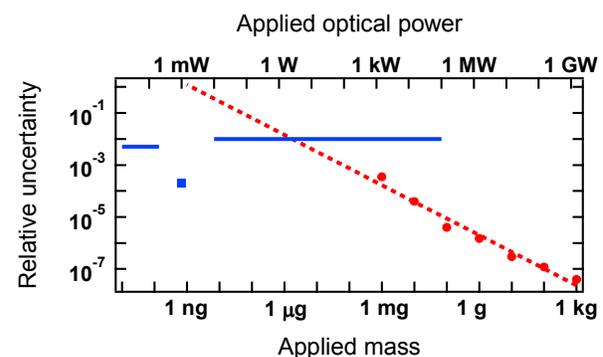
**Fig. 6.** Measured radiation force versus effective laser power (includes mirror reflectivity and angle of incidence). Circles are from the 1071-nm fiber laser, squares are from the 10.6-μm CO<sub>2</sub> laser. Solid line indicates the theoretical force-to-power slope.

We evaluated the significance of the discrepancy in the measured force-to-power ratio by considering the measurement uncertainty. Our initial uncertainty estimates are comparable with the discrepancies seen. For the fiber laser measurements, the incident

laser power was measured indirectly and is known to only ~2 % uncertainty. The scale’s mass calibration was verified only down to 1 mg, so, the uncertainty over the 0.3 to 3 μN force range generated by the laser powers used could be only estimated as greater than 2 % [10]. Since that time, we have improved the mass calibration technique and are able to demonstrate scale calibration uncertainties for 1 and 2 mg to be nominally 0.5 % (measured on comparable scales as the original scale could not be retested). We expect that operating the scale in the non-standard “horizontal force” orientation should have a negligible effect on its calibration due to supporting flexures operating independent of gravity. However, due to the ~500 W maximum fiber laser power level in our laboratory, we have been unable to generate sufficient signal-to-noise ratio to verify agreement between horizontal and vertical operation to better than 1-2 %. Our future plans are to implement a multi-kilowatt fiber laser for this comparison procedure. The uncertainty on the measured mirror reflectivity is only a few tenths of a percent. From this rough preliminary work, we can only estimate the total measurement uncertainty to be on the order of “several percent”, commensurate with the measured 7 % disagreement with theory. For the high-power CO<sub>2</sub> laser measurements, the true power was known only to a 6 % uncertainty, and the incidence angle known only to 5° (8 % amplitude uncertainty) yielding a total uncertainty (quadrature sum) of 10 %, which roughly agrees with the 13 % discrepancy measured.

### 3. CALIBRATION

The ability to measure optical power in terms of force offers the intriguing possibility of using a known optical power to calibrate force-measuring instruments, and vice-versa. Figure 7 illustrates the mutual advantages of a optical-power-to-mass



**Fig. 7.** Measurement uncertainty for mass (red circles and predictive dashed curve, referenced to lower axis) [12] and optical power (blue square and solid lines, referenced to upper axis).

comparison. Plotted are the relative uncertainties of NIST's absolute optical power measurement capabilities as well as those for our absolute mass measurement facilities [12]. This illustrates a difference in the two techniques. Fundamental mass metrology is a comparative measurement yielding relative uncertainties that depend on the mass being measured, while relative optical power measurements are for the most part independent of the power level being measured. The changes in optical power uncertainty shown in Figure 7 relate to the measurement technique used (above 10 mW are thermal calorimeter/power-meter approaches; below 200  $\mu$ W are calibrated diode detection techniques; and at 1 mW is our laser-optimized cryogenic radiometer).

At the particular optical power (mass) of 3 W (2  $\mu$ g), the relative uncertainties are equal. So, above 3 W, radiation-pressure-based optical power measurement offers a theoretical improvement in measurement uncertainty. Similarly, for masses below 2  $\mu$ g, using optical power to calibrate mass offers a theoretically improved uncertainty. We are currently pursuing experiments to validate this mutual calibration benefit.

#### 4. CONCLUSIONS

We have shown that optical radiation-force measurements using a commercial scale are feasible for measurement of laser power but we are pursuing further work on the power-meter design in pursuit of a measurement accuracy on the order of 1 %.

#### ACKNOWLEDGEMENTS

This work is a publication of the U.S. government and is not subject to U.S. copyright. The authors thank Z. Kubarych and J. Pratt for helpful discussion, and J. Bagford and D. Siebert for use of the high-power laser facility.

#### REFERENCES

- [1] Maxwell, J.C., *A Treatise on Electricity and Magnetism*, 1st ed., 391 (Oxford Univ. Press, 1873).
- [2] Nichols, E.F., and Hull, G.F., "A preliminary communication on the pressure of heat and light radiation," *Physical Review*, Vol. 13, 307-320 (1901).
- [3] Nichols, E.F. and Hull, G.F., "The pressure due to radiation," *The Astrophysical Journal*, Vol. 17, 315-351 (1903).
- [4] Cook, J.J., Flowers, W.L., and Arnold, C.B., "Measurement of laser output by light pressure," *Proceedings of IRE*, Vol. 50, 1693 (1962).
- [5] Stimler, M., Slawsky, Z.I., and Grantham, R.E., "Torsion pendulum photometer," *The Review of Scientific Instruments*, Vol. 35, 311-313 (1964).
- [6] Roosen, G., and Imbert, C., "Absolute measurement of laser beam energy using its radiation pressure force," *Optical Engineering*, Vol. 20, 437-439 (1981).
- [7] Gillies, G.T., "Photomechanical laser power measurements with magnetically suspended rotors," *Fizika*, Vol. 19, 407-420 (1987).
- [8] Yuan, Y., "A new pulse laser energy meter," *The Review of Scientific Instruments*, Vol. 61, 1743-1746 (1990).
- [9] Gillies, G.T., and Ritter, R.C., "Torsion balances, torsion pendulums, and related devices," *The Review of Scientific Instruments*, Vol. 64, 283-309 (1993).
- [10] P.A. Williams, J.A. Hadler, R. Lee, F.C. Maring, J.H. Lehman, "Use of radiation pressure for measurement of high-power laser emission," *Optics Letters*, Vol. 38, 4248-4251 (2013).
- [11] Maring, F. C. High Resolution Offset Electronic Weighing Devices and Methods. US Patent 7,315,003 B2, filed Sep. 13, 2004, and issued Jan. 1, 2008.
- [14] Z. J. Jabbour and S. L. Yaniv, "The Kilogram and Measurements of Mass and Force," *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, Vol. 106, 25-46 (2001).

# CALIBRACIÓN DE MEDIDORES DE LONGITUD DE ONDA PARA TELECOMUNICACIONES USANDO UN PEINE DE FRECUENCIAS ÓPTICO AUTO-REFERENCIADO

Juan Galindo-Santos, Aitor V. Velasco y Pedro Corredera\*  
 Instituto de Óptica, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid  
 p.corredera@csic.es

**Resumen:** Los peines de frecuencia permiten la medida de frecuencias ópticas con muy alta exactitud, logrando incertidumbres cercanas a las del reloj atómico usado como referencia ( $<10^{-13}$  s). En este trabajo, presentamos una técnica de medida de frecuencias láser para comunicaciones del IO-CSIC y su aplicación a la calibración de dos medidores de longitud de onda de comunicaciones ópticas en la ventana de  $1,5 \mu\text{m}$ . Con esta técnica se ha determinado la corrección de calibración con incertidumbre por debajo de los 20 MHz en el caso del medidor de mejor resolución. Asimismo, se ha estudiado el comportamiento de dicho medidor sobre largos periodos temporales de trabajo, apreciándose una dispersión en la corrección. Esta dispersión del factor de corrección se ha estudiado y se relaciona con el cambio de las condiciones medioambientales: temperatura, presión y humedad relativa del aire en el interferómetro. La compensación de estas variaciones conduce a que la dispersión de la corrección en largos periodos de tiempo es inferior a 1MHz

## 1. INTRODUCCIÓN

Los peines de frecuencia ópticos (OFC: Optical Frequency Combs) son la herramienta actual más precisa para la medida de frecuencias ópticas, permitiendo alcanzar incertidumbres similares a las del reloj usado como referencia. Las frecuencias que componen el peine se conocen con una incertidumbre que está únicamente limitada por la incertidumbre del reloj que establece su frecuencia de repetición y su frecuencia de cero. Esta incertidumbre, en el caso de los relojes atómicos de cesio, es de  $3 \times 10^{-14}$  s.

Los equipos de medida de la longitud de onda usados en comunicaciones ópticas están basados en interferómetros tipo Michelson, Fabry-Perot, Mach-Zehnder o Fizeau, y utilizan como referencia láseres de He-Ne estabilizados en  $I_2$ . Las resoluciones de los equipos actuales varían entre 10 MHz y 100 MHz (0,1 pm y 1 pm, respectivamente) con incertidumbres en el orden de  $10^{-7}$ . Los Institutos Nacionales de Metrología, siguiendo las recomendaciones del BIPM [1], usan láseres estabilizados en absorciones de acetileno ( $^{13}\text{C}_2\text{H}_2$ ) para proporcionar calibración y trazabilidad a estos equipos a las frecuencias de telecomunicaciones, lográndose reproducibilidades de  $10^{-11}$  en plazos temporales de unos pocos cientos de segundos [2],

El Instituto de Óptica del CSIC (IO-CSIC) está desarrollando patrones de frecuencia ópticos en el IR cercano para su aplicación a las comunicaciones ópticas basándose en OFC referenciados a la

unidad fundamental de tiempo. En este trabajo, presentamos la calibración de dos medidores de longitud de onda usados en comunicaciones ópticas utilizando el peine de frecuencias ópticas disponible en el IO-CSIC, así como la caracterización de su comportamiento en condiciones de funcionamiento sobre largos periodos temporales.

## 2. CONCEPTOS Y DESCRIPCIÓN DEL PEINE DE FRECUENCIAS DEL IO

Desde la invención de los peines de frecuencias ópticos auto-referenciados [3], la medida de frecuencias ópticas ha experimentado un gran avance. Un peine de frecuencias óptico es un tren de pulsos generado en un láser "mode-locked" que puede verse como un conjunto de líneas equiespaciadas en el dominio de la frecuencia. Este conjunto de líneas puede asemejarse a una regla de frecuencias, definida mediante dos parámetros: la frecuencia de repetición,  $f_{rep}$ , que determina la distancia entre líneas (o dientes) del peine, y la frecuencia de offset,  $f_{CEO}$ , que define la distancia entre el cero de frecuencias y el primer diente del mismo [4]. La medida de la frecuencia de batido entre un Laser Bajo Test (LUT) y los dientes del OFC, permite conocer de forma muy precisa la frecuencia de emisión del laser,  $f_{LUT}$ .

La Figura 1 muestra el OFC perteneciente al Instituto de Óptica del CSIC (IO-OFC), y la unidad de batido en fibra para la metrología de frecuencias láser. Todo el sistema está referenciado a un reloj

de Rb (modelo RefGen 10491, TimeTech), cuya estabilidad es de  $10^{-13}$  s cuando está anclado por GPS a la referencia internacional. El IO-OFC está compuesto por un láser “mode-locked” comercial (basado en [5] y con elementos comerciales de [6]) construido sobre un oscilador en anillo de fibra dopada con Er. Este oscilador genera pulsos de luz de femtosegundos centrados en torno a 1560 nm y de frecuencia de repetición de aproximadamente 100 MHz, fijada mediante un generador de frecuencias DDS120 Menlo Systems (10  $\mu$ Hz de resolución). Para mantener estable la frecuencia de repetición, se compara la señal procedente del

generador con la del oscilador, y la diferencia se introduce en un bucle de realimentación que posee un error inferior a los 150 fs. La frecuencia de repetición del peine es sintonizable entre 98 MHz y 102 MHz modificando ligeramente la longitud del resonador. La emisión producida en el oscilador se divide en dos partes iguales, la primera de las cuales es introducida en el Amp.1 y es usada para la estabilización de la frecuencia de offset a través de un interferómetro f-2f [7], mientras que la segunda se introduce en el Amp.2 y es usada para la medida de frecuencias en aire.

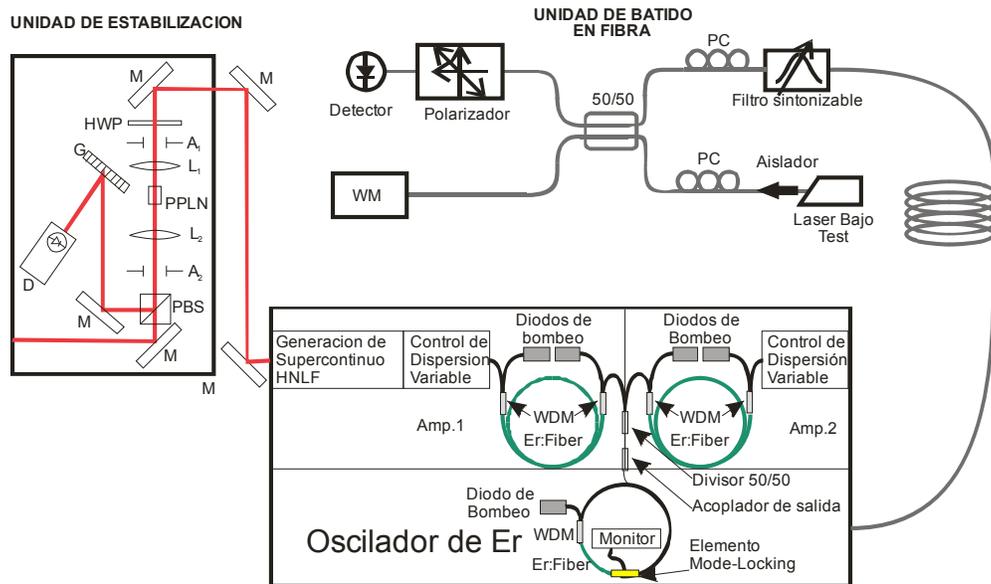


Figura 1. Disposición experimental para la medida de láseres de telecomunicaciones en el IO-CSIC

Del oscilador se extrae una tercera salida acoplada a fibra, la cual lleva alrededor del 6% de la potencia total presente en el mismo, y que se usa en la unidad de batido en fibra para la determinación de la frecuencia de los láseres de telecomunicaciones en el IO-CSIC. La unidad de batido en fibra consiste en un filtro sintonizable para fibra óptica (JSDU TB3P, sintonizable entre 1460 nm y 1640 nm y  $\Delta\lambda=0,5$  nm) que selecciona una zona del espectro del peine de frecuencias, y dos controladores de polarización (PC) que permiten ajustar la polarización de las dos señales a batir sobre un detector de InGaAs de 200 MHz de ancho de banda. Las frecuencias de batido ópticas ( $f_{beat}$ ) junto con las frecuencia eléctrica ( $f_{rep}$  y  $f_{CEO}$ ) son medidas con contadores de frecuencias (FXM50 Menlo Systems) con 1 mHz de resolución. En la Figura 2 se muestra la visualización de la señal de batido en un analizador de espectros eléctricos (ESA).

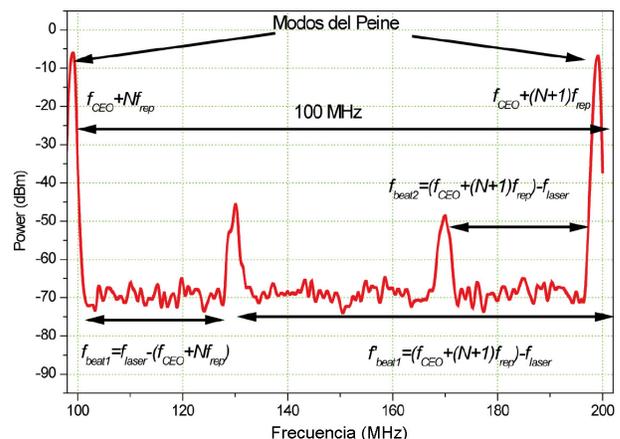


Figura 2. Señales visualizadas en un ESA de los modos del peine y del batido del peine con un láser.

Para un modo  $N$  del peine, la relación entre la frecuencia del láser y la frecuencia de batido cumple:

$$f_{\text{láser}} = f_{\text{CEO}} + N \cdot f_{\text{rep}} \pm f_{\text{beat}} \quad (1)$$

En (1),  $f_{\text{beat}}$  representa una cantidad positiva que se añade o se sustrae a la frecuencia del láser dependiendo de si ésta es mayor o menor que la frecuencia del peine de índice  $N$  con el que se bate. Para determinar el valor de  $N$ , es necesario un conocimiento previo de la frecuencia del LUT con una precisión por debajo de la mitad de la frecuencia de repetición. Sustituyendo este valor en (1) y redondeando al entero inferior más próximo, se obtiene el valor de  $N$ . El mismo proceso se realiza para un valor de  $f_{\text{rep}}$  incrementado en una pequeña cantidad  $\Delta f_{\text{rep}}$  (con  $\Delta f_{\text{rep}} < 2,5$  MHz). Si  $f_{\text{beat}}$  aumenta con el aumento de  $f_{\text{rep}}$ , el signo del término  $f_{\text{beat}}$  en la ecuación (1) es (-) mientras que si  $f_{\text{beat}}$  disminuye con el aumento de  $f_{\text{rep}}$  el signo del término  $f_{\text{beat}}$  en la ecuación (1) es (+).

### 3. CALIBRACIÓN DE MEDIDORES DE LONGITUD DE ONDA EN LA BANDA C DE TELECOMUNICACIONES ÓPTICAS

Para que la medida de frecuencia de un láser con el IO-OFC pueda usarse para la calibración de medidores de longitud de onda, es necesario que la fuente sea estrecha y estable. Para el propósito de este artículo se disponía de varias fuentes laser, las cuales se caracterizaron en anchura de línea y estabilidad de frecuencia utilizando una fuente ILX modelo LDC-3724B para controlar la potencia y temperatura de los diodos.

Sin embargo, la estabilización de un láser en temperatura y potencia no permite tener estabilidades mejores de  $\pm 10$  MHz, resultando ser insuficientes para nuestro propósito. A fin de conseguir una mejor estabilidad, se han seleccionado los láseres cuya emisión esté próxima a las longitudes de onda de las absorciones moleculares P11 (1531,5879 nm, láser EP1550-DM-VAD-001) y P25 (1540,82744 nm, láser EP1550-NLW-BBI-001) del acetileno  $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$ . La estabilidad en frecuencia se mejora anclando la emisión del laser al mínimo de estas líneas de absorción en una célula de acetileno patrón suministrada por el NIST [8].

La técnica y el dispositivo experimental descrito anteriormente se ha aplicado a la calibración de dos medidores de longitud de onda (WM)

comerciales: EXFO modelo WA-1650 y Burleigh modelo WA-1000. Ambos medidores de longitud de onda están basados en un interferómetro de Michelson referenciados a un láser de He-Ne, proporcionando resoluciones de 10 MHz y 100 MHz respectivamente. Para su caracterización se han empleado los láseres anteriormente mencionados, estabilizados en las líneas P11 y P25 del  $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$ . El método de calibración utilizado consiste en la medida simultánea de cada uno de los láseres por el WM y el IO-OFC, usando un acoplador en fibra óptica de razón 10/90. El 90% de la señal se usa para la medida con el IO-OFC y el resto se introduce en el WM.

La constante de corrección del medidor de longitud de onda a cualquier frecuencia,  $Kf_{\text{WM}}$ , se calcula mediante la expresión:

$$Kf_{\text{WM}} = f_{\text{WM}} - f_{\text{OFC}} = (f_{\text{WM}} + \Delta f_{\text{WM}}) - (f_{\text{OFC}} + \Delta f_{\text{OFC}}) \quad (2)$$

donde  $f_{\text{WM}}$  es la frecuencia medida en el medidor de longitud de onda (WM), y  $f_{\text{OFC}}$  la frecuencia medida en el IO-OFC.

Las incertidumbres involucradas en esta calibración están relacionadas con la medida de  $f_{\text{CEO}}$ , de  $f_{\text{beat}}$  y de  $f_{\text{rep}}$ : las estadísticas en sus medidas, las resoluciones de los contadores que miden cada variable ( $\delta f_{\text{CEO}}$ ,  $\delta f_{\text{beat}}$  y  $\delta f_{\text{rep}}$ ) y las incertidumbres en la calibración de los mismos ( $\Delta f_{\text{CEO-CAL}}$ ,  $\Delta f_{\text{beat-CAL}}$  y  $\Delta f_{\text{rep-CAL}}$ ). Hay que tener en cuenta que las incertidumbres asociadas a  $f_{\text{rep}}$  van multiplicadas por el valor de  $N$ . Por otra parte, se han tenido en cuenta las incertidumbres derivadas del ancho de línea del láser usado ( $\delta_{\text{Láser}}$ ).

Las Tablas 1 y 2 muestran las incertidumbres calculadas para cada uno de los láseres usados y estabilizados en las líneas P11 y P25 del  $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$ , obteniéndose unos valores de frecuencia para estos láseres de 195 739,713 4 $\pm$ 0,003 0 GHz (1531,587 294 $\pm$ 0,000 024 nm) para la línea P11 y 194 565,659 92 $\pm$ 0,000 87 GHz (1540,829 240 1 $\pm$ 0,000 006 9 nm) para la línea P25. El ancho de línea del láser usado es el principal factor que limita las incertidumbres: 3 MHz en el caso del laser anclado en la línea P11 y 0,66 MHz para el laser anclado en la línea P25.

**Tabla 1. Cálculo de la incertidumbre del láser estabilizado en la línea P11 del  $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$ . ( $k = 2$ )**

Magnitud	Símbolo	Valor (Hz)	Incertidumbre estándar (Hz)	Tipo de evaluación	Grado de libertad	Coefficiente de sensibilidad	Contribución a la incertidumbre (Hz)
$X$		$x$	$u(x)$		$n$	$C$	$u(y)$
Número de modo	$N$	1,95740E+06	-	-	-	-	-
Frecuencia de repetición	$f_{rep}$	1,00000E+08	6,19E-04	A	1000	2,0E+06	1,21E+03
Resolución del contador	$\delta f_{rep}$	0	2,89E-04	B	$\infty$	1,0E+08	2,89E+04
Incertidumbre del contador	$\Delta f_{rep-CAL}$	0	1,38E-02	B	$\infty$	2,0E+07	2,75E+05
Frecuencia del CEO	$f_{CEO}$	2,00000E+07	7,26E-02	A	1000	1	7,26E-02
Resolución del contador	$\delta f_{CEO}$	0	2,89E-04	B	$\infty$	1	2,89E-04
Incertidumbre del contador	$\Delta f_{CEO-CAL}$	0	1,38E-02	B	$\infty$	1	1,38E-02
Frecuencia diferencia	$f_{beat}$	2,99836E+07	1,55E+04	A	1000	1	1,55E+04
Resolución del contador	$\delta f_{beat}$	0	2,89E-04	B	$\infty$	1	2,89E-04
Incertidumbre del contador	$\Delta f_{beat-CAL}$	0	1,38E-02	B	$\infty$	1	1,38E-02
Ancho de línea del láser	$\delta L_{láser}$	0	1,48E+06	B	$\infty$	1	1,48E+06
$\Sigma^2=$							1,51E+06
Frecuencia medida	$f_{OFC}$	1,9574E+14	3,01E+06				

**Tabla 2. Cálculo de la incertidumbre del láser estabilizado en la línea P25 del  $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$ . ( $k = 2$ )**

Magnitud	Símbolo	Valor (Hz)	Incertidumbre estándar (Hz)	Tipo de evaluación	Grado de libertad	Coefficiente de sensibilidad	Contribución a la incertidumbre (Hz)
$X$		$x$	$u(x)$		$n$	$C$	$u(y)$
Número de modo	$N$	1,94566E+06	-	-	-	-	-
Frecuencia de repetición	$f_{rep}$	1,00000E+08	5,76E-04	A	1000	1,95E+06	1,12E+03
Resolución del contador	$\delta f_{rep}$	0	2,89E-04	B	$\infty$	1,00E+08	2,89E+04
Incertidumbre del contador	$\Delta f_{rep-CAL}$	0	1,38E-02	B	$\infty$	2,00E+07	2,75E+05
Frecuencia del CEO	$f_{CEO}$	-2,00000E+07	5,10E-02	A	1000	1	5,10E-02
Resolución del contador	$\delta f_{CEO}$	0	2,89E-04	B	$\infty$	1	2,89E-04
Incertidumbre del contador	$\Delta f_{CEO-CAL}$	0	1,38E-02	B	$\infty$	1	1,38E-02
Frecuencia diferencia	$f_{beat}$	-3,09830E+07	7,90E+03	A	1000	1	7,90E+03
Resolución del contador	$\delta f_{beat}$	0	2,89E-04	B	$\infty$	1	2,89E-04
Incertidumbre del contador	$\Delta f_{beat-CAL}$	0	1,38E-02	B	$\infty$	1	1,38E-02
Ancho de línea del láser	$\delta L_{láser}$	0	3,35E+05	B	$\infty$	1	3,35E+05
$\Sigma^2=$							4,34E+05

Frecuencia medida  $f_{OFC}$  1,9457E+14 8,69E+05

La incertidumbre en la frecuencia medida por los WM depende fundamentalmente de la resolución de los mismos. Esta resolución viene determinada por la anchura de línea y estabilidad en frecuencia del láser interno que es usado como referencia. Sin embargo, la exactitud de la medida se ve también afectada por los cambios en el índice de refracción del aire en los brazos del interferómetro de Michelson por efecto de la temperatura, la presión y la humedad [9]. Los fabricantes introducen sensores y correcciones numéricas

para tener en cuenta estos factores. La resolución en la medida de estas magnitudes y la precisión de los algoritmos de corrección deben ser tenidos en cuenta. En la Tabla 3 se muestran las incertidumbres en la medida de la frecuencia en el contador debido a estos efectos. Como podemos ver, las incertidumbres están limitadas principalmente por los efectos de la temperatura en el índice de refracción.

**Tabla 3. Cálculo de la incertidumbre en los láseres estabilizados por efecto de la dispersión del índice de refracción del aire**

	Resolución de la magnitud	P11 (MHz)	p25 (MHz)
Incertidumbre relativa por temperatura	0,1 °C	15,2	15,1
Incertidumbre relativa por presión	0,1 bar	6,6	6,5
Incertidumbre relativa por humedad relativa	0,1%	1,2	1,1

La Tabla 4 muestra los resultados obtenidos y las incertidumbres calculadas de acuerdo con los criterios anteriores. Como ya comentábamos anteriormente, las incertidumbres en la medida de la frecuencia de referencia por el IO-OFC están limitadas por el conocimiento que se tenga de la anchura del láser medido, mientras que las

incertidumbres en la medida de dicho láser con un medidor de onda están limitadas principalmente por la resolución del equipo (10 MHz para el caso del EXFO modelo WA-1650, y 100 MHz para el Burleigh modelo WA-1000). Todas las incertidumbres expresadas están calculadas para  $k = 2$ .

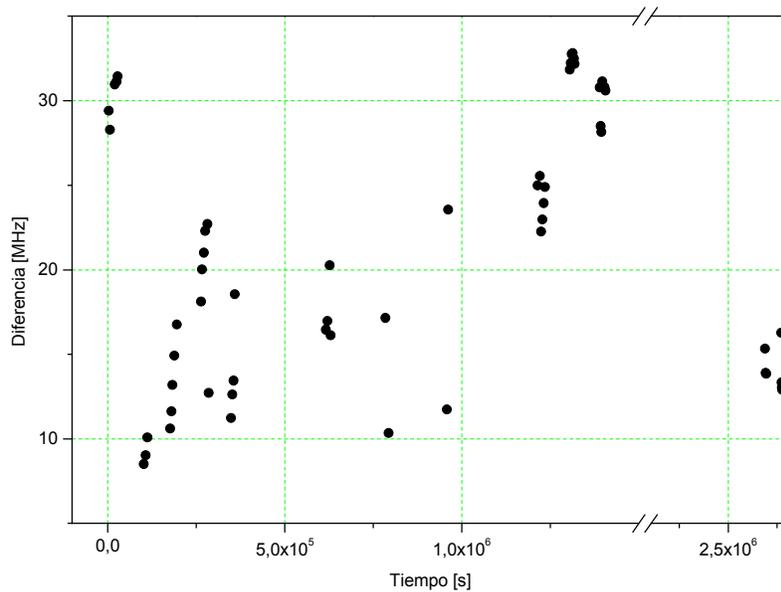
**Tabla 4. Medida de las frecuencias láser y calibración de los medidores de longitud de onda.**

Línea Láser	P11 $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$	P25 $^{12}\text{C}_2\text{H}$
Frecuencia de referencia medida en el peine (GHz)	195 739,713 4±0,003 0	194 565,659 92±0,000 87
EXFO (GHz)	195 739,691±0,019	194 565,670±0,019
Corrección EXFO (GHz)	-0,022±0,019	0,010±0,019
Burleigh (GHz)	195 739,62±0,10	194 565,70±0,10
Corrección Burleigh (GHz)	-0,09±0,10	0,04±0,10

#### 4. COMPORTAMIENTO DE LOS WM EN LARGOS PERIODOS TEMPORALES

Los WM se usan habitualmente para medidas de longitud con condiciones de presión y temperatura variable. Por tanto, se debe garantizar que el comportamiento de estos equipos es consistente en el caso de largos tiempos de operación y cambios de condiciones ambientales.

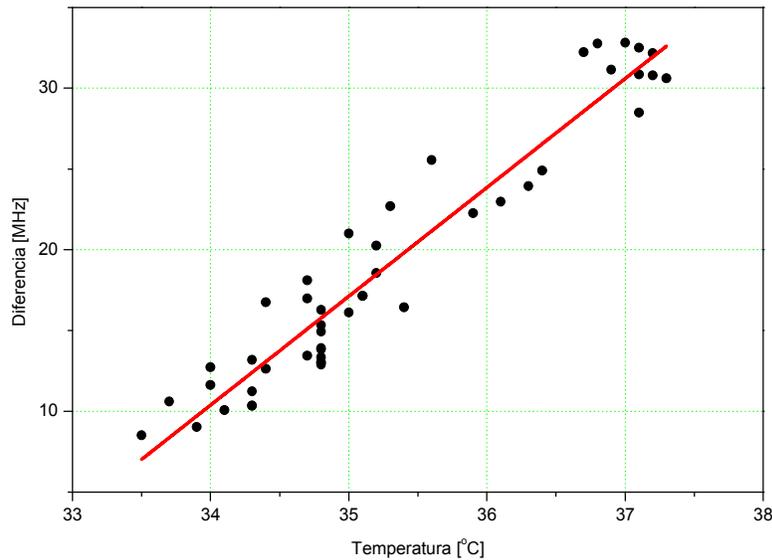
La Figura 3 representa las diferencias entre el valor proporcionado por el IO-OFC y el medido por el WM EXFO modelo WA-1650 para el caso del láser estabilizado en la línea P25 del acetileno durante un periodo de 750 horas en el cual el medidor estuvo continuamente encendido. Los puntos presentan una alta dispersión (desviación estándar de 7,9 MHz), la cual no depende del tiempo de operación del instrumento.



**Figura 3.** Variación a largo plazo de la diferencia en frecuencias medida por el EXFO y el peine

Para tiempos de medida más breves (6 horas), se aprecia una tendencia ascendente a medida que pasa el tiempo, salvo en las últimas mediciones, realizadas a temperatura constante en el laboratorio. Estos resultados ponen de manifiesto

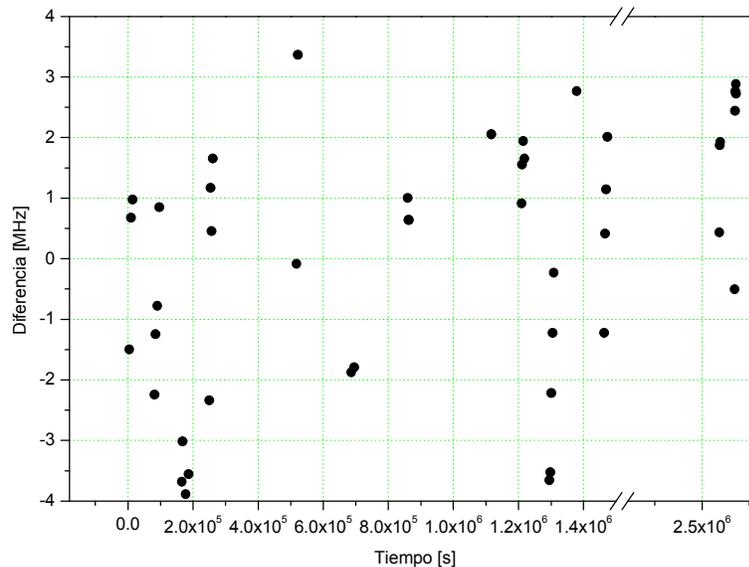
la dependencia con la temperatura de la operación del medidor de onda, como se demuestra más adelante en la Figura 4.



**Figura 4** Dependencia de las diferencias entre las medidas del EXFO y OFC con la temperatura interna del EXFO. La diferencia entre la temperatura interna del equipo y la externa se mantuvo constante en 11 °C durante el proceso de calibrado.

Se observa claramente una tendencia lineal, donde las discrepancias entre las medidas obtenidas del EXFO y el OFC crecen con el incremento de la temperatura. Esta relación lineal, junto con [9], permite la compensación numérica

de las derivas por temperatura de las medidas. En la Figura 5 se muestran las diferencias a largo plazo compensadas en temperatura, mostrando una desviación estándar de 2,15 MHz.



**Figura 5.** Variación a largo plazo de la diferencia en frecuencias medidas por el EXFO y el peine tras la corrección de temperatura.

**5. CONCLUSIONES**

En el presente trabajo se ha presentado la técnica de medida de láseres para comunicaciones disponible en el IO-CSIC y su aplicación a la calibración de medidores de longitud de onda para comunicaciones por fibra óptica en la ventana de 1,5 μm. La técnica descrita se ha aplicado a dos láseres estabilizados en las absorciones P11 y P25 del acetileno <sup>12</sup>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, que son próximas a las frecuencias ITU (195,90 THz y 194,30 THz). Los láseres utilizados se seleccionaron de acuerdo con su anchura de línea y estabilidad, las cuales fueron caracterizadas mediante la medida con el IO-OFC.

Los láseres seleccionados se han aplicado a la calibración de dos medidores de longitud de onda usados en telecomunicaciones, obteniéndose incertidumbres en su calibración menores de 20 MHz. Para equipos cuya resolución sea inferior a 10 MHz, las incertidumbres están determinadas por el efecto de la temperatura sobre el índice de refracción del aire.

Además, se ha caracterizado el comportamiento en condiciones de largos tiempos de operación de uno de los medidores de longitud de onda, demostrándose que no existen desviaciones apreciables en las medidas, siempre y cuando las variables ambientales tales como temperatura y presión se mantengan constantes o se compensen numéricamente durante el tiempo de medida.

**6 AGRADECIMIENTOS**

Este trabajo ha sido financiado en parte por el Ministerio de Economía y Competitividad de España a través de los proyectos TEC2012-37958-C02-02 y TEC2012-37958-C02-01, y EURAMET a través del proyecto EMRP: JRP IND14 FREQUENCY.

**7. REFERENCIAS**

[1] T. J. Quinn, "Practical realization of the definition of the metre, including recommended radiations of other optical frequency standards (2001)", Metrología **40**, 103 (2003).

- 
- [2] C. S. Edwards, H. S. Margolis, G. P. Barwood, S. N. Lea, P. Gill, G. Huang y W. R. C. Rowley, "Absolute frequency measurements of 1.5 micron acetylene-stabilized lasers", Conference paper, NPL Doc. Ref: PDB: 4672.
- [3] J. Reichert, R. Holzwarth, T. Udem y T. W. Haensch, "Measuring the frequency of light with mode-locked lasers", *Opt. Commun.* **172**, 59 (1999).
- [4] S. T. Cundiff y J. Ye, "Colloquium: Femtosecond optical frequency combs", *Rev. Mod. Phys.* **75**, 325 (2003).
- [5] F. Adler, K. Moutzouris, A. Leitenstorfer, H. Schnatz, B. Lipphardt, G. Grosche, y F. Tauser, "Phase-locked two branch erbium-doped fiber laser system for long-term precision measurements of optical frequencies", *Optics Express* **12**, 5880 (2004).
- [6] IO-FFC está compuesto por un oscilador más amplificadores de Toptica Photonics AG, basado en [3], con el interferómetro  $f-2f$  y la electrónica asociada diseñada y construida por Menlo Systems GmbH.
- [7] D.J. Jones, Scott A. Diddams, Jinendra K. Ranka, Andrew Stentz, Robert S. Windeler, John L. Hall y Steven T. Cundiff "Carrier-Envelope Phase Control of Femtosecond Mode-Locked Lasers and Direct Optical Frequency Synthesis" *Science* **288**, 635 (2000).
- [8] S. L. Gilbert, y W. C. Swann, "Acetylene  $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$  Absorption Reference for 1510 nm to 1540 nm Wavelength Calibration-SRM2517a", NIST Special Publication 260-133 (2001).
- [9] K. P. Birch y M. J. Downs, "An Updated Edlen Equation for the Refractive Index of Air", *Metrologia* **30**, 155 (1993).

# DETERMINACION DE FACTORES DE CORRECCION POR RECOMBINACION INICIAL, VOLUMETRICA, TERMICA, Y POLARIZACION EN CAMARAS PATRONES PRIMARIOS PARA LA REALIZACION DE LA UNIDAD DE KERMA EN AIRE EN <sup>60</sup>Co

José.T. Alvarez R., Daniel. de la Cruz H., y Víctor.M. Tovar M.

Laboratorio Secundario de Calibración Dosimétrica, Departamento de Metrología de Radiaciones Ionizantes, ININ

Carretera Federal México Toluca S/N, La Marquesa, Ocoyoacac, Edo. De México 52750  
53297200 Ext. 13844 y [trinidad.alvarez@inin.gob.mx](mailto:trinidad.alvarez@inin.gob.mx)

**Resumen:** Para las cámaras patrones primarios de kerma en aire BEV-CC01 serie 131 y BIPM-CH-M se calcula la recombinación inicial y volumétrica con el método De Almeida-Boutillon usado por el BIPM. Los valores promedios determinados para ks son:  $[ks]_{BIPM}=(k_{ini}) \cdot (k_{vol})=(1.00127) \cdot (0.99998) =1.00124 \pm uc=0.00009$  y  $[ks]_{BEV}=(k_{ini}) \cdot (k_{vol})=(1.00179) \cdot (1.00001) =1.00180 \pm uc=0.00008$ . Adicionalmente se determina el factor de corrección por recombinación o difusión térmica k<sub>ter</sub> con la teoría de Langevin, los valores obtenidos son:  $[k_{ter}]_{BIPM}=1.000634 \pm uc=0.000003$  y  $[k_{ter}]_{BEV} =1.0002030 \pm uc=0.0000004$ ; donde el factor de corrección por recombinación total ks'=ks\*k<sub>ter</sub>, es:  $[ks']_{BIPM}=1.00188 \pm uc =0.00009$  y  $[ks']_{BEV} =1.00201 \pm uc =0.00008$ . Finalmente, se calcula el factor de corrección por polarización k<sub>pol</sub> para las cámaras descritas, cuyos valores determinados experimentalmente son:  $[K_{pol}]_{BIPM}= 0.9992 \pm uc=0.0005$  y  $[k_{pol}]_{BEV}=0.9991 \pm uc=0.0005$ .

## 1. INTRODUCCIÓN

El objetivo de esta investigación es la determinación del factor de corrección por recombinación inicial, volumétrica y térmica, además del factor de corrección por polarización k<sub>pol</sub> para los patrones primarios de kerma en aire  $\dot{K}_a$ : BIPM CH serie M y BEV CC01 serie 131, en el haz de <sup>60</sup>Co del irradiador Picker C9 que se encuentra en las instalaciones del LSCD-ININ.

La caracterización de estos patrones tiene como propósito final la participación del LSCD-ININ en las comparaciones claves BIPM-RI-K1 y K2,[1].

## 2. TEORIA

### 2.1 Realización del kerma en aire

La rapidez de kerma en aire se determina con patrones primarios, mediante la siguiente expresión,[2 Allisy et al 2009]:

$$\dot{K}_a = \frac{\bar{w}}{e} \cdot \frac{I}{\rho_0 \cdot V} \cdot (1 - \bar{g}_{aire}) \cdot \left( \frac{\bar{\mu}}{\rho} \right)_{a,c} \cdot \bar{S}_{c,a} \cdot \sum_{i=1}^n k_i \quad (1)$$

donde,

$\frac{\bar{w}}{e}$ , es el cociente de la energía media necesaria

para producir un par de iones, entre la carga elemental e.

I, es la corriente de ionización medida por el patrón.

V, es el volumen efectivo de la cámara.

$\rho_0$ , es la densidad del aire a las condiciones atmosféricas de referencia  $P_0= 1013.25$  hPa y  $T_0= 273.15$  K (0 ° C) y  $h_0=0.65$

$\bar{g}_{aire}$  es la fracción de energía perdida como radiación de frenado.

$\left( \frac{\bar{\mu}}{\rho} \right)_{a,c}$ , es el cociente del promedio de los

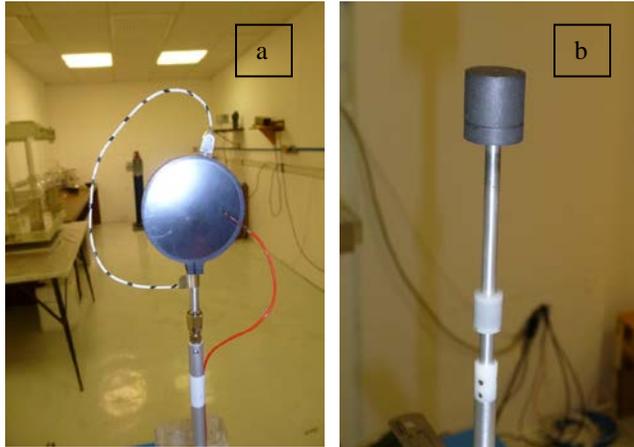
coeficientes de absorción másicos de aire y grafito.

$\bar{S}_{c,a}$ , es el cociente del promedio de los poderes de frenado de grafito y aire, y

$\sum_{i=1}^n k_i$ , es el producto de un conjunto de factores de

corrección que se aplican a las corrientes de ionización medidas con la cámara patrón para garantizar el cumplimiento de las condiciones de la teoría de Spencer-Attix, ver Tabla 1.

El LSCD-ININ tiene dos patrones primarios para la realización de la unidad del Ka: la cámara BIPM CH serie M de forma cilíndrica con su eje de simetría paralelo al eje del campo de radiación, y otro patrón el BEV CC01 serie 131 es un cilíndrico con su eje de simetría perpendicular al del campo de radiación, ver Fig. 1



**Fig 1.** Cámaras de ionización patrones primarios de Ka. a) BIPM CH M. b) BEV CC01 serie 131.

**2.2 Fenómeno de recombinación**

La recombinación de los iones generados por un campo de radiación ionizante, es un fenómeno que implica que no todos los iones generados son colectados por el instrumento de medición, en este caso un capacitor cuyo dieléctrico es el aire.

Podemos distinguir tres clases de recombinación, [3]:

**Inicial.** En la cual los iones producidos por una misma partícula ionizante se recombinan en las proximidades de la trayectoria de la partícula ionizante, [4]. Esta recombinación cerca de la corriente de saturación se comporta como el inverso del campo eléctrico aplicado  $E^{-1}$  o  $U^{-1}$ .

**Volumétrica.** Es la recombinación entre iones que se generan en distintas trayectorias, pero en el momento de ser atraídos a los electrodos por efecto del campo eléctrico, [4]. Esta recombinación, si los efectos de apantallamiento de la carga espacial son despreciables se comporta como el inverso al cuadrado del campo eléctrico aplicado  $E^{-2}$ .

**Térmica.** Es la recombinación entre iones generados en diferentes puntos pero desplazados al

punto de recombinación por efectos de difusión térmica aun en contra del campo eléctrico, [3 Bhöm 1976]. El comportamiento de estas pérdidas por difusión es como  $T/E$  o  $T/U$ .

Sin embargo, en este reporte primero se determina la corrección por recombinación inicial y la volumétrica, y después se calcula la recombinación térmica, para finalmente calcular la corrección por polarización.

**2.3 Técnicas de cálculo para factores de corrección por recombinación**

El método empleado para la determinación del  $k_s = k_{ini} \cdot k_{vol}$  es el denominado de Almeida-Boutillon [5,6]: que consiste en considerar como variables la intensidad del campo de radiación (usando un juego placas de latón para atenuar el campo) y el voltaje de colección (dos voltajes en ambas polaridades, es decir se corrige por diferencias de volumen efectivo como función del voltaje de polarización  $U$ ).

Este factor considera la corrección por falta de saturación de la carga/corriente colectada debido a la recombinación inicial – debido a la trayectoria simple de los iones- y volumétrica de los iones – trayectorias complejas, [7]:

$$\frac{I_s}{I_U} = 1 + \frac{a}{U} + b \cdot \frac{I_s}{U^2} \tag{2}$$

donde,

$I_s$ , corriente de saturación

$I_U$ , es la corriente promedio medida a voltaje de polarización  $U$ , para ambas polaridades,

$\frac{a}{U}$ , es la recombinación inicial,

$b \cdot \frac{I_s}{U^2}$ , es la recombinación volumétrica

La determinación de los parámetros a y b se realiza por mínimos cuadrados, sin embargo esta técnica no es muy recomendable si la recombinación inicial y la volumétrica son del mismo orden.

Por lo tanto, Almeida y Niatel [5, 6,7], desarrollaron un método que consiste en emplear un voltaje

reducido  $I_{U/n}$  del de operación, y determinar el cociente  $\frac{I_U}{I_{U/n}}$  a diferentes  $K_a$ :

$$\frac{I_U}{I_{U/n}} = 1 + (n-1) \cdot \frac{a}{U} + \frac{b}{U^2} \cdot (n-1) \cdot I_U \quad (3)$$

donde :

$$y = \frac{I_U}{I_{U/n}}$$

$$x = I_U$$

$1 + (n-1) \cdot \frac{a}{U}$  es el intercepto al origen y

$\frac{b}{U^2} \cdot (n-1) \cdot I_U$  es la pendiente de la línea de ajuste

En el caso de la difusión térmica, la recombinación entre iones generados en diferentes puntos pero desplazados al punto de recombinación por efectos de difusión térmica aun en contra del campo eléctrico

En el caso de la recombinación térmica Langevin demostró que el cociente del coeficiente de movilidad  $k$  entre el coeficiente de difusión térmica de los iones en el gas se relacionan como, [8,9]:

$$\frac{k}{D} \approx \frac{e \cdot U}{2 \cdot k_B \cdot T} \quad (4)$$

Tomando en cuenta esta relación Bhöm determina que el factor de corrección por recombinación térmica como, [3,10]:

$$k_{ter} = \frac{1}{1 - \frac{2 \cdot k_B \cdot T}{e \cdot U}} = \frac{1}{1 - \frac{17.24 \cdot 10^{-5} \cdot T}{U}} \quad (5)$$

### 2.4 Factor de corrección por polarización

Este considera las diferencias en la colección de la carga por efectos del cambio de signo en la polarización  $U$ . El cambio de la configuración del campo eléctrico cambia el volumen efectivo, en particular las líneas del campo eléctrico no son simétricas con el cambio de polaridad [Kim 2005].

$$k_{pol} = \frac{|I_{-}| + |I_{+}|}{2 \cdot I} \quad (6)$$

donde,

$|I_{+}|$ , es valor absoluto de la corriente promedio colectada con el voltaje de operación,

$|I_{-}|$ , es valor absoluto de la corriente promedio colectada con la polaridad opuesta del voltaje de operación.

### 3. RESULTADOS

En la ejecución de las mediciones se emplea un sistema de medición de bajas corrientes desarrollado por el Departamento de Sistemas Electrónicos, [11]. Este sistema básicamente aplica la siguiente ecuación:

$$i = \frac{dQ}{dt} = C \cdot \frac{dU}{dt} \quad (7)$$

Donde, C es el capacitor en modo retroalimentación conectado a las cámaras patrones.

#### 3.1. Recombinación inicial, volumétrica y térmica

En la Tabla 2 se resumen los valores obtenidos para cada una de estos factores de corrección por cámara.



**Fig 5.** Láminas de latón montadas en el irradiador Picker C9 para la atenuación de la tasa de kerma

#### 3.2. Factor de corrección por polarización

De la Tabla 3 se determinan los valores medios para la corrección  $k_{pol}$  como los más adecuados, para la realización del kerma en aire en el ININ, para cada cámara:

$$\overline{k}_{pol} ]_{BEV} = (0.9992 \pm 0.0005) \text{ y,}$$

$$\overline{k}_{pol} ]_{BIPM} = (0.9991 \pm 0.0005)$$

#### 4. DISCUSIÓN

De acuerdo con los resultados de la Tabla 2, la cámara BIPM CH M presenta una mejor eficiencia de colección total de 1 parte en 10 000, con una menor corrección por recombinación inicial (127 partes por  $10^5$ ) debido a que su eje de simetría coincide con el eje de radiación, además de que su electrodo colector tiene una mayor superficie de colección que la cámara BEV. La recombinación volumétrica se puede considerar igual en ambas cámaras dentro del orden de las incertidumbres experimentales.

Sin embargo la cámara BIPM presenta una mayor pérdida de colección por difusión térmica (634 partes por millón) debido a su menor voltaje de operación.

Finalmente, los valores medios de  $\overline{k}_{pol}$  nos indican que la cámara del BIPM CH M tiene una mayor asimetría (1 parte por 9991) en su volumen efectivo, respecto de la presentada por el patrón BEV CC01, aunque esta diferencia está en el orden de las incertidumbres experimentales.

#### 5. CONCLUSIONES

Se concluye que la cámara BIPM CH M presenta una mejor eficiencia de colección total de 1 parte en 10 000 respecto de la cámara BEV. Si no se considera la corrección por difusión la corrección por eficiencia de colección es de 124 partes por  $10^5$  para la cámara BIPM CH M respecto a las 180 partes por  $10^5$  que requiere la cámara BEV CC01 serie 131.

#### REFERENCIAS

- [1] Kessler C., J.T. Alvarez Romero, V.M. Tovar-Muñoz. Key comparison BIPM.RI(l)-K1 of the air-kerma standards of the ININ, Mexico and the BIPM in  $^{60}\text{Co}$  gamma radiation. *Metrologia.*, 50, Tech. Suppl. 06017,(2013).
- [2] Allysis-Roberts JP, Burns D T y C Keesler 2009. Measuring conditions used for the calibration of National ionometric standard at BIPM, Report BIPM/09-04. (2009).
- [3] Böhöm J. Saturation Corrections for Plane – Parallel Ionization Chambers. *Phys. Med. Biol.* 21, 754-759, (1976).
- [4] Niatel M.T. An Experimental Study of Ion Recombination in Parallel-Plate Free-Air Ionization Chambers. *Phys. Med. Biol.* 12, 555-563, (1967).
- [5] De Almeida C.E. Rodrigues L.N. Cecatti E.R. y Malamut C. Exposure and air kerma standards for Cobalt-60 gamma. *Revista de Física Aplicada e instrumentação.* 5 (2), 211-228, (1990).
- [6] De Almeida C.E. y Niatel M.T. Comparison between IRD and BIPM exposure and air-kerma standards for cobalt gamma rays. Repport BIPM-86/12 (Sèvres: Bureau International des Poids et Measures). pp. 1-19,(1986).
- [7] Bouitillon M. Volume recombination parameter in ionization chambers. *Phys. Med. Biol.* 43, 2061-2072,(1998).
- [8] Langevin P., Mesure de la Valence des ions dans les gaz. *Le Radium*, 10, 113-118,(1913).
- [9] Langevin P., Sur la recombinaison des ions, *Le Journal de Physique et Le Radium*, VI, N° 1, 1-5,(1945).
- [10] ISO 6980, Nuclear energy- reference beta particle radiation- Part 2: Calibration fundamentals related to basic quantities characterizing the radiation field. ISO 6980-2, Switzerland, (2004)
- [11] Cabrera Cruz CR, Cruz Estrada P. y Torres Bribiesca MA, "Procedimiento de Caracterización de Capacitores para la Medición en Picoamperes". IT.SE(INST)/03/2010, Salazar, México Abril (2010).
- [12] Kim YK, Park SH, Kim HS, Kang SM, Ha JH, Chung CE, Cho SY y Kim JK Polarity effect of the thimble-type ionization chamber at a low

dose rate. *Phys. Med. Biol.* 50 4995–5003  
doi:10.1088/0031-9155/50/21/003, (2005).

- [13] Boutillon M. y Niatel M.T. Study a graphite cavity chamber for absolute exposure measurements of <sup>60</sup>Co gamma rays, *Metrologia* 9, pp. 139-146,(1973).

símbolo	Parámetro/unidad	Valor	10 <sup>2</sup> · Incertidumbre estándar relativa	
			s <sub>i</sub>	u <sub>i</sub>
<b>Constantes físicas</b>				
$\rho_0$	Densidad del aire seco (0°C, 101.325 kPa)/(kg m <sup>-3</sup> )	1.2930	—	0.01
$(\bar{\mu}_{en}/\rho)_{a,c}$	Cociente de los coeficientes de absorción másicos,	0.9989	—	0.05
$(\bar{W}/e)$	Energía necesaria para formar un par de iones en aire, [J/C]	33.97	—	0.11
$\bar{S}_{g,aire}$	Cociente de poderes de frenado másicos grafito-aire	1.0010	—	—
$\bar{g}_{aire}$	Fracción de energía perdida en proceso radiativos	0.0031	—	0.02
<b>Factores de corrección</b>				
k <sub>g</sub>	Reabsorción de pérdidas radiativas	—	—	—
k <sub>h</sub>	Corrección por presencia de humedad en el aire de la cavidad de la cámara	0.9970	—	0.07
k <sub>s</sub>	Corrección por saturación debido a pérdidas de ionización por la recombinación iónica, sin corrección por recombinación térmica	1.00124	0.009	—
k <sub>st</sub>	Factor de corrección por dispersión del vástago de la cámara	—	—	—
k <sub>PT</sub>	Factor de corrección por presión y temperatura	1.5245	—	0.07
k <sub>wall</sub>	Factor de corrección por atenuación y dispersión en la paredes de la cámara	1.0011	—	—
k <sub>an</sub>	Corrección por no uniformidad axial	1.0020	—	—
k <sub>rn</sub>	Corrección por no uniformidad radial	1.0015	—	0.02
<b>Medida de I/V</b>				
V	Volumen efectivo/ cm <sup>3</sup>	6.8403	—	0.06
I	Corriente de ionización ( <i>repetibilidad, compresibilidad del aire</i> )	—	—	0.08
	reproducibilidad de corto plazo (incluyendo posicionado y medida de al corriente)	—	—	—
<b>Incertidumbre combinada para la determinación del Ka en el LSCD-ININ</b>				
suma cuadrática			0.0085	0.040
u <sub>c</sub> incertidumbre estándar relativa			0.22	
U (k=1) Incertidumbre expandida relativa			0.44	

**Tabla 1.** Valores de constantes físicas, factores de corrección y magnitudes físicas involucradas en la realización de la rapidez del kerma en aire con cámara patrón primario BIPM CH M del LSCD-ININ, ver Ec. (1), [1,13].

Cámara	BEV CC01 serie 131		BIPM CH M	
	Valor	Uc	Valor	uc
Inicial	1.00179	0.00007	1.00127	0.00005
Volumétrica	1.00001	0.00002	0.99998	0.00006
ks=kini*kvol	1.00180	0.00008	1.00124	0.00009

Térmica	1.000203	0.0000004	1.000634	0.000003
$k_{Total}=k_s*k_{ter}$	1.00201	0.00008	1.00188	0.00009

**Tabla 2.** Valores de los factores de corrección por recombinación inicial, volumétrica y térmica para cámaras patrones primarios de kerma en aire del ISCD-ININ.

N	Fecha	U/volts	$k_{pol}$	$u_c$ (%)	$I_p/I_c$ /pA	n	Cámara
1	26/02/14	+250	0.9990	0.0003 (0.035)	133.1/-132.8	60	BEV CC01
2	11/03/14	+250	0.9993	0.0005 (0.051)	132.5/-132.2	60	BEV CC01
3	17/02/14	+80	0.9992	0.0005 (0.047)	913.6/-911.9	60	BIPM CH M
4	09/02/14	+80	0.9990	0.0005 (0.049)	915.8/-914.7	60	BIPM CH M

**Tabla 3.** Valores de factor de corrección por polarización para cámaras primarias de kerma en aire del LSCD-ININ.

# DESARROLLO Y USO DE REFERENCIAS DE ESTADO SÓLIDO DE RADIACION UV A 365 nm EN EL PATRON NACIONAL DE DOSIS DE RADIACIÓN UV.

N. Vidal-Medina, C. H. Matamoros-García.  
 División de Óptica y Radiometría, Centro Nacional de Metrología,  
 km 4.5 Carretera a Los Cués, 76246, Querétaro, México.  
[nvidal@cenam.mx](mailto:nvidal@cenam.mx)

**Resumen:** Se presentan las modificaciones realizadas en el sistema del banco radiométrico, SBR, orientadas a la utilización de una fuente de radiación ultravioleta de estado sólido con radiación óptica centrada en los 365 nm. Se especifican los componentes necesarios para el uso de este tipo de referencias en irradiancia UV y sus ventajas contra fuentes de radiación UV basadas en lámparas de descarga de Hg(Xe).[1]. La posibilidad de un mejor control en los niveles de irradiancia UV y una mayor estabilidad de dicha magnitud durante el transcurso de un proceso de calibración hacen posible la reducción de la incertidumbre asociada a los servicios de calibración en dosis e irradiancia UV a 365 nm ofrecidos actualmente en el Patrón Nacional de Dosis de Radiación UV.

**Palabras Clave:** Metrología, Irradiancia UV, Incertidumbre de medición, Referencia de estado sólido, led UV.

## 1. INTRODUCCIÓN

El primer desarrollo del Patrón Nacional de Dosis de Radiación UV[1] que es mantenido en el Laboratorio de Dosimetría Óptica, del Centro Nacional de Metrología (CENAM) integra una lámpara de descarga de Hg(Xe) como fuente de radiación UV, como la que se muestra en la figura 1, un conjunto de radiómetros piroeléctricos como referencias, un juego de filtros de interferencia, componentes ópticos para colimación y enfoque, y un sistema de adquisición de datos. Utilizando este sistema de medición es posible ofrecer servicios de calibración a medidores de radiación UV en tres principales longitudes de onda, siendo la longitud de 365 nm la de mayor uso en la industria.



Figura 1. Lámpara de descarga de Hg(Xe).

En trabajos anteriores [2] se determinó que las fuentes de incertidumbre más significativas para

estos servicios de calibración son, por un lado, la estabilidad del sistema del banco radiométrico (SBR) y, por el otro, la repetibilidad de los valores de las indicaciones del medidor UV bajo calibración. La mayor contribución en la estabilidad del SBR se debe al principio de funcionamiento de la fuente de radiación ya que al ser una lámpara de descarga de alta presión, la cantidad de radiación emitida, en un momento determinado, depende principalmente de la temperatura del gas ionizado, de la cantidad de corriente eléctrica consumida, del número de horas de uso, e incluso de la temperatura ambiente en donde se realiza la medición modifican la homogeneidad del campo radiante producido por la lámpara.

Para reducir significativamente la falta de estabilidad de la fuente de radiación UV en el SBR[3], a partir del segundo semestre de 2013 se comenzó a emplear un conjunto de fuentes de radiación UV centradas a 365 nm, basadas en dispositivos de estado sólido, como los mostrados en la figura 2.

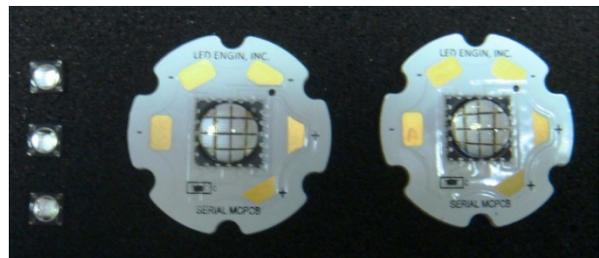


Figura 2. Fuentes de radiación UV de estado sólido.

Las fuentes de radiación UV de estado sólido, conocidos como LEDs UV, se caracterizaron como un sistema de medición alterno al ya existente en el SBR[4], ya que mediante una fuente de corriente directa programable, un control de temperatura y un sistema de adquisición de datos, que se integran a los demás componentes de medición, se logra obtener un campo radiante más estable y homogéneo, con capacidad para modificar de forma sencilla los valores de irradiancia UV mediante la manipulación de los parámetros eléctricos de la fuente de radiación UV de estado sólido, con un mejor establecimiento al momento de realizar la calibración por comparación, lo que da como resultado una mejora significativa, menor incertidumbre, en los servicios de calibración ofrecidos a 365 nm con el SBR con trazabilidad al Patrón Nacional de Dosis de Radiación UV.

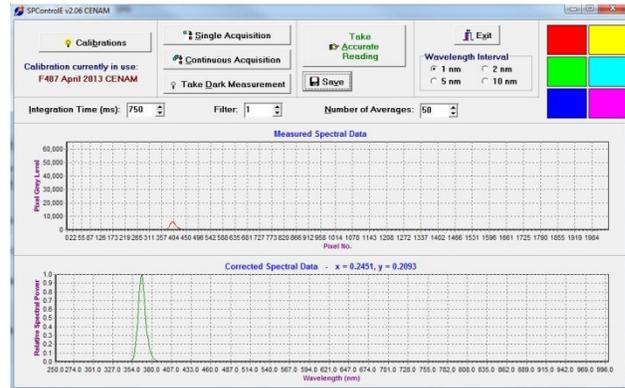
**2. DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA DE MEDICIÓN DE LA FUENTE DE RADIACIÓN UV DE ESTADO SÓLIDO.**

La nueva variante al sistema de medición tiene tres componentes principales: Un conjunto de fuentes de radiación UV de estado sólido (LED UV), el sistema de control de temperatura y de ajuste y registro de parámetros basado en Labview y el conjunto de radiómetros piroeléctricos como patrones de referencia. Como componentes secundarios se utilizan una lente de colimación, un modulador óptico y una abertura para limitar la imagen óptica del flujo radiante como se muestra en la figura 3.



**Figura 3.** Sistema de medición con la fuente de radiación UV de estado sólido a 365 nm.

Como fuente LED UV se seleccionó un arreglo de 12 dispositivos integrados y encapsulados que alcanzan un consumo máximo de 40 W y cuya emisión está centrada en 365 nm como se muestra en la figura 4.



**Figura 4.** Caracterización en longitud de onda de la fuente de radiación UV de estado sólido.

El diámetro del arreglo no excede los 7 mm y el flujo radiante emitido tiene una distribución espacial que cubre un ángulo de aproximadamente 110°, con una mayor concentración de la radiación a los 50° lo que hace necesario agregar una lente de colimación al arreglo para maximizar la cantidad de radiación dirigida al radiómetro piroeléctrico patrón y a los instrumentos bajo calibración. Los parámetros eléctricos de operación son:

Parámetro eléctrico	Valor
intensidad corriente continua	700 mA máximo
tensión en corriente continua	41.28 V – 55.68 V

Se caracterizaron diferentes LEDs UV para comprobar estabilidad y reproducibilidad, conforme se indica en la sección 3 del presente documento, cuyo resultado fue la selección de los de mejores cualidades para el patrón.

El segundo componente principal es el sistema de control de temperatura, este tiene como finalidad mantener la temperatura de operación del LED UV dentro de niveles específicos para garantizar la constancia del flujo radiante y lograr así los niveles de irradiancia UV requeridos en el sistema de medición. Este sistema de control de temperatura integra un elemento de refrigeración activo basado en un peltier unido a dos amplias superficies de contacto y un ventilador que reduce la temperatura del arreglo mediante aire a temperatura ambiente. El lazo cerrado del sistema se complementa con un termistor unido al punto de medición de temperatura recomendado del LED UV.

Mediante el registro de temperatura del LED UV es posible modificar los parámetros de funcionamiento del peltier logrando una temperatura de referencia de 25° C en el punto de medición del LED UV.

La figura 5 muestra parte del sistema de control de temperatura.

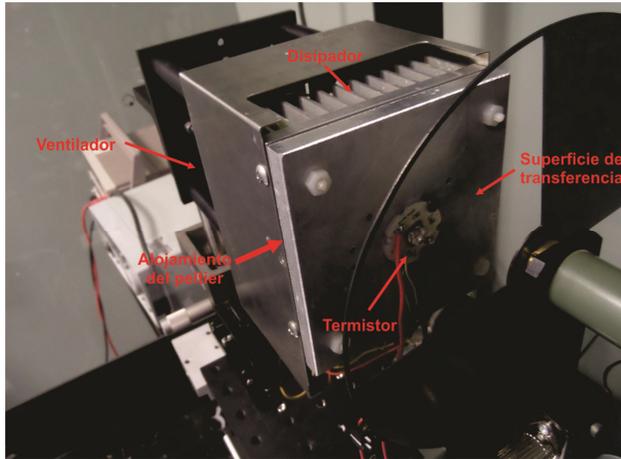


Figura 5. Sistema de control de temperatura de la fuente de radiación UV de estado sólido.

El tercer componente integra el programa de medición de parámetros como temperatura y consumo eléctrico de la fuente UV y el nivel de irradiancia registrado por el radiómetro piroeléctrico, además del programa de control que regula la corriente consumida por el peltier y activa el ventilador en relación a la temperatura alcanzada por la fuente UV.

Mediante dos programas de Labview, como el mostrado en la figura 6, se crea un lazo cerrado de control que mantiene durante el proceso de medición una temperatura aproximada de 25° C. Todos los parámetros de control y funcionamiento son registrados en una hoja de cálculo para su posterior análisis en la medición de irradiancia UV y su estimación de incertidumbre.

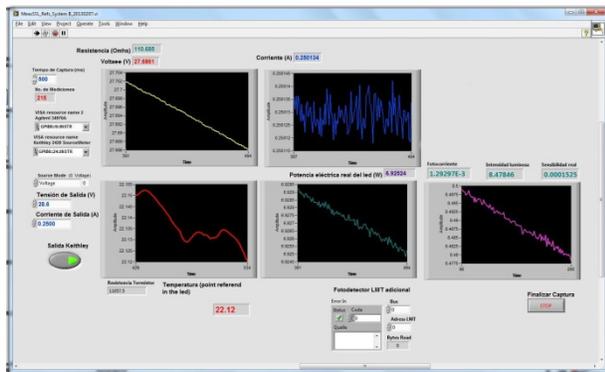


Figura 6. Sistema de registro de parámetros de operación del sistema.

### 3. RESULTADOS

Una vez ensamblado el sistema de medición se procedió con la caracterización de las fuentes de estado sólido. Se fijó la temperatura de referencia a 25° C y se modificó la intensidad de corriente constante de alimentación del LED UV hasta lograr el valor de irradiancia necesario como lo muestra la figura 7. Este proceso se repite en cada uno de los niveles de irradiancia a caracterizar hasta verificar que se logra la reproducibilidad de los valores.

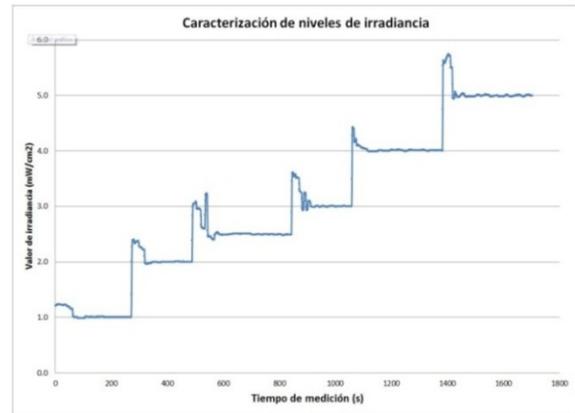


Figura 7. Gráfica que muestra los valores de irradiancia en que se caracterizaron las fuentes de radiación UV de estado sólido.

Para cubrir la escala de medición más utilizada en los servicios de calibración en irradiancia y dosis de radiación UV se caracterizaron los siguientes niveles de irradiancia 1.0, 2.0, 2.5, 3.0, 4.0 y 5.0 mW/cm<sup>2</sup> respectivamente. Una vez definidos los parámetros eléctricos de la fuente UV y su relación con el nivel de irradiancia, estos valores se establecen en el programa de control, que se muestra en la figura 7.

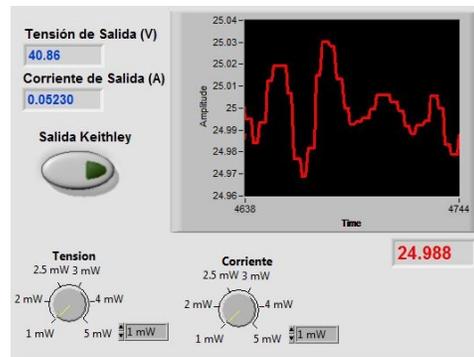


Figura 8. Programa que controla los parámetros de operación del LED UV para los niveles de irradiancia definidos.

La estabilidad de los valores de irradiancia con los que se realizan los servicios de calibración mediante comparación depende de mantener la intensidad de corriente continua de operación y la temperatura de referencia en el LED UV. Pequeños cambios en estos parámetros de funcionamiento aumentan la variabilidad en el valor de irradiancia previamente definido y seleccionado al realizar la medición.

Para el caso de la intensidad de corriente continua, se cuenta con una fuente con capacidad de mantener la corriente continua con una exactitud de 105µA. Sin embargo, a medida que aumenta la potencia eléctrica consumida por el LED UV, para alcanzar los niveles de irradiancia más altos, el sistema de control de temperatura implementado tiene más dificultades para alcanzar la temperatura de referencia, ocasionando variabilidad del nivel de irradiancia UV específicamente en esos niveles de irradiancia altos. Este fenómeno es inevitable y forma parte del principio de funcionamiento de los dispositivos de estado sólido.

Todos los parámetros de funcionamiento durante el proceso de calibración son registrados automáticamente en una hoja de cálculo, para ser empleados en la estimación de incertidumbre de medición.

#### 4. DISCUSIÓN

Una vez que se han caracterizado los LED UV comprobado la mejora en la estabilidad y reproducibilidad en la operación del sistema, se ha modificado el procedimiento de calibración por comparación de los medidores de UV de clientes, tanto en irradiancia como en dosis. La confirmación de que la estabilidad en los valores de irradiancia se mejoró, además de la facilidad con que se puede cambiar el valor de irradiancia de un valor a otro de forma muy simple por el uso del LED UV, motivó la adopción permanente del sistema.

El mayor cambio durante el proceso de calibración es que la estabilidad del sistema de medición se mejora en un orden de magnitud. Esta mejora en la estabilidad de la fuente UV utilizada se refuerza al revisar el comportamiento de las otras dos variables de funcionamiento importantes del LED UV.

Para el caso de la temperatura de funcionamiento del LED UV la máxima variabilidad registrada es de ±0.20 % del valor de referencia (25 °C) y por lo mismo su efecto es poco significativo en la incertidumbre resultante. Subsecuentemente el cambio máximo en la potencia eléctrica consumida por el LED UV está por debajo de ± 0.005 % del valor registrado en cada nivel de irradiancia caracterizado.

**Tabla 1.** Comparativo del presupuesto de incertidumbres típico en la calibración de un medidor de UV en irradiancia utilizando las fuentes de radiación UV de descarga y de estado sólido.

Factores de incertidumbre	Utilizando lámpara de descarga		Utilizando referencia UV	
	Contribución mW/cm <sup>2</sup>	Varianza relativa	Contribución mW/cm <sup>2</sup>	Varianza relativa
Repetibilidad de las lecturas del piroeléctrico	0.010821	<b>0.83</b>	0.001547	<b>2.66</b>
Resolución del piroeléctrico	0.000289	<b>0.00</b>	0.000289	<b>0.09</b>
Calibración del piroeléctrico	0.002125	<b>0.03</b>	0.002125	<b>5.02</b>
Calibración multiplexor	0.000250	<b>0.0004</b>	0.000250	<b>0.07</b>
Calibración Fuente DC			0.002500	<b>6.94</b>
Estabilidad en temperatura			0.002500	<b>6.94</b>
Calibración Filtro Interferencial	0.000014	<b>0.0000013</b>		
Estabilidad de fuente de radiación	0.075689	<b>40.77</b>	0.003247	<b>11.71</b>
Repetibilidad de las lecturas del medidor UV	0.090506	<b>58.30</b>	0.007186	<b>57.33</b>
Resolución del medidor UV	0.002887	<b>0.06</b>	0.002887	<b>9.25</b>
Incertidumbre estándar combinada	0.1185		0.00949	
<b>Incertidumbre expandida</b>	<b>0.31767</b>		<b>0.0254341</b>	
<b>Incertidumbre porcentual</b>	<b>3.15</b>		<b>1.02</b>	

De esta forma, una vez realizada la estimación de incertidumbre, por ejemplo para los servicios de calibración de irradiancia UV a tres diferentes valores de irradiancia, es posible reducir los valores de incertidumbre por debajo del 1.5% como se muestra en la Tabla 1.

De esta manera la fuente de incertidumbre más significativa para este nuevo sistema de medición es la repetibilidad en las lecturas del medidor UV, aportando alrededor del 55% de contribución a la incertidumbre de medición, seguida por la estabilidad que ahora contribuye con un 12 %. Otra aportación importante es la resolución del medidor UV con típicamente 9 %. Por lo tanto es fácil comprobar que con los cambios realizados en el banco radiométrico, la mayor contribución en la incertidumbre de medición en irradiancia UV proviene de las características y funcionamiento del medidor UV que se encuentra en proceso de calibración.

## 5. CONCLUSIONES

Se han presentado los resultados obtenidos en la aplicación de fuentes UV de estado sólido en los servicios de calibración a 365 nm ofrecidos en el laboratorio de Dosimetría Óptica del CENAM. Se espera que una vez que se encuentren disponibles en el mercado fuentes de radiación UV de estado sólido a otras longitudes de onda, como 313 nm y 254 nm, estos resultados se extiendan para mejorar las capacidades del Patrón Nacional de Dosis de Radiación UV para un intervalo de trabajo más amplio, mejorando el desempeño de este sistema de medición en beneficio de los sectores que son usuarios directos e indirectos de este patrón.

El uso de fuentes de estado sólido arroja una mejora significativa en la estabilidad del flujo radiante a 365 nm, además de la facilidad para controlar los parámetros de consumo eléctrico de la fuente UV para contar con diferentes intensidades para el proceso de calibración.

Las mejoras actuales hacen posible un mejor control en la fuente de radiación UV, reduciendo la variabilidad en los valores de irradiancia UV lo cual facilita una reducción de la incertidumbre de medición en valores por debajo del 2.1% ( $k=2$ ) para los servicios de calibración actualmente ofrecidos.

Finalmente, el proceso de calibración de medidores de UV, tanto en irradiancia como en dosis, se ha simplificado con el uso de LED UV.

Otra ventaja es que no se requiere del filtro interferencial calibrado de manera anual, como en el sistema que se venía manejando. Con todas estas ventajas, esta nueva versión del SBR es más estable y flexible para cubrir las necesidades de la industria y como una excelente base para el Patrón Nacional de Dosis de Radiación UV en la longitud de onda de 365 nm.

Con esta modificación al sistema se puede ofrecer el servicio de calibración en la longitud de onda de 365 nm en más de un punto de la escala con valores entre 1.0 y 5.0 mW/cm<sup>2</sup>, con lo que el certificado de calibración puede proporcionar más información acerca del funcionamiento y desempeño del instrumento de medición.

## REFERENCIAS

- [1] Gobierno Federal Mexicano, “Acuerdo mediante el cual se da a conocer al público en general la autorización del Patrón Nacional de Dosis de Radiación Ultravioleta, así como la cédula que describe sus características de magnitud, unidad, definición, alcance e incertidumbre”, Diario Oficial de la Federación, 2007-11-22, Ciudad de México, México, (2007).
- [2] N. Vidal-Medina, C. H. Matamoros-García. “Simulación de la incertidumbre de medición en la calibración de medidores de irradiancia UV mediante el método Monte Carlo”, Memorias de la XXII Reunión Anual de Óptica, Academia Mexicana de Óptica, Acapulco, México, (2009).
- [3] N. Vidal-Medina, E. Rosas, “Uncertainty component estimation for combined spatial non-uniformity of detector responsivity and 254 nm radiant field”, Memorias de la XXII Reunión Anual de Óptica, Academia Mexicana de Óptica, Acapulco, México, (2009).
- [4] International Commission of Illumination, “International Lighting Vocabulary”, CIE Publication No. 17.4, Paris, France, (1987).
- [5] BIPM, IEC, IFCC, ISO, OIML, IUPAC, IUPAP, *Guide pour l'Expression de l'Incertitude de Mesure*, ISO-BIPM, Génova, Suiza, (1995).

# GESTIÓN DE CALIDAD EN EL LABORATORIO COSTARRICENSE DE METROLOGÍA COMO SOPORTE A LAS CAPACIDADES DE MEDICIÓN NACIONALES

Jessica María Chavarría Sánchez  
Laboratorio Costarricense de Metrología (LACOMET)  
Ciudad de la Investigación Universidad de Costa Rica, San José, Costa Rica  
(506) 2224 3502 [jchavarría@lacomet.go.cr](mailto:jchavarría@lacomet.go.cr)

**Resumen:** La implementación del modelo de gestión por procesos, ha sido clave para instituciones que desean elevar la calidad de sus productos y servicios en la actualidad. Para el Laboratorio Costarricense de Metrología, la implementación y mejora de un sistema de gestión de calidad ha sido una prioridad como parte del cumplimiento de los requisitos establecidos en el CIPM-MRA y en soporte de las capacidades de medición y calibración internas. El establecimiento de un modelo de gestión por procesos, ha permitido la optimización y simplificación de actividades tanto a nivel administrativo como técnico y ha proveído una base documentada con evidencias objetivas para el análisis del desempeño de los procesos y la toma de decisiones efectiva.

## 1. INTRODUCCIÓN

El Laboratorio Costarricense de Metrología (LACOMET) es el laboratorio nacional de referencia en metrología de Costa Rica. Creado mediante la ley N° 8279 del Sistema Nacional para la Calidad, el LACOMET tiene asignadas las funciones de difundir y fundamentar la metrología nacional y promover el establecimiento de una estructura metrológica nacional; actuar como organismo técnico y coordinador con otros organismos científicos y técnicos, públicos y privados, nacionales e internacionales, en el campo de la metrología; custodiar los patrones nacionales y garantizar su referencia periódica a patrones de rango superior; promover el uso, la calibración, la verificación y el ajuste de los instrumentos de medición, así como la trazabilidad a patrones del Sistema Internacional de Unidades, y garantizar la trazabilidad de los instrumentos de medida; y participar en instancias internacionales de metrología, en particular la Oficina Internacional de Pesas y Medidas (BIPM) y la Organización Internacional de Metrología Legal [1], entre otras.

Como parte del soporte a las actividades operativas de calibración, ensayo, verificación metrológica, el LACOMET ha implementado un sistema de gestión de calidad que respalden la confiabilidad de los servicios que se ofrecen a la población en general y en cumplimiento de la legislación aplicable para las entidades gubernamentales, mediante la aplicación de la ley general de control interno. El alcance de este sistema de gestión de calidad, ha sido basado

en los requisitos de la norma INTE-ISO/IEC 17025:2005 Requisitos para la competencia de laboratorios de calibración y ensayo [2].

Desde el año 2004, con la firma del Acuerdo de Reconocimiento Mutuo (CIPM-MRA) con la Conferencia General de Pesas y Medidas (CIPM), Costa Rica entró a ser Estado Asociado de la Convención del Metro. Paralelamente se inició la implementación de un sistema de calidad, que sirvió de respaldo para los servicios que se soportan en las capacidades de medición y calibración de los laboratorios de masa, temperatura y volumen, reconocidas y aprobadas tanto por el Sistema Interamericano de Metrología, como publicados en la base de datos del Buró Internacional de Pesas y Medidas (BIPM) [3]; y de respaldo a la gestión institucional administrativa y técnica, aún en las magnitudes que no han sido reconocidas por el BIPM, pero que se encuentran en proceso, i.e. dimensional, humedad relativa, presión, química. Este sistema de gestión de calidad, se planteó desde sus inicios en concordancia con la estructura organizacional del LACOMET y su alcance cubrió a los departamentos, unidades funcionales, la documentación y los recursos; no así a los laboratorios designados como referencia en Costa Rica como el ICE, RECOPE y LANAMME, cuya independencia administrativa del LACOMET, permite que manejen su propia gestión apegados a una serie de lineamientos establecidos nacionalmente.

A nivel internacional, las directrices emanadas desde el BIPM hacia los laboratorios nacionales de metrología, se encuentran establecidas en los compromisos adquiridos y documentados en el CIPM-MRA, en el que se establece que los laboratorios deben participar exitosamente en las comparaciones clave o suplementarias del BIPM, declarar sus capacidades de medición y calibración (CMCs) e implementar un sistema de gestión de calidad que soporte dichas CMCs basados en los requisitos de la norma ISO 17025 o la Guía ISO 34, según corresponda.

En este marco, el sistema de gestión de calidad de LACOMET basado en los requisitos ISO 17025, se implementó y mantuvo durante 8 años, y sirvió de soporte para las CMCs declaradas en las magnitudes de masa, temperatura y volumen. Este sistema de calidad, se estableció con una organización funcional. En temas de gestión de calidad, la organización funcional es aquella que tiene una estructura organizacional tipo jerárquica, su recurso principal es el capital, la proyección de los recursos humanos se hace a través de los mandos directivos, las directrices se generan verticalmente, y los controles ejercidos, generalmente son externos.

El enfoque de procesos busca optimizar los recursos con miras que sean empleados responsablemente en las etapas en donde han sido requeridos. Consiste además en establecer métricas para monitorear el seguimiento y desempeño de los procesos, por ejemplo, índices de implementación de acciones correctivas y preventivas, cantidad de documentos simplificados, cantidad de procedimientos implementados, criterios de aceptación rechazo para los resultados de una calibración, número de quejas del cliente resueltas de manera satisfactoria, entre otros para tomar las decisiones basados en hechos y evidencias objetivas.

Este enfoque, ubica a los clientes como un elemento determinante de entrada a los procesos de la organización. El seguimiento de la satisfacción de los clientes requiere la evaluación de la información relativa a su percepción de hasta qué punto se han cumplido sus necesidades y expectativas [4]. En LACOMET, dentro del sistema de calidad se enmarcan actividades como el análisis de las encuestas de percepción, expectativas y satisfacción por parte de los clientes, para monitorear la calidad de los servicios que se están entregando, pero además se ha contado con

cooperación externa por medio de alianzas estratégicas con universidades, cámaras de empresarios y el Ministerio de Economía Industria y Comercio, que han facilitado la detección de necesidades de nuevos servicios. Se cuenta además con un plan estratégico que ha permitido trazar línea en cuanto al desarrollo de nuevos servicios y ampliación de alcances de medición de los ya existentes, así como la coordinación de actividades de mejoramiento de la competencia técnica de la red de laboratorios secundarios, en las magnitudes que sean clave para la industria y el comercio nacional.

Con miras a optimizar el rendimiento de las actividades desempeñadas en el LACOMET, de manera que se logre el cumplimiento de los requisitos normativos que le aplican, y además que se cubra la gestión institucional operativa y estratégica, se decidió realizar una migración del sistema de gestión de calidad, basado en el enfoque funcional, a un sistema de calidad basado en el enfoque por procesos que soporte las capacidades de medición y calibración nacionales a través de las mediciones realizadas en LACOMET. Con esto, se logra incluir todas las actividades adicionales a la entrega de servicios de calibración y ensayo, ya que a nivel de gestión, las actividades de capacitación, ensayos de aptitud y comparaciones y asesorías técnicas, se pudieron identificar como procesos y homologarse dentro de la gestión administrativa y técnica del LACOMET, a pesar de que en el caso de los ensayos de aptitud, la norma de referencia es la ISO 17043 [5] y para las capacitaciones y asesorías técnicas propiamente dichas, no se encuentra por el momento una norma de referencia que evalúe requisitos técnicos de las mismas.

El objetivo del presente trabajo es describir el planteamiento realizado a lo interno del LACOMET con miras a integrar el sistema de gestión de calidad basado en enfoque por procesos, que cumpla con las normas de referencia ISO 17025 e ISO 17043, (para calibraciones y ensayos; y ensayos de aptitud en los departamentos de metrología física y química) e ISO 17020 (para servicios de inspección en metrología legal) y la legislación Ley General de Control Interno, que permita el seguimiento y control de las actividades críticas dentro de los procesos identificados y con esto la detección temprana de acciones preventivas y opciones de mejora, que permitan a la institución entregar servicios de calidad de acuerdo a la demanda del mercado nacional e internacional.

## 2. METODOLOGÍA PARA EL DISEÑO DEL MODELO DE GESTIÓN POR PROCESOS

### a. Identificación de opciones de mejora del modelo de gestión.

Dentro del sistema de gestión de calidad del LACOMET, las auditorías tanto internas como externas son una herramienta de evaluación y control que se emplean como parte del cumplimiento de requisitos y el seguimiento a la implementación adecuada de los procedimientos.

Los temas de las no conformidades más importantes detectadas en los últimos años fueron:

- Control de documentos
- Documentación con alto grado de complejidad
- Mecanismos de seguimiento y control de implementación de acciones correctivas
- Documentación y seguimiento de acciones preventivas y mejora
- Estructura organizacional no definida claramente, ni responsabilidades

Estas debilidades detectadas en estos procesos de evaluación, hicieron a la Alta Dirección y la Gerencia de Calidad del LACOMET tomar la decisión de replantear el ordenamiento del sistema de calidad, de acuerdo a un enfoque de procesos, que permitiera establecer específicamente las actividades necesarias para la realización de las tareas y el control de la efectividad y eficacia de las mismas.

### b. Planteamiento del nuevo esquema por procesos.

El planteamiento del nuevo esquema se realizó con la coordinación de la Gerencia de Calidad del LACOMET y un equipo de apoyo de los departamentos técnicos y administrativos, y consistió inicialmente en el establecimiento de un mapa de procesos, clasificados en procesos estratégicos, claves y de apoyo. Este planteamiento inicial fue aprobado por la Alta Dirección, durante la Revisión por la Dirección. Con esto, se documentaron los Procesos, y se incluyó como parte del Manual de Calidad.

### c. Diseño de fichas de proceso.

Una vez aprobado el mapa (Ver Figura 1), se procedió a preparar una ficha de proceso, tomando como base algunos modelos expuestos en diferentes esquemas de certificación ISO 9001 y se ajustó a las necesidades del LACOMET. La ficha de procesos es un documento que describe la

información general del proceso y es la base para el establecimiento de responsabilidades, actividades, indicadores de seguimiento y documentación asociados al proceso específico. Un ejemplo de ficha de proceso se puede apreciar en la Figura 2.

### d. Establecimiento de indicadores.

El paso siguiente, fue el establecimiento de los indicadores de proceso, mediante los cuales, durante el seguimiento y control del proceso, los responsables pueden monitorear el desempeño del mismo. Para el establecimiento de los indicadores se tomó como base las variables críticas descritas en los objetivos de cada proceso. Como este modelo está iniciando, se acordó establecer indicadores mínimos que en los procesos posteriores de seguimiento podrían ser reevaluados y replanteados de acuerdo al cumplimiento de las metas asociadas.

### e. Actualización de la documentación.

La documentación se ha ido generando a través de las acciones descritas en cada proceso. Algunos documentos ya existentes se modificaron para que sean conformes con la nueva estructura y otros deben escribirse para cubrir todo el alcance de la gestión por procesos.

### f. Automatización de la información.

Para los procesos de seguimiento y mejora, se adquirió una herramienta automatizada (Software para la administración del Sistema de Calidad, SoGC), que posee un gestor de documentos, en el que se registran los procesos de emisión, revisión y aprobación de documentos y puesta en vigor, control de copias vigentes y obsoletas, actualización de versiones; una aplicación es para comunicación interna, funciona como una especie de correo electrónico, que se ha configurado de acuerdo a los departamentos y en donde se respalda comunicados oficiales, resultados de reuniones, seguimiento de trabajos, información sobre no conformidades y acciones, servicios, entre otros, de manera sistematizada y con accesos personalizados dependiendo de cada usuario.

También tiene aplicaciones para la documentación de no conformidades, seguimiento de acciones por unidad operativa o laboratorio, el control objetivos de calidad y estratégicos y sus indicadores, incluyendo los resultados de las mediciones en un "Dashboard", retroalimentación de clientes, seguimiento y documentación de la capacitación del personal, entre otros.

**3. RESULTADOS**

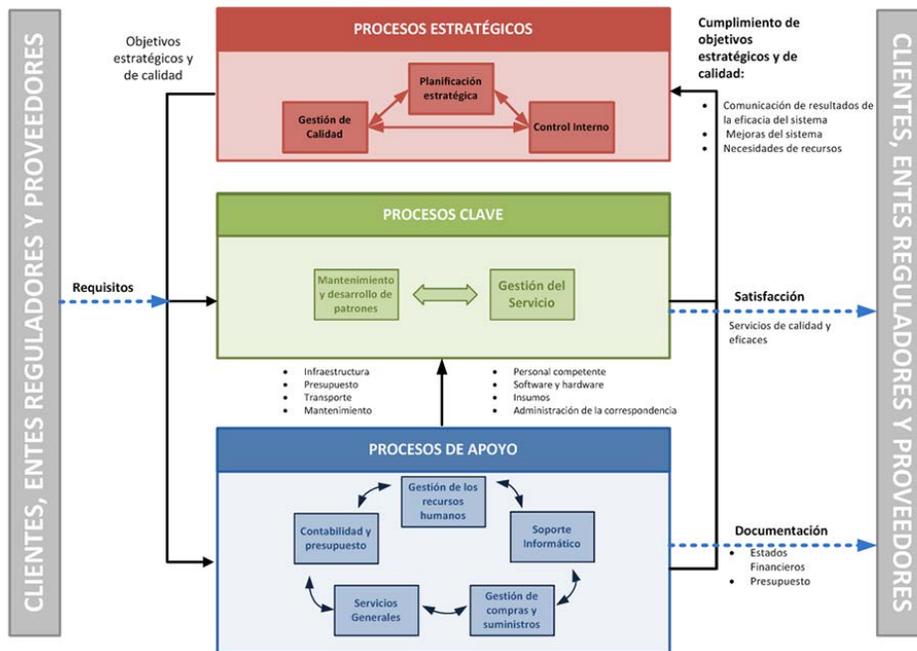
**3.1. Propuesta de mapa de procesos.**

La propuesta de mapa de procesos aprobada se detalla en la Tabla 1 y en la Figura 1.

**3.2. Fichas, objetivos e indicadores de proceso.**

Se estableció para cada proceso una ficha, que consolida el objetivo del mismo, se designa una

figura responsable del mismo, se indican el diagrama SIPOC y la documentación asociada. Así para el ejemplo del proceso de gestión de calidad, el SIPOC se puede ver en la Figura 2. Algunos ejemplos de indicadores y metas establecidos para la gestión de calidad y gestión del servicio con su cumplimiento al primer semestre 2014, se indican en la Tabla 2.



**Fig. 1. Mapa de procesos LACOMET.**

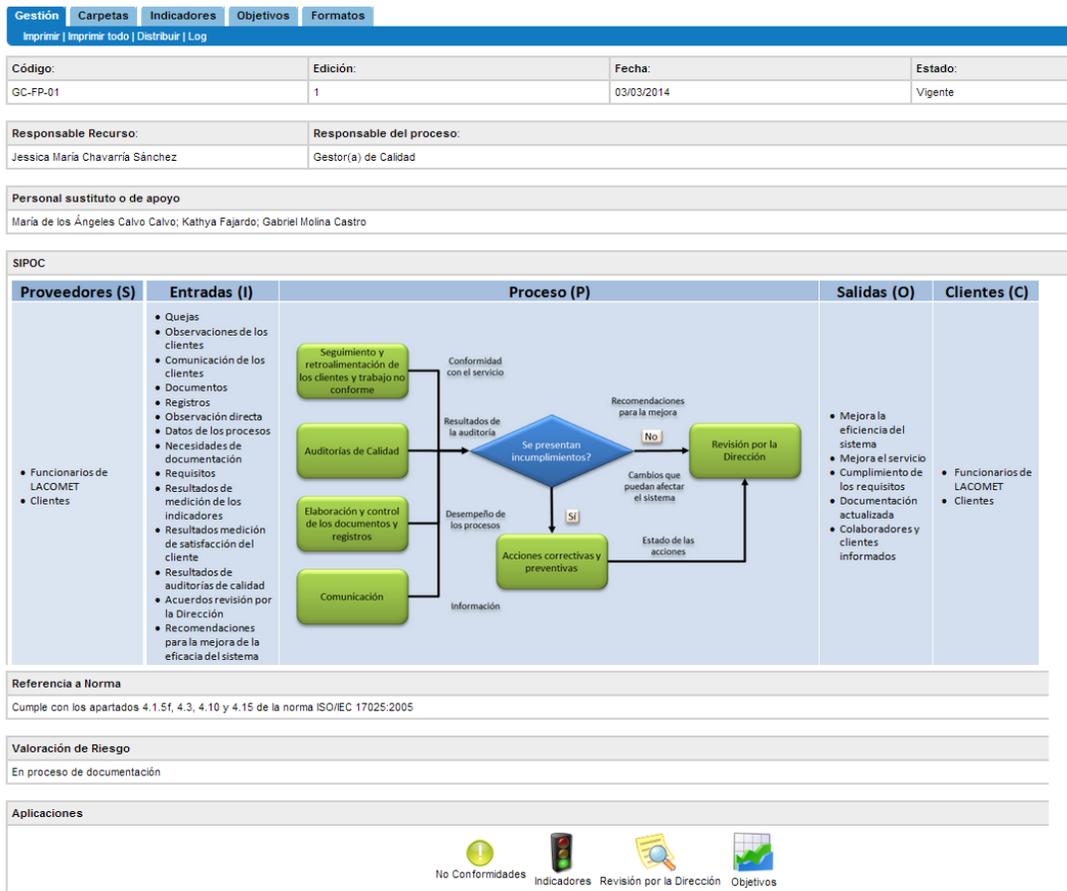


Fig. 2. Ficha de Proceso para Gestión de Calidad.

Estratégicos	Clave	De apoyo
Planificación estratégica	Mantenimiento y desarrollo de patrones	Soporte informático
Gestión de Calidad		Recursos humanos
Control Interno		Contabilidad y presupuesto
	Gestión del Servicio	Gestión de Compras
		Servicios generales

Tabla 1. Procesos LACOMET.

3.3 Estructura documental.

La estructura documental se modificó siguiendo las actividades descritas en el diagrama SIPOC, siempre siguiendo el ordenamiento sugerido en la norma ISO 10013. De esta forma como ejemplo, la

disminución de documentos del proceso de gestión de calidad se indica en la Figura 3.

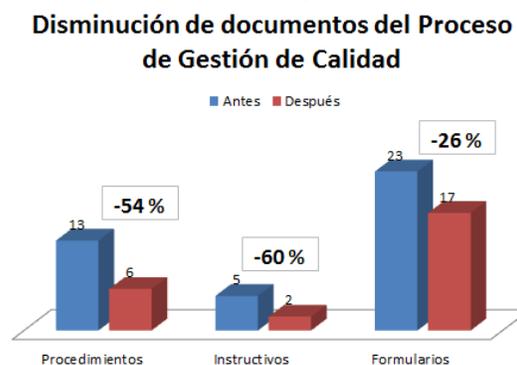


Fig. 3. Gráfico de disminución de la documentación ejemplo del Proceso de Gestión de Calidad.

3.4 Implementación y comunicación en la organización y mejora continua

Dentro de la organización, se estableció un plan de implementación gradual, que permita a los

colaboradores ir conociendo paulatinamente los cambios que se han estado generando. Esta actividad se ejecuta de manera paralela con la actualización de documentos y registros, de manera que no se comprometa la integridad del sistema de calidad. Por otra parte, la componente de mejora continua, tiene su base en el seguimiento de los resultados obtenidos en las mediciones de los indicadores de cada proceso.

**4. DISCUSIÓN**

La transición al enfoque de procesos ha sido ventajosa dado que se ha podido detallar con exactitud cuales actividades son las que componen cada uno de ellos, facilitando de esta forma la documentación y el entendimiento por parte de todos los involucrados en las tareas claves y de apoyo a los laboratorios, al contar con herramientas de seguimiento y visualización de los contenidos y etapas de los procesos.

importancia a los resultados que se generen de ellos, dado que son complemento de la prestación del servicio y el desarrollo de patrones, en cumplimiento de las funciones otorgadas por ley a LACOMET y como institución pública sometida a otros procesos de evaluación por parte de entidades de gestión gubernamental y asuntos financieros. Por otro lado, se consideraron como procesos clave el mantenimiento y desarrollo de patrones, el cual comprende, actividades atinentes a la gestión y mejora de la competencia técnica del personal, la adecuación de instalaciones para desarrollo de nuevas metodologías, la definición de nuevos procedimientos de aseguramiento de la calidad de los resultados y validación de métodos así como la gestión de proyectos de investigación, el cual es imprescindible para la prestación de servicios. Se incluyó como clave debido a que sus salidas, i.e. patrones calibrados, métodos validados, personal competente, aceptación de resultados, y métodos validados, entre otras, son requisitos que deben solventarse para que el proceso de gestión del servicio, pueda brindarse eficientemente y de acuerdo con los requisitos del cliente y del sistema. Estas actividades han sido incluidas conscientes de que la gestión debe ser integral, y que para la homologación de las mismas, se debe partir al menos del monitoreo como se realiza para la prestación de servicios, de manera que se puedan tomar acciones cuando sea necesario, y promover la eficiencia y eficacia de los demás procesos.

El éxito de la propuesta ha implicado un cambio en la cultura de la organización, ya que se pasó de un sistema en el que las métricas no estaban establecidas, a un sistema que se rige por los resultados obtenidos en dichas métricas, mediante el uso de la herramienta de software para el sistema de calidad. En la Tabla 2, se mostró el resultado de la medición de algunos de estos indicadores en la actualidad. Se puede ver como se ha cumplido la propuesta de documentación de acciones correctivas en la meta, anteriormente la implementación de acciones en tiempo, no superaba el 30 %, de las documentadas actualmente un 50 % han cumplido, mostrándose una mejora, asimismo se muestran mejoras en el tiempo de atención a las quejas de clientes, y el tiempo de trámite de documentos dentro del sistema de calidad, esto obedece a las facilidades en cuanto al seguimiento presentadas con la implementación de la herramienta. Existen indicadores en los que sus metas no se están cumpliendo actualmente como la satisfacción del cliente y el porcentaje de servicios dados de acuerdo al tiempo, que están siendo atendidos con acciones para su mejora,

Indicador	Meta	Cumplimiento
<b>Gestión de Calidad</b>		
Porcentaje de acciones correctivas y preventivas que implementaron su plan de acción en la fecha prometida	50 %	50 %
<b>Gestión de servicios</b>		
Porcentaje de solicitudes que incumplieron el plazo acordado con el cliente	15 %	20 %
Calificación promedio de las evaluaciones de satisfacción de clientes	80 %	72 %
Tiempo promedio de atención a queja de clientes	10 días	6 días
Trámite de emisión de documentos	10 días	5 días

**Tabla 2.** *Indicadores para Gestión de Calidad y Gestión de Servicio.*

La identificación de los procesos fue clave para poder derivar la estructura que permitiera medir el mejoramiento y la priorización, por ejemplo se consideraron como procesos estratégicos la gestión de calidad y el control interno, para darle mayor

como por ejemplo, desarrollo de herramientas para programación de servicios, y fortalecimiento de la competencia técnica del personal. Además, la Figura 3. Es un ejemplo sobre la disminución de documentos en el proceso de Gestión de Calidad que muestra la simplificación ha sido efectiva de la cantidad de documentos.

El esquema propuesto también permitió una mejora de los procesos de comunicación institucionales en concordancia con el apartado 4.1.6 de la norma ISO 17025:2005, los cuales han sido revisados y actualizados. Anteriormente no se contaba con un canal sistemático para respaldo de la información, actualmente se ha logrado sistematizar y actualizar la información en un procedimiento documentado y en la aplicación de Comunicación Interna.

La planificación de los se realizó considerando la realidad de todos los laboratorios que brindan servicios, esto ha permitido cumplir los requisitos del apartado 4.2.7 de la norma ISO 17025:2005, la alta dirección revisa así los resultados sobre planes de trabajo a través de revisiones por la dirección, los resultados de auditorías, las sugerencias de los clientes, y la identificación sobre la marcha de acciones y mejoras cuando se planifican e implementan los cambios propuestos.

## 5. CONCLUSIONES

La transición de un sistema de calidad con enfoque funcional hacia un modelo de gestión por procesos ha sido clave en la simplificación y optimización de las actividades administrativas y técnicas que se ejecutan en LACOMET, evidenciándose en la disminución de tiempos de trámite de documentación y cantidad de documentos que estaban establecidos en cada proceso.

El sistema está en una etapa de implementación y actualización, un 80 % de los procesos ya cuentan con documentos actualizados y con la mejora en los trámites del proceso de control de documentos, se espera contar con un 100 % al finalizar este 2014. El cumplimiento de los objetivos de calidad ligados a la competencia técnica del personal y al mantenimiento del sistema para soportar las CMCs de nuestros laboratorios, se ha logrado con la implementación esta propuesta de enfoque por procesos.

## REFERENCIAS

- [1] Ministerio de Economía, Industria y Comercio. "Ley 8279. Sistema Nacional para la Calidad".

La Gaceta N° 96. Publicada el 21 de mayo de 2002.

- [2] International Organization for Standardization. "ISO 17025:2005. *Requisitos generales para la competencia de laboratorios de ensayo y calibración*". Suiza: International Organization for Standardization, 2005.
- [3] International Committee for Weights and Measures. "Mutual Recognition Arrangement CIPM-MRA". Francia, 2003.
- [4] International Organization for Standardization. "ISO 9001:2008. *Sistemas de gestión para la Calidad – requisitos*". Suiza: International Organization for Standardization, 2008.
- [5] International Organization for Standardization. "ISO 17043:2010. *Evaluación de la conformidad – Requisitos generales para los ensayos de aptitud*". Suiza: International Organization for Standardization, 2010.

## CONOCIMIENTOS Y HABILIDADES EN METROLOGÍA DEL AUDITOR INTERNO ISO/IEC 17025

María del Rosario Rodríguez Báez y Carlos Antonio Rivera Orozco  
Bufete de ingenieros industriales, S.C.  
Francisco Pimentel 4104 B Col. Las Granjas. Chihuahua Chih., C.P. 31100  
614 - 419 3700; [info@bii.com.mx](mailto:info@bii.com.mx)

**Resumen:** ISO/IEC 17025 requiere que se efectúen auditorías internas en los laboratorios de ensayos y calibración por personal formado y calificado; ISO 19011 considera los conocimientos y habilidades y logro de la competencia como determinantes en la competencia de auditores de sistemas de gestión. El siguiente trabajo desarrolla un ejemplo ilustrativo de conocimientos y habilidades metrológicas basado en la cláusula 7.2.3.3 y anexo A de ISO 19011. El ejemplo se propone para integrar en el proceso de formación y calificación del auditor interno los conocimientos y habilidades en Metrología requeridos en ISO/IEC 17025 y sustentados por ISO 10012.

### 1. INTRODUCCIÓN

El presente trabajo busca conciliar un ejemplo ilustrativo de los conocimientos y habilidades del auditor interno en la gestión metrológica de los ensayos y calibraciones de laboratorios acreditados en la norma ISO/IEC 17025 tomando la orientación de la norma ISO 19011 sobre la competencia y evaluación de un auditor y usando ISO 10012 como parte de la temática en metrología.

En México, la Entidad Mexicana de Acreditación (EMA), organismo que acredita la competencia de los laboratorios, cuenta con un procedimiento [4] que describe los requisitos de calificación para el personal evaluador (auditores externos a los laboratorios); dicho documento sigue los lineamientos de la Cooperación Internacional de Acreditación de Laboratorios (ILAC) para las Calificaciones y Competencia de los Evaluadores y Expertos Técnicos [5]. En cuanto a los requisitos correspondientes para los auditores internos de los laboratorios acreditados, se encuentra que el organismo de acreditación cita que el laboratorio establece en su propio sistema de gestión los requisitos de formación y calificación del personal auditor [6].

Como el organismo de acreditación en México da la libertad al laboratorio para definir la formación y calificación del personal auditor interno, entonces es el laboratorio quien debe iniciar la tarea de encontrar cuáles son los requisitos de los conocimientos y habilidades del auditor interno acordes al sistema de trabajo que desempeña.

Cabe mencionar que la experiencia de los autores durante catorce años de aplicación de la norma ISO/IEC 17025 les ha permitido observar laboratorios acreditados y en trámite de acreditación donde el proceso de formación y calificación del personal auditor interno excluye el aspecto del conocimiento y habilidades en metrología, aspecto fundamental en los requisitos técnicos de la norma ISO/IEC 17025.

Tal necesidad de formación y calificación en metrología del auditor interno se justifica cuando se analiza la norma ISO/IEC 17025 y se advierte su enfoque metrológico dado desde la cláusula 2 Referencias normativas que resalta como indispensable para la aplicación de la norma, entre otras referencias, al Vocabulario Internacional de Metrología (VIM) [7]. De igual forma se advierte el enfoque metrológico cuando en la cláusula 3 Términos y definiciones se menciona que aplican los términos y definiciones relevantes dados, entre otros, en el Vocabulario Internacional de Metrología (VIM).

El escenario expuesto llevó a los autores a plantear las siguientes preguntas: ¿Por qué se ha encontrado que algunos laboratorios desconocen a la metrología como parte fundamental de la norma ISO/IEC 17025?; ¿Cómo rescatar el enfoque metrológico en la misma norma ISO/IEC 17025?; ¿Cuáles fuentes de información de la propia norma ISO/IEC 17025 apoyarían para ubicar a la metrología como tema indispensable?; ¿Qué directrices pueden usar los laboratorios para definir el marco de formación y calificación de los auditores internos?

Las respuestas encontradas a los cuestionamientos mencionados condujeron a entender a la norma ISO/IEC 17025 como la exposición de requisitos para que un laboratorio trabaje con un sistema de gestión conformado por tres subsistemas: de la calidad, administrativo y técnico. Además se entendió que el personal auditor interno tendrá que ser formado en los tres subsistemas y que dentro del subsistema técnico será necesario cubrir el enfoque metrológico. Por otro lado, se encontró que la norma ISO 19011 se cita en la bibliografía como una norma relacionada con el tema de auditorías internas y la norma ISO 10012 con el tema de las mediciones que realiza el laboratorio.

Es importante aclarar que en el resto de las citas bibliográficas de la norma ISO/IEC 17025 se encontraron otros temas ligados con la metrología y con los auditores internos, temas que se usaron en este trabajo para robustecer la propuesta de los conocimientos y habilidades del auditor interno.

## **2. DESARROLLO DEL EJEMPLO ILUSTRATIVO DE LOS CONOCIMIENTOS Y HABILIDADES EN METROLOGÍA DEL AUDITOR INTERNO ISO/IEC 17025**

El primer paso que se tomó por los autores fue usar la misma norma ISO/IEC 17025 y comprender su alcance y los enlaces que establece directa o indirectamente con otras fuentes de información para temas particulares en sus requisitos. Por ejemplo, y para el despliegue de este trabajo, la atención se centró en la temática relacionada con el requisito particular de auditorías internas y en la temática de la metrología relacionada con los requisitos técnicos.

La literatura citada en la norma ISO/IEC 17025 se usó como marco contextual de la propuesta del ejemplo de conocimientos y habilidades del auditor interno ISO/IEC 17025. Este marco contextual permitió desdoblar a la norma ISO/IEC 17025 en sus componentes y ubicar las disciplinas particulares entrelazadas a los requisitos de la norma, requisitos para la competencia de los laboratorios de ensayos y calibraciones. De esas disciplinas resaltaron la gestión de la calidad, la metrología y la evaluación de la conformidad.

Las normas ISO 19011 e ISO 10012 se seleccionaron particularmente para ubicar los elementos útiles al desarrollo del ejemplo. Se seleccionaron tales normas porque el desarrollo del

ejemplo comprendió dos características: (1) una metodología para la determinación de los conocimientos y habilidades del auditor interno y (2) una definición de los conocimientos y habilidades en metrología del auditor interno. Del análisis de las normas se encontró lo siguiente:

- El capítulo 7 de la norma ISO 19011 expone las consideraciones para determinar la competencia de los auditores de sistemas de gestión donde se incluyen el comportamiento personal, los conocimientos y habilidades y el logro de la competencia. La directriz en la cláusula 7.2.3.1 es que se debería esperar que todos los auditores tuvieran conocimientos y habilidades específicos en alguna disciplina y algún sector. La cláusula 7.2.3 y particularmente 7.2.3.3 y el Anexo A fueron adecuados para estructurar los lineamientos de formación y calificación del auditor interno.

- La Introducción de la norma ISO 10012 indica que los métodos usados para el sistema de gestión de las mediciones “van desde la verificación del equipo básico hasta la aplicación de técnicas estadísticas en el control del proceso de medición”; así mismo aclara que los procesos de medición tratados aplican a las mediciones físicas (en trabajos anteriores se ha analizado la forma de relacionar las normas ISO 17025 e ISO 10012 y la forma de incluir las mediciones no físicas en los procesos de medición citados en ISO 10012 [8]). Otra aclaración importante que indica la Introducción es que puede hacerse referencia a la norma ISO 10012, entre otros, al evaluar y auditar sistemas de gestión de las mediciones.

### **2.1 Criterios para construir el ejemplo**

2.1.1 El ejemplo se construyó incluyendo los puntos dados en la cláusula 7.2.3.3 de ISO 19011; los puntos se enfocaron a la disciplina de la metrología y al sector de los laboratorios de ensayos y calibraciones.

2.2.2 La estructura del ejemplo se basó en el anexo A citado en 7.2.3.3 que presenta ejemplos del conocimiento y habilidades de los auditores por disciplinas específicas y se complementó con 4.2.3 de la norma ISO 10015 *Directrices de formación* [9].

2.2.3 Las siguientes condiciones se decidieron para construir el ejemplo de conocimientos y habilidades del auditor interno: (1) la auditoría interna es dirigida al sistema de gestión de laboratorios de ensayo y calibración acreditados en la norma ISO/IEC 17025;

(2) el conocimiento y habilidades del auditor interno se puntualizaron con un enfoque particular a los procesos de medición y control de equipo (o gestión metrológica ISO 10012) de las actividades de ensayo y calibración de los laboratorios (o al sistema de gestión técnico, requisitos de la cláusula 5 de la norma ISO/IEC 17025); (3) las referencias normativas y bibliográficas en ISO/IEC 17025 del vocabulario internacional de metrología, sistema de gestión de las mediciones, exactitud de los métodos y resultados de medición, materiales de referencia y materiales de referencia certificados, ensayos de aptitud y de la incertidumbre de las mediciones fueron las fuentes para definir la lista de requisitos propuestos de los conocimientos y habilidades del auditor interno; (4) la referencia bibliográfica ISO 19011 fue la fuente de información para diseñar la estructura del ejemplo ilustrativo; (5) las referencias no citadas en la norma ISO/IEC 17025 fueron detectadas al seguir las directrices del numeral 7.2.3.3 de la norma ISO 19011 y se usaron como fuentes para complementar la condición del inciso 3; (6) las particularidades en el conocimiento y habilidades del auditor interno sobre los métodos del ensayo y calibración en cuestión fueron excluidas del ejemplo propuesto.

### **3. EJEMPLO ILUSTRATIVO DE LOS CONOCIMIENTOS Y HABILIDADES EN METROLOGÍA DEL AUDITOR INTERNO ISO/IEC 17025**

A continuación se describen el contenido y la estructura del ejemplo ilustrativo presentado en la Tabla 1.

#### **3.1. Contenido**

3.1.1 La primera columna expone los requisitos de los conocimientos y habilidades del auditor interno según la directriz 7.2.3.3 de ISO 19011.

3.1.2 La segunda columna comprende las fuentes de información legislativa, reglamentaria y normativa para la definición de los requisitos de los conocimientos y habilidades en metrología del auditor interno ISO/IEC 17025.

3.1.3 La tercera columna detalla ejemplos de los conocimientos y habilidades en metrología requeridos y derivados del análisis de las fuentes de información. Suficientes para permitir al auditor examinar el sistema de gestión y generar los hallazgos y conclusiones de la auditoría apropiados.

#### **3.2 Estructura**

3.2.1 El ejemplo se presenta en un formato de tabla donde el contenido se distribuyó y ordenó con un enfoque a procesos. El diseño de la tabla se basó en la Tabla A.1 de la norma ISO 10015 Directrices para la formación.

3.2.2 En la primera columna se representan las entradas, en la segunda columna el proceso y en la tercera columna los resultados.

3.2.3 La estructura presentada en los ejemplos del Anexo A de la norma ISO 19011 se integró en la tercera columna de la tabla.

3.2.4 El formato de tabla se decidió para brindar mayor claridad del origen de los ejemplos de conocimientos y habilidades y para enlazar la directriz 7.2.3.3 de la norma ISO 19011 con el Anexo A de la misma norma.

### **4. DISCUSIÓN**

La incertidumbre inherente al proceso de auditoría interna en un laboratorio acreditado podría reducirse si en la formación y calificación del personal auditor el laboratorio se analiza el ejemplo propuesto para desarrollar el específico al laboratorio y para que una vez detectados los conocimientos y habilidades en metrología del auditor ISO/IEC 17025 se logre la competencia del auditor mediante las directrices 7.2.4 de ISO 19011. Además, los organismos de acreditación podrían a su vez contemplar el desarrollo de ejemplos correspondientes que podrían ser útiles para analizar el estado de la competencia en metrología de los auditores internos e incluirlos como referencia para la definición de los criterios de aplicación del requisito 4.14 Auditorías Internas de la norma ISO/IEC 17025.

Otros objetivos importantes de esta publicación son que en el futuro: (1) el ejemplo propuesto se traduzca en criterios de evaluación de la competencia en metrología del auditor interno ISO/IEC 17025, (2) se logren detallar los criterios adecuados para un laboratorio de ensayos y otros para un laboratorio de calibración acreditados en la norma ISO/IEC 17025 y (3) se le proponga al grupo de auditorías ISO 19011 para que se incluya en el sitio de internet ISO 19011 *Auditing Management Systems* [10].

Actualmente, el grupo de auditorías ISO 19011 de la Organización Internacional de Normalización, ISO ha propuesto en su sitio de internet *ISO 19011 Auditing Management Systems* ejemplos de la evaluación de la competencia del auditor interno de una organización aeronáutica, organización de eventos y fábrica de chocolates ficticia.

## 5. CONCLUSIONES

La metodología del desarrollo del ejemplo propuesto puede reproducirse para otras disciplinas distintas a la metrología y para otro personal responsable de actividades diferentes a las de auditoría.

El ejemplo propuesto es útil para el personal técnico durante la detección de los conocimientos y habilidades en metrología requeridos por la norma ISO/IEC 17025.

El conocimiento de la norma ISO 10012 y del resto de las referencias citadas en el ejemplo son fundamentales para lograr la competencia en metrología del auditor interno.

El anexo A de la norma ISO 19011 presenta ejemplos del conocimiento y habilidades de los auditores por disciplinas específicas para que el gestor del programa de auditorías seleccione o evalúe a los auditores. El mismo anexo sugiere que cuando se desarrollen otros ejemplos del conocimiento y habilidades del auditor en la disciplina específica del sistema de gestión en cuestión se siga, siempre que sea posible, la estructura general presentada en los ejemplos para asegurar compatibilidad.

Durante el desarrollo del ejemplo propuesto en este trabajo, se decidió complementar la estructura de los ejemplos en el Anexo A de ISO 19011 para fundamentar los ejemplos de los conocimientos y habilidades del auditor interno con las directrices de 7.2.3.3 de ISO 19011 y se le dio un formato que permitiera observar con claridad el proceso de la determinación de los conocimientos y habilidades.

La norma ISO 10015 *Directrices de Formación* fue encontrada de gran utilidad para definir el formato del ejemplo propuesto.

## REFERENCIAS

- [1] ISO/IEC 17025: 2005, Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración.
- [2] ISO 19011: 2011 Guidelines for auditing management systems.
- [3] ISO 10012: 2003. Sistemas de gestión de las mediciones. Requisitos para los procesos de medición y los equipos de medición.
- [4] Entidad Mexicana de Acreditación, A.C. MP-BP006-18. Responsabilidades, perfiles, calificación, evaluación de desempeño, integración, mantenimiento y actuación de los integrantes del padrón nacional de evaluadores.
- [5] Cooperación Internacional de Acreditación de Laboratorios (ILAC). Lineamientos para las Calificaciones y Competencia de los Evaluadores y Expertos Técnicos ILAC-G11:07/2006.
- [6] Entidad Mexicana de Acreditación, A.C. MP-FE-005-10. Criterios de aplicación de la norma NMX-EC-17025-IMNC-2006/ISO/IEC 17025:2005
- [7] JCGM 200:2008 Vocabulario Internacional de Metrología – Conceptos fundamentales y generales, términos asociado (VIM). Traducción al español del VIM-3<sup>a</sup>. CENAM: 2008.
- [8] ISO 10015 Gestión de la calidad - Directrices para la Formación
- [9] Rodríguez R. y Rivera C. Planificación del cumplimiento de ISO/IEC 17025 con una orientación por ISO 10012 en simposio de metrología 2012 CENAM.
- [10] ISO 19011 Auditing Management Systems, <http://isotc.iso.org/livelink/livelink?func=ll&objid=11632116&objAction=browse>, 2014-05-30.
- [11] A121 -17025 Principles, Canadian Association for Laboratory Accreditation Inc. (CALA) Revision 1.1 – February 2009.
- [12] Ley Federal sobre Metrología y Normalización (LFMN) y su Reglamento, 1992 y sus reformas.
- [13] GUM, Guía para la expresión de la incertidumbre en la medición, publicada por BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP y OIML.
- [14] ILAC-G24 / OIML D 10 2007 "Guidelines for the determination of calibration intervals of measuring instruments".
- [15] ISO 5725 Exactitud (veracidad y precisión) de los resultados y métodos de medición.
- [16] Asia Pacific Laboratory Accreditation APLAC. Methods on stating test and calibration results and compliance with specification. [https://www.aplac.org/documents/tc/aplac\\_tc\\_04\\_issue\\_4.pdf](https://www.aplac.org/documents/tc/aplac_tc_04_issue_4.pdf), 2014-05-30

Requisitos	Fuentes de información	Conocimientos y habilidades
<b>Requisitos y principios del sistema de gestión específicos de la disciplina, y su aplicación</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Requisitos técnicos metrológicos de ISO/IEC 17025.</li> <li>- Principios metrológicos subyacentes a ISO/IEC 17025 [11].</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Comprensión de los factores que determinan la exactitud y la confiabilidad de los ensayos o de las calibraciones.</li> <li>- Entendimiento de los fundamentos que soportan los requisitos ISO/IEC 17025: capacidad, ejercicio de responsabilidad, método científico, objetividad de los resultados, conducta imparcial, trazabilidad de la medición, repetibilidad del ensayo y calibración y transparencia.</li> </ul>
<b>Requisitos legales pertinentes para la disciplina y el sector</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Ley Federal sobre Metrología y Normalización y su Reglamento [12].</li> <li>- Criterios del proceso de acreditación.</li> <li>- Normas mexicanas y publicaciones de la Organización Internacional de Metrología Legal.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Capacidad para distinguir el alcance de la metrología, científica, legal e industrial.</li> <li>- Preparación en la identificación de criterios metrológicos del organismo de acreditación.</li> <li>- Experiencia en el estudio de recomendaciones internacionales o normas mexicanas metrológicas para consultarlas cuando sea necesario entender condiciones metrológicas decididas por el laboratorio.</li> </ul>
<b>Fundamentos de la disciplina y la aplicación de métodos, técnicas, procesos y prácticas de negocio y técnicas específicas de la disciplina</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Vocabulario Internacional de Metrología (VIM).</li> <li>- Convenciones de la Oficina Internacional de Pesas y Medidas, (BIPM).</li> <li>- Sistema Internacional de Unidades (SI).</li> <li>- Guía para la Expresión de la Incertidumbre en la Medición (GUM) [13].</li> <li>- Análisis estadístico de las mediciones.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Manejo de la terminología relativa a las magnitudes y unidades, mediciones, dispositivos de medida y sus propiedades de acuerdo a los ensayos y calibraciones.</li> <li>- Entendimiento de la trazabilidad metrológica al sistema internacional de unidades.</li> <li>- Estudio previo del sistema general de unidades de medida en México.</li> <li>- Comprensión del alcance de los institutos nacionales de metrología y del significado de la capacidad de medición y calibración.</li> <li>- Entendimiento del sistema internacional de unidades.</li> <li>- Preparación en la guía para la expresión de la incertidumbre de la medición.</li> <li>- Dominio de la probabilidad y estadística aplicada a las mediciones.</li> </ul>
<b>Conocimientos específicos de la disciplina relativos al sector particular, la naturaleza de las operaciones o</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Sistema de gestión de las mediciones ISO 10012.</li> <li>- Instrucciones que describen el mantenimiento, calibración y uso del equipo e</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Formación en la aplicación de la norma ISO 10012.</li> <li>- Entendimiento de los datos y requisitos de confirmación metrológica del equipo de medición y de la calificación del equipo e instrumentación analítica.</li> <li>- Entendimiento de las buenas prácticas de laboratorio y buenas prácticas de medición.</li> <li>- Manejo de las Guías técnicas de Trazabilidad e incertidumbre CENAM - EMA.</li> <li>- Conocimiento teórico y práctico de los procesos de la</li> </ul>

<p><b>el lugar de trabajo que se audita</b></p>	<p>instrumentación del laboratorio.                      - Lineamientos para periodos de calibración [14]                      - Principios y definiciones de la exactitud (veracidad y precisión) [15].                      - Validación de los métodos de ensayo o calibración.</p>	<p>validación de métodos y procesos de medición.                      - Entendimiento de lineamientos de la programación de calibración.                      - Manejo de técnicas estadísticas para el análisis de los datos y control estadístico de las mediciones.                      - Entendimiento de la exactitud (veracidad y precisión) de los métodos y resultados de medición.                      - Capacidad de análisis de las conclusiones del desempeño del laboratorio en la participación de ensayos de aptitud.                      - Entendimiento de los fundamentos de la calibración en la química analítica, cuando aplique.                      - Entendimiento de las buenas prácticas del uso de patrones de referencia, materiales de referencia y materiales de referencia certificados, según aplique a cada laboratorio.                      - Capacidad de análisis de la estimación de la incertidumbre de la medición.                      - Capacidad de manejo y uso de los factores de corrección derivados de las calibraciones.                      - Capacidad de análisis de las condiciones de manejo y control de los equipos de: medición, ensayos, muestreo, seguimiento, control.                      - Capacidad de manejo de datos del fabricante para identificar las condiciones ambientales indicadas para el funcionamiento correcto y prevención de la contaminación o el deterioro de los equipos de medición.                      - Comprensión de las características de los equipos fuera de los límites especificados y del efecto del defecto o desvío de los límites especificados en los ensayos o las calibraciones anteriores.                      - Capacidad de análisis de los resultados de la medición.                      - Capacidad de identificar la incertidumbre de medición requerida y comprensión del comportamiento de la incertidumbre de la medición.                      - Entendimiento del alcance en la declaración sobre la conformidad con una especificación metrológica identificada.                      - Comprensión del manejo adecuado de unidades y lógica matemática.</p>
<p><b>Los principios, los métodos y las técnicas de gestión de riesgos pertinentes para la disciplina y el sector.</b></p>	<p>- Métodos para establecer los resultados de ensayos y calibraciones y cumplimiento con especificaciones [16].</p>	<p>- Capacidad de análisis de la gestión del riesgo de que los equipos y procesos de medición pudieran producir resultados incorrectos que afecten la calidad del producto de una organización.                      - Entendimiento de límites de las especificaciones y su relación con la incertidumbre de las mediciones.</p>

*Tabla 1. Ejemplo ilustrativo de conocimientos y habilidades en metrología de los auditores internos en la gestión de los ensayos y calibración de laboratorios acreditados con la norma ISO/IEC 17025.*

# EL ROL DE LOS LABORATORIOS ACREDITADOS EN LA INDUSTRIA AERONÁUTICA

Aída López Blanco  
Entidad Mexicana de Acreditación, A.C.  
Mariano Escobedo 564, Col. Anzures  
(55) 9148-4353 [aida.lopez@ema.org.mx](mailto:aida.lopez@ema.org.mx)

**Resumen:** Describe las actividades realizadas para la creación de organismos de evaluación de la conformidad para atender las necesidades de los talleres que mantenimiento del sector aeronáutico, en especial laboratorios de calibración.

## 1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años el sector aeronáutico ha tenido un gran desarrollo en nuestro país. En el Programa Estratégico de la Industria Aeroespacial 2012-2020 [1], elaborado de manera conjunta entre la Secretaría de Economía y las empresas mexicanas del sector aeroespacial, se menciona que si la industria es apoyada se podría ubicar a México dentro de las primeras 10 naciones a nivel mundial en la venta de bienes aeroespaciales, incrementar las exportaciones de estos insumos en 12 mil millones de dólares anuales y generar 110 mil empleos directos altamente calificados, de los cuales 35 por ciento serán puestos de ingeniería.

En dicho programa se presenta un diagnóstico FODA, que permitió establecer los principales factores internos y externos que inciden de manera positiva o negativa sobre el sector aeroespacial en México. Entre las fortalezas se encuentran la cercanía al mercado más grande del mundo, acceso a los océanos Atlántico y Pacífico, disponibilidad de Capital Humano, seguridad en manejo de propiedad intelectual, entre otros. Dentro de las oportunidades se identificaron el reemplazo de flota aérea y compras de la Secretaría de Marina (SEMAR) y la Secretaría de la Defensa Nacional (SEDENA), la base de jóvenes en edad de trabajar, entre otros. En las amenazas se identificó a la competencia internacional como China, Brasil y Rusia, países con los que tradicionalmente competimos en costos. Las debilidades identificadas son una cadena de suministros débil y baja integración de proveeduría nacional, la falta de certificaciones, la necesidad de mejorar la organización y efectividad en planes de gobierno-industria-academia, la baja incorporación de tecnología a procesos de manufactura, la falta de reglas claras y continuidad para la obtención de recursos que promuevan el desarrollo tecnológico e infraestructura tecnológica inadecuada [1].

Para contribuir al desarrollo de la industria aeroespacial la Entidad Mexicana de Acreditación (EMA) incluyó en la planeación estratégica de 2014 el desarrollo de laboratorios para satisfacer la demanda del sector aeroespacial e impulsar el uso de la infraestructura acreditada.

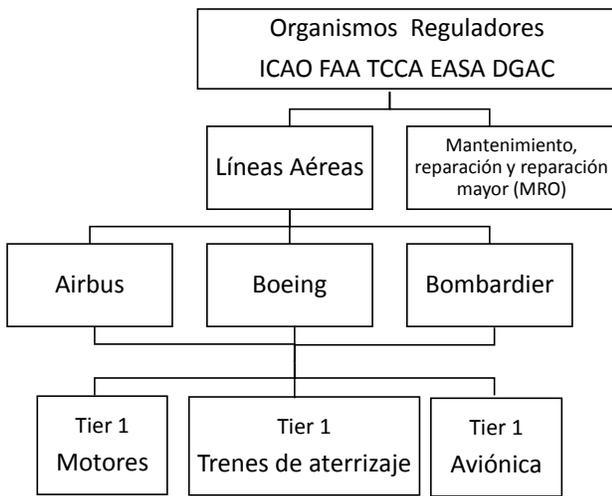
La regulación de todos los aspectos de la aviación civil en nuestro país está a cargo de la Dirección General de Aeronáutica Civil (DGAC) quien basa gran parte de su reglamentación en la Organización de Aviación Civil Internacional, que también se conoce como Organización Internacional de Aeronáutica Civil, OACI (o ICAO, por sus siglas en inglés International Civil Aviation Organization) que es una agencia de la Organización de las Naciones Unidas creada en 1944 para estudiar los problemas de la aviación civil internacional y promover los reglamentos y normas únicos en la aeronáutica mundial.

La DGAC tiene acuerdos bilaterales con la Federal Aviation Administration (FAA) en Estados Unidos, la Transport Canada Civil Aviation (TCCA) y la European Aviation Safety Agency (EASA) que marcan los lineamientos en la materia a nivel regional.

En la figura 1 se muestra la estructura del sector aeronáutico.

Los proveedores de nivel 1 ó Tier 1 (como se les conoce a los proveedores de primer nivel 1 en la industria aeronáutica) son los fabricantes de las aeronaves. El Mantenimiento, Reparación y Reparación Mayor, conocidos como MRO (por sus siglas en inglés Maintenance, Repair and Overhaul) realizan el mantenimiento de los aviones. Los fabricantes de partes originales, OEM (por sus siglas en inglés Original Equipment Manufacturers)

son los fabricantes de partes originales para la industria, principalmente usado por los MRO para el mantenimiento de los aviones. Hay partes que no son "originales" que pueden usarse en el mantenimiento, pero deben contar con la autorización de la autoridad aeronáutica del país de origen del fabricante "parts manufacturing authority", PMA.



**Figura. 1.** Estructura del sector aeronáutico

En sus inicios, México manufacturaba piezas simples, ensambles y aeropartes sencillas. Actualmente el país realiza procesos más complejos en la fabricación de turbinas, fuselajes, arneses y trenes de aterrizaje, que corresponde a actividades manufactureras de mayor valor agregado [1].

Para dar servicio a los OEM es necesaria la certificación en AS9100. La norma AS9100 se refiere a la Gestión de la Calidad Aeroespacial y establece los requerimientos para diseño y/o manufactura de productos aeroespaciales. El sistema de gestión básico descrito en la AS9100 está basado en la ISO 9001:2008 con adiciones de requisitos del sector defensa, aviación y del espacio. Ésta norma fue preparada por el Grupo Internacional de Calidad Aeroespacial IAQG (por sus siglas en inglés International Aerospace Quality Group) que es una organización global de cooperación que une a las compañías de aviación, espacio y defensa en conjunto para entregar más valor a todos los niveles de la cadena de suministro [6].

Los organismos que acreditan a los organismos de certificación con la norma AS9100 son Accreditation for Aerospace Management Systems (ANAB), United Kingdom Accreditation Service (UKAS), entre

otros, para realizar este tipo de acreditaciones es necesario pertenecer al IAQG y por el momento la EMA no lo tiene contemplado desarrollar el esquema de acreditación en México.

Existen diferentes requerimientos de cada OEM dependiendo del producto o servicio. Por ejemplo, para el caso de Bombardier una certificación en ISO 9001 es suficiente si el servicio o producto requerido no será instalado en un avión. Para procesos especializados Bombardier requiere una Acreditación de NADCAP.

Los procesos NADCAP (National Aerospace and Defense Contractors Accreditation Program) son una forma de aseguramiento de la calidad manejado por la industria aeroespacial para acreditar los procesos de fabricación de los proveedores, eliminando la redundancia en auditorías de los fabricantes de aeronaves, de sistemas o componentes y de las agencias gubernamentales. El modelo estandarizado de control de calidad establece estrictas normas de consenso en el sector que satisfacen los requisitos de todos los participantes, lleva a cabo auditorías de procesos especiales más exhaustivas y de mayor calidad técnica, mejora la calidad de los proveedores en todo el sector mediante estrictos requisitos, utiliza auditores con especialización técnica a fin de garantizar su conocimiento de los procesos, entre otros [2]. El programa NADCAP es administrado por el Performance Review Institute (PRI), organismo de certificación acreditado por ANAB.

Los servicios de calibración que requiere el sector aeronáutico para la fabricación, mantenimiento y reparación de aeronaves requieren únicamente la acreditación con la norma NMX-EC-17025-IMNC-2006 que establece los Requisitos Generales para la Competencia de Laboratorios de Prueba y Calibración. Los servicios de calibración que se requieren son para equipos de pruebas no destructivas, básculas para peso y balance de aeronaves, entre otros. La acreditación de laboratorios de calibración requerida en el sector aeronáutico incluye las áreas de eléctrica, dimensional, fuerza, flujo, masa, óptica, presión, par torsional, tiempo y frecuencia, viscosidad, entre otros. Por lo que los laboratorios que actualmente se encuentran acreditados pueden ampliar sus servicios ofreciendo la calibración de los equipos utiliza la industria aeronáutica.

En el Programa Estratégico de la Industria Aeroespacial 2012-2020 [1], se menciona que de

1990 a 2009 se destinó 45 % de las inversiones mundiales totales a actividades de mantenimiento y reparación (MRO), el 36 % al sector manufacturero, y el 19 % a tareas en Ingeniería y Desarrollo.

El mercado global de los Talleres Reparadores Aeronáuticos "MRO's", se compone principalmente de labores de mantenimiento al fuselaje, motores y componentes, así como del mantenimiento en línea (mantenimiento que se realiza en forma diaria a los aviones de una aerolínea sin sacarlo del servicio). En la estructura de la industria aeroespacial mexicana el MRO representa el 11 % y tiene un gran potencial de desarrollo. Se pronostica que el mercado de MRO en la industria aeroespacial podría alcanzar un crecimiento de 68.6 millones de dólares en el año 2019, lo que se convierte en una oportunidad potencial para México [1].

En nuestro país se ubican dos regiones enfocadas a la industria aeronáutica, además de los diferentes talleres de mantenimiento que se encuentran a lo largo del país.

La región Centro - Norte (Ciudad de México, Querétaro y Nuevo León) se especializa en ensamblajes de componentes de alto valor agregado (procesos más complejos en la fabricación de turbinas, fuselajes, arneses y trenes de aterrizaje). Destaca Querétaro por la fabricación de ensamblajes de componentes de alto valor agregado y en lo que respecta a la Ciudad de México y Nuevo León destacan por la ubicación de los principales aeropuertos del país, especializándose en actividades de reparación y mantenimiento de aeronaves [1].

La Región Noreste (Baja California, Sonora y Chihuahua) concentra más de la mitad de la industria nacional, especializada en sistemas eléctrico - electrónicos; sustentándose un primer nicho de especialidad regional en aviónica [1].

## **2. Necesidades de calibración de los talleres de Mantenimiento, Reparación y Reparación Mayor (MRO).**

A finales del año 2013 la EMA inició la comunicación con centros de investigación y educativos en el Estado de Querétaro para identificar las necesidades del sector aeronáutico. Se realizó un análisis de las Normas Oficiales Mexicanas (NOM) y se tuvieron reuniones con las

autoridades del sector aeronáutico para promover el uso de la infraestructura acreditada.

La Dirección General de Aeronáutica Civil (DGAC) tiene bajo su cargo realizar la evaluación de la conformidad de los talleres de mantenimiento del sector aeronáutico con la Norma Oficial Mexicana NOM-145/1-SCT3-2001, que regula los requisitos y especificaciones para el establecimiento y funcionamiento del taller aeronáutico. Esta actividad también la pueden realizar Unidades de Verificación acreditadas, según la "Convocatoria para la acreditación y aprobación de unidades de verificación para la evaluación de la conformidad de las normas oficiales mexicanas en materia de seguridad aérea operacional" que se publicó en el Diario Oficial de la Federación el 18 de abril de 2007, pero por el momento el marco normativo de la DGAC para la operación de la unidades de verificación está desarrollándose, por lo que no pueden realizar esta actividad las unidades de verificación acreditadas.

Otro documento que se aplica para normar el criterio del operador y de auditor es la Circular Obligatoria CO AV-43.2/07 RA que regula el mantenimiento de la aeronavegabilidad de las aeronaves [3].

La DGAC publica en su portal de internet los talleres de mantenimiento aeronáutico con autorización vigente, al 29 de mayo de 2014, fecha que se realizó la consulta, contaba con 239 talleres [4], ver tabla 1.

El cumplimiento con estos documentos requiere que un taller aeronáutico lleve un control de los equipos y herramientas sujetos a calibración y/o ajuste. Además debe contar con un programa de calibración que permita disponer en todo momento de estos equipos y/o herramientas para la realización de trabajos del taller aeronáutico.

Con la finalidad de identificar las necesidades del sector, realizamos la consulta a uno de los principales talleres de mantenimiento ubicado en el Aeropuerto de la Cd. de México, el taller de mantenimiento de Aeroméxico. El cual nos proporcionó un listado de 824 instrumentos y equipos que requieren calibración. El análisis de este listado consistió en identificar las magnitudes en las que no se cuenta con laboratorios de calibración en México y fue realizado por expertos técnicos de tres laboratorios acreditados por la EMA en las magnitudes de eléctrica, dimensional,

presión, temperatura, humedad, masa, par torsional, volumen y óptica.

Estado	No. de talleres
Baja California	12
Campeche	3
Coahuila	5
Colima	1
Chiapas	5
Chihuahua	4
DF	53
Durango	4
Estado de México	52
Guadalajara	3
Guanajuato	3
Hidalgo	3
Jalisco	8
Michoacán	3
Morelos	3
Nuevo León	25
Puebla	5
Querétaro	8
Quintana Roo	6
San Luis Potosí	2
Sinaloa	10
Sonora	8
Tabasco	2
Tamaulipas	5
Veracruz	3
Villahermosa	1
Yucatán	2

**Tabla. 1.** Talleres autorizados por la Dirección General de Aeronáutica Civil consultado el 2014-05-29.

### 3. RESULTADOS

Del análisis realizado se identificó que la calibración de algunos equipos se realiza en el extranjero porque no existe infraestructura acreditada en el país o porque no se tiene conocimiento de que existen laboratorios en México que pueden ofrecer el servicio.

Para poder efectuar el servicio de mantenimiento de un avión, los talleres de MRO necesitan contar con la autorización de la autoridad del país en el cual el avión está matriculado, independientemente del país donde esté localizado el taller. Por lo tanto, no es raro que los talleres sean certificados para las autoridades de varios países. Sin embargo, para el cumplimiento de la Norma Oficial Mexicana NOM-145/1-SCT3-2001, la competencia técnica y

confiabilidad de los laboratorios de calibración se demuestra con la acreditación conforme a lo establecido en la Ley Federal sobre Metrología y Normalización (LFMN) y su Reglamento.

Se identificó que sería importante considerar los periodos apropiados de calibración para cada instrumento o equipo, por lo que se necesita que los talleres documenten su programa de calibración basado en el conocimiento de los instrumentos o equipos.

El listado incluye herramientas que no necesitan calibración. El 69 % de los equipos se puede calibrar con la infraestructura acreditada actualmente, del 11 % de los equipos hace falta más información para determinar si se puede realizar la calibración con los laboratorios acreditados actualmente y hace falta desarrollar proveedores para el 15 % de los equipos, ver figura 2.



**Figura. 2.** Resultados obtenidos del análisis de los equipos del taller de mantenimiento de Aeroméxico.

Para lograr satisfacer la demanda identificada con este ejercicio se desarrollarán cursos técnicos que permitan la creación de nuevos laboratorios o ampliación de intervalos de calibración de los laboratorios ya existentes. Así como, darle seguimiento a todos los talleres autorizados por la DGAC por medio de los Grupos Estratégicos Regionales de la Entidad Mexicana de Acreditación.

Estos grupos tienen como objetivo la creación de organismos de evaluación de la conformidad necesarios en cada entidad y será el mecanismo para lograr atender las necesidades del sector aeronáutico en cada estado.

Entre las oportunidades de mejora se encuentra el establecimiento del cumplimiento con especificaciones que la industria aeronáutica maneja, ya que después de un determinado tiempo de uso de los instrumentos o equipos no mantienen las mismas condiciones propuestas por los fabricantes. Por lo que se debe mantener cartas control del comportamiento de los equipos y determinar los criterios de aceptación del proceso.

Para atender las oportunidades de mejora identificadas, es necesario que se mantenga comunicación entre la autoridad (DGAC), los talleres de MRO, los laboratorios acreditados y la EMA.

#### 4. DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos durante el primer semestre del 2014 nos indican que es necesario realizar un análisis más detallado de los informes de calibración de los instrumentos y equipos para identificar si es necesaria la calibración en todo el intervalo, darle un valor agregado al servicio de calibración en el que se establezca el cumplimiento del equipo con las especificaciones y complementar la información que hace falta para identificar si es necesaria la calibración del 11 % de los equipos.

Esta información sería primordial compartirla con la DGAC para lograr el cumplimiento con la Ley de Aviación Civil y su Reglamento, las Normas Obligatorias Mexicanas y la Ley Federal sobre Metrología y Normalización (LFMN) y su Reglamento e identificar la forma en la que interactúan para realizar las auditorías anuales y de inicio de operaciones.

Las ventajas que obtiene el sector aeronáutico son minimizar los gastos de calibración de los equipos y tiempo de entrega, además de la garantía de que las calibraciones se realizan con competencia técnica.

Otra ventaja es la vinculación de la industria con el sector de investigación para la capacitación técnica de los laboratorios.

#### 5. CONCLUSIONES

Se ha identificado que se requiere la creación de laboratorios para atender las necesidades del sector

aeronáutico pero también existe infraestructura que no se utiliza por desconocimiento.

En el mercado del sector aeronáutico existen proveedores de calibración que ofrecen sus servicios con "trazabilidad" y no están acreditados. Los servicios son más baratos sin acreditación, pero no se cumple con la Ley sobre Metrología y Normalización y no se tiene seguridad sobre la competencia técnica del proveedor.

Es necesario difundir entre los talleres de MRO y la DGAC que existe infraestructura acreditada que le puede ofrecer los servicios de calibración, trabajar con los talleres para la identificación de los periodos de calibración, identificar los intervalos de la calibración y cumplimiento con las especificaciones.

Continuaremos dándole seguimiento a la revisión del 11 % de los equipos de los cuales hace falta mayor información para identificar si es necesaria infraestructura acreditada para calibrarlos.

El desarrollo de los cursos técnicos necesarios para la creación de nuevos laboratorios contribuirá para atender la falta de proveedores del 15 % de los servicios identificados.

Con estas actividades contribuimos para apoyar a la industria aeroespacial al fomentar la coordinación entre industria y centros de investigación para la realización de proyectos conjuntos, se promueve la inversión en infraestructura de soporte o equipamiento de laboratorios.

La EMA está atenta a la publicación de las normas que contribuyan al desarrollo del sector, en particular para nanotecnología.

Crearemos un grupo de trabajo que involucre a la autoridad (DGAC, Secretaría de Economía), los talleres de MRO, los laboratorios acreditados, universidades, al CENAM y a la EMA para hacer un programa de trabajo calendarizado que nos permita atender las necesidades del sector.

#### AGRADECIMIENTOS

Agradezco la colaboración del Ing. Ismael González del taller de mantenimiento de Aeroméxico, la revisión del listado de equipos de Aeroméxico a los expertos técnicos del Centro de Ingeniería y Desarrollo Industrial, CANHEFERN, S.A. de C.V. y del Centro de Ingeniería y Tecnología, S.C. y los

comentarios del Ing. Germán Domínguez, experto técnico de aviación civil de la EMA.

## REFERENCIAS

- [1] “Pro-Áereo 2012-2020, Programa Estratégico de la Industria Aeroespacial”, <http://www.promexico.gob.mx/work/models/promexico/Resource/2353/1/images/Proaereo.pdf>, Fecha de consulta: 2014-06-06.
- [2] Portal de NADCAP <http://es.p-r-i.org/nadcap/> Fecha de consulta: 2014-08-18.
- [3] Dirección General de Aeronáutica Civil. “Circular Obligatoria que regula el mantenimiento de las aeronavegabilidad de las aeronaves” [http://www.sct.gob.mx/fileadmin/DireccionesGrales/DGAC/CO AV 43 2 07 R 2 AERONAVEGABILIDAD DE\\_LAS AERONAVES.pdf](http://www.sct.gob.mx/fileadmin/DireccionesGrales/DGAC/CO_AV_43_2_07_R_2_AERONAVEGABILIDAD_DE_LAS_AERONAVES.pdf) Fecha de consulta: 2014-05-29.
- [4] Talleres nacionales no suspendidos ni en proceso de suspensión o revocación de la Dirección General de Aeronáutica Civil. <http://www.sct.gob.mx/transporte-y-medicina-preventiva/aeronautica-civil/aeropuertos-y-talleres/talleres/> Fecha de consulta: 2014-05-29.
- [5] Plan Nacional de Vuelo, Industria Aeroespacial Mexicana, Mapa de ruta 2014. <http://www.promexico.gob.mx/documentos/mapas-de-ruta/MRT-Aeroespacial-2014.pdf>, Fecha de consulta: 2014-08-20.
- [6] Portal de IAQG, <http://www.sae.org/iaqg/> Fecha de consulta: 2014-08-20.

# DESARROLLO DE UN SISTEMA DE SECADO AL VACÍO PARA MEDICIÓN DE CONTENIDO DE HUMEDAD

Martines López E., Lira Cortes L.

Centro Nacional de Metrología

Km 4.5 Carretera a Los Cués, El Marqués Querétaro, CP.76246 Querétaro México

Teléfono 442-2110500, ext.3420, correo electrónico:emartine@cenam.mx

**Resumen:** En el laboratorio de humedad de sólidos del CENAM se tiene implementado un sistema de secado por convección, sin embargo no se cuenta con un sistema de secado al vacío para materiales con alto contenido volátil, o para aquellos que experimentan descomposición cuando se calientan a altas temperaturas. Por esta razón, se desarrolló un sistema de secado al vacío que permite obtener la masa seca y con ella el contenido de humedad del material.

El sistema consiste de una celda de secado, una celda auxiliar y un baño líquido de temperatura controlada, el cual se caracterizó en el intervalo de 40 °C a 80 °C. Con este sistema se midió el contenido de humedad en muestras de granos de maíz, maíz palomero, frijol negro, frijol pinto y arroz a presiones menores de 5 kPa. Se presentan los resultados obtenidos.

## 1. INTRODUCCIÓN

El secado es un proceso que reduce el agua de los materiales y tiene varias aplicaciones, entre las que se encuentran: el almacenaje seguro de materiales, mejora la calidad de los productos alimenticios, preserva las propiedades de los materiales, evita daños en las construcciones, reduce los costos de transportación y se usa como un método para obtener la masa seca de los materiales en aplicaciones metrológicas, entre otras.

En metrología, los métodos de medición de contenido de humedad en muchos materiales se realizan sobre la base de secado, en los cuales la vaporización del agua permite obtener la masa seca del material.

Existen varias técnicas para realizar el secado de materiales sólidos; sin embargo algunas de las más usadas son el secado por convección y el secado al vacío. En el primero, el aire del ambiente se calienta a una temperatura específica y se mantiene en movimiento continuo dentro del horno; en el segundo, el aire del horno se evacúa hacia el ambiente lo que reduce la presión, y como consecuencia se reduce la temperatura de ebullición del agua.

Dado que el secado por convección se realiza a presión atmosférica, las temperaturas de secado con frecuencia son mayores a 100 °C, en particular en aplicaciones donde se requiere secar el material completamente. No obstante que hay muchos

materiales que se secan a temperaturas mayores de 100 °C, existen otros que requieren secarse a temperaturas menores, tales como los productos farmacéuticos [1, 2], algunas frutas y verduras [3], los alimentos con alto contenido de aceite, el yeso, etcétera, debido a que las altas temperaturas degradan el material (daños térmicos), afectan sus propiedades o evaporan altas cantidades de material volátil, lo cual afecta el valor de su contenido de humedad.

El secado al vacío es un método que se usa para la medición de humedad de distintos materiales [4,5] y tiene algunas ventajas respecto al secado por convección, por ejemplo se aplica a bajas temperaturas (menores que 100 °C), reduce la materia volátil, se aplica a diversos materiales, evita las reacciones químicas (oxidación, corrosión) entre el material y la atmósfera circundante, entre otras [1, 2].

Adicionalmente, el secado al vacío es un método de referencia normalizado para mediciones de contenido de humedad especificado en varios organismos internacionales, como son la ISO [6, 7, 8, 9], la ICC [10], la AOAC [11], para mediciones de alta exactitud.

Con el propósito de contar con un sistema de secado para medir el contenido de humedad en materiales que no pueden secarse a altas temperaturas, y para reducir el efecto de materia volátil, se desarrolló un sistema de secado al vacío,

el cual opera desde aproximadamente 40 °C a 90 °C a presiones menores de 5 kPa.

El sistema desarrollado difiere de los sistemas comerciales en los siguientes aspectos:

- 1) la temperatura de la celda de secado se controla mediante un baño líquido para mejorar la estabilidad;
- 2) cuenta con una celda auxiliar para contener un desecante, el cual evita la condensación y mejora el proceso de secado;
- 3) la celda auxiliar está hecha de vidrio, lo cual permite observar la condición del desecante.

Se describe el desarrollo y la caracterización de un sistema de secado al vacío, el cual se usó para obtener las curvas de secado en varios granos y se determinó el contenido de humedad con su incertidumbre asociada.

## 2. DESARROLLO

### 2.1 Fundamentos del secado al vacío

El secado al vacío consiste en reducir la presión del medio en el que se encuentra el material y con ello disminuir la temperatura de ebullición, lo cual permite que el agua se evapore a una menor temperatura. En la Figura 1 se muestra una gráfica de la presión de saturación de vapor de agua con la temperatura y se muestra esquemáticamente el efecto de reducir la presión.

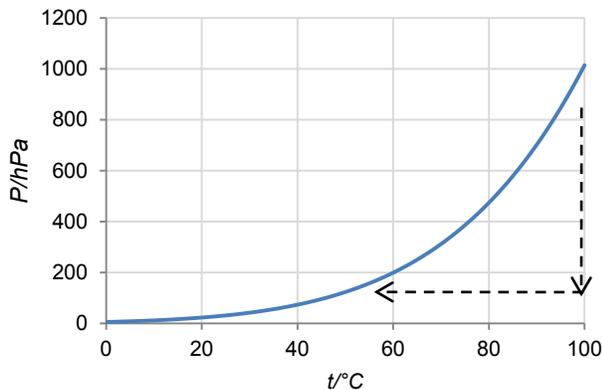


Fig. 1. Presión de saturación de vapor de agua.

Una de las expresiones matemáticas que relaciona a la presión de saturación de vapor de agua (presión de vacío) con la temperatura del punto de ebullición del agua, está dada en [12],

$$e(T) = 1Pa \cdot \exp\left(\sum_{i=0}^6 a_i T^{i-2} + a_7 \ln T\right) \quad (1)$$

Donde  $e(T)$  está dada en Pa y  $T$  en kelvin,  $a_i$  son constantes de la ecuación cuyos valores están dados en [12].

La transferencia de humedad en el secado al vacío se lleva a cabo por varios mecanismos como son la diferencia de presión, la difusión y la evaporación. La diferencia de presión se presenta porque la presión en la superficie es menor que la del interior del material debido al vacío aplicado, lo que permite extraer el agua; al reducir la presión el agua alcanza el punto de ebullición a una menor temperatura y por lo tanto se evapora de la superficie, esto provoca que se presente un gradiente de concentración entre la superficie y el interior, por tanto también el mecanismo de difusión contribuye a la transferencia de humedad [2].

En los primeros instantes del proceso se espera una velocidad de secado alta ya que el agua de la superficie y en las capas cercanas se extrae por diferencia de presión y por evaporación, posteriormente la velocidad se reduce debido a que los poros incrementan la resistencia al flujo de vapor. Cuando se minimiza la diferencia de presión y de concentración, así como los gradientes de temperatura en el material, se alcanza la condición de masa seca del material.

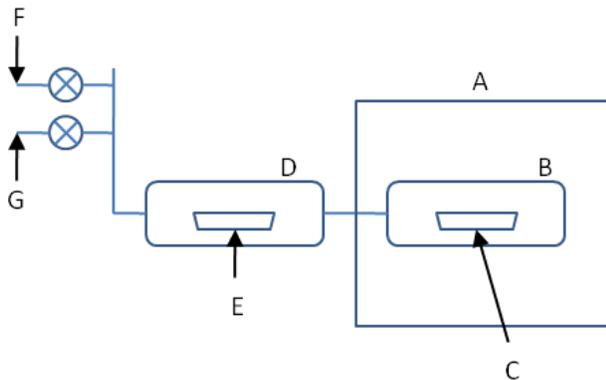
Dado que el secado al vacío se lleva a cabo en un recipiente cerrado, los mecanismos de transferencia de calor que predominan son la conducción y la radiación, sin embargo en la etapa inicial, la convección está presente debido a que la diferencia de presión provoca un flujo de vapor [2].

La transferencia de calor por radiación se presenta por la radiación térmica emitida por una fuente que puede ser un calefactor eléctrico, una lámpara (de halógeno o tungsteno) o un medio calentado externamente. La conducción se debe principalmente al contacto entre las partes que integran el material a secar. Al igual que la transferencia de masa, en los primeros instantes se presenta la mayor transferencia de calor y se reduce paulatinamente hasta alcanzar el equilibrio.

## 2.2 Diseño y caracterización de sistema de secado

### 2.2.1 Diseño de sistema

El sistema de secado está integrado por un baño líquido de temperatura controlada, una celda de prueba (vacío), una celda auxiliar, una bomba de vacío y medidor de presión de vacío, los cuales están ensamblados según se muestra en la Figura 2.



**Fig. 2.** Esquema del sistema de secado al vacío. A: baño líquido, B: celda de prueba, C: muestra, D: celda auxiliar, E: desecante, F: salida al medidor de presión, G: salida a la bomba de vacío.

El secado se realiza al colocar la muestra húmeda (C) en la celda de prueba (B), la cual se comunica con la celda auxiliar (D) que contiene una muestra de desecante (E). Posteriormente se conectan el medidor de presión (F) y la bomba de vacío (G) e inicia la operación de la bomba.

El baño líquido de temperatura controlada usa agua como medio de trabajo y tiene una cavidad para contener a la celda de secado; puede operar desde aproximadamente la temperatura ambiente hasta 90 °C con agua, sin embargo para este trabajo el baño se caracterizó en el intervalo de 40 °C a 80 °C.

La celda de prueba está fabricada de vidrio de borosilicato y tiene una longitud de 15 cm con un diámetro de 5.1 cm, en uno de sus extremos se encuentra cerrada y en el otro tiene una junta (unión) hembra esmerilada de vidrio. Durante el secado la celda está en contacto con el medio líquido del baño. La transferencia de calor entre el medio y la muestra es inicialmente por conducción (del medio hacia la celda de prueba), luego por radiación y conducción de la celda de prueba a la muestra; dado que la muestra se encuentra en un

recipiente de aluminio, parte de la radiación la absorbe el recipiente y la transfiere por conducción, además la muestra también recibe energía por radiación, ya que durante el secado parte de la muestra se encuentra expuesta al medio que la rodea. Como se describió, la transferencia por convección es pequeña al inicio del secado.

La celda auxiliar se fabricó de vidrio de borosilicato y contiene desecante. Tiene dos salidas: una para conectar la bomba de vacío y la otra para el medidor de presión. El desecante tiene la función de evitar la condensación de vapor de agua cuando se aplica el vacío y de incrementar la diferencia de presión entre el vapor de agua de la muestra a secar y el medio en el que se encuentra, lo que permite acelerar la difusión de concentración de humedad y reducir el tiempo de secado. Las dimensiones de la celda auxiliar son: longitud de 12 cm y diámetro de 5.1 cm; en uno de sus extremos la celda contiene una unión esmerilada macho tipo 40/50 (40 mm de diámetro en el extremo largo, y con una longitud en la parte esmerilada de 50 mm), la cual se acopla con la celda de prueba durante el secado.

El diseño de la celda de secado y la celda auxiliar se realizó de acuerdo a recomendaciones de la norma ISO711 [8].

La bomba de vacío permite obtener una presión de vacío menor a 5 kPa en menos de 5 minutos; a este valor de presión la temperatura de ebullición del agua es aproximadamente 33 °C, por lo tanto a temperaturas mayores de este valor son adecuadas para realizar el secado. El control de la presión de vacío se realiza de manera manual mediante válvulas de paso, lo cual permite regular la velocidad de evacuación del aire.

La medición de la presión de vacío se realizó con un medidor tipo Bourdon con resolución de 10 mbar (100 Pa).

Se utilizaron recipientes de aluminio para contener las muestras, cuyas dimensiones permiten colocarlos en la celda de secado. En la Figura 3 se muestra una fotografía del sistema y de los recipientes que contienen la muestra.



**Fig. 3.** Sistema de secado al vacío con los recipientes portamuestra.

**2.3 Caracterización**

La caracterización del sistema se realizó en dos etapas, la primera para evaluar las condiciones de operación del sistema de secado y la segunda para obtener las curvas de secado de algunos granos y cereales.

**2.3.1 Sistema de secado**

En el baño de temperatura se evaluó el tiempo en el que se alcanza la temperatura seleccionada y la estabilidad de la misma, para lo cual se usó un termómetro de resistencia de platino y un sistema de adquisición de datos. Las mediciones se realizaron en el intervalo de 40 °C a 80 °C.

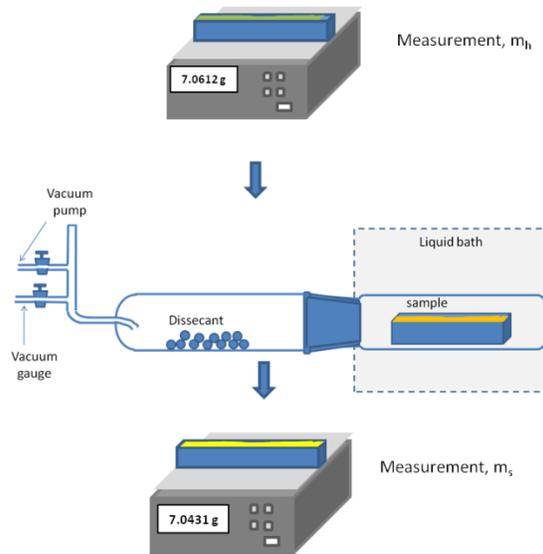
La temperatura dentro de la celda de vacío se midió con un termopar tipo T y un multímetro digital, el cual se comunicó a una computadora para realizar la adquisición de datos correspondiente. Debido a que las mediciones de temperatura dentro de la celda de prueba no se pudieron realizar en condiciones de vacío, estas se realizaron al colocar el termopar con un sello provisional y con aire dentro de la cámara.

Para determinar el tiempo en el que se enfría la muestra después de exponerla al secado y antes de medir la masa del material, se realizaron experimentos para evaluar el tiempo de enfriamiento del recipiente de aluminio, lo cual es útil para elaborar el procedimiento de medición.

**2.3.2 Curvas de secado**

Las curvas de secado se obtuvieron para muestras de maíz, maíz palomero, arroz, frijol negro, frijol pinto y cebada maltera a una temperatura de 67 °C y una presión de vacío menor que 5 kPa. Las muestras se molieron previamente y se utilizaron entre 2 g o 3 g para la medición.

El proceso de medición consistió en medir la masa antes y después del secado, el cual se realizó en periodos específicos de tiempo (entre 12 h y 24 h). Después de secar las muestras, éstas se colocaron en un desecador (a temperatura ambiente) por un periodo de aproximadamente 30 min y posteriormente se midió la masa seca. El proceso se repitió hasta alcanzar la condición de masa constante en la muestra seca. El proceso de medición se muestra en la Figura 4.



**Fig. 4.** Medición del contenido de humedad por secado al vacío.

El contenido de humedad en base húmeda se obtiene mediante la ecuación

$$H = \frac{[m_h - (m_s - m_R)]}{m_h} \cdot 100 \tag{2}$$

Donde  $m_h$  es la masa del material sin secar,  $m_s$  es la masa seca del material,  $m_R$  es la masa del recipiente.

La masa se midió con una balanza analítica calibrada con un alcance de 220 g, con resolución de 0.1 mg y una incertidumbre de 0.6 mg ( $k=2$ ).

### 3. RESULTADOS

#### 3.1 Resultados

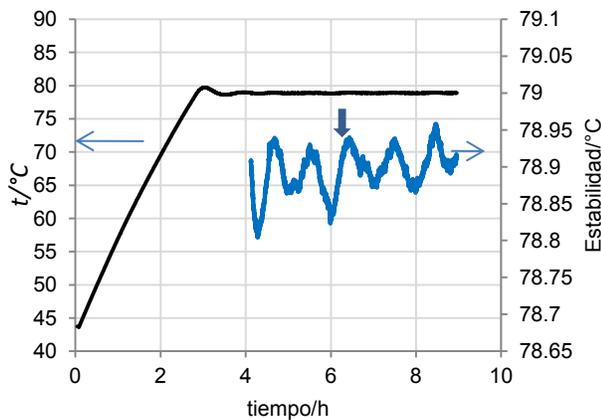
##### 3.1.1 Estabilidad del baño líquido de temperatura

En la Tabla 1 se muestra el tiempo (en horas) aproximado en el que el baño líquido alcanza la temperatura seleccionada, y la incertidumbre por estabilidad en cada temperatura.

**Tabla 1. Estabilidad del baño líquido**

Punto de medición/°C	Tiempo/h	$ut_{estabilidad}/^{\circ}\text{C}$
40.0	1.0	0.02
60.0	2.0	0.02
70.0	3.0	0.03
80.0	4.0	0.04

El valor de  $ut_{estabilidad}$  se calculó con la desviación estándar de las mediciones después en condiciones estables. En la Figura 5 se muestra una gráfica del comportamiento de la temperatura en el baño líquido a 80 °C y una gráfica de la estabilidad de temperatura.



**Fig. 5. Comportamiento de la temperatura en el baño líquido a 80 °C.**

El tiempo y la incertidumbre por estabilidad se incrementan cuando la temperatura del baño aumenta, lo cual se debe a que el agua del baño líquido se evapora con mayor rapidez y a las condiciones ambientales.

##### 3.1.2 Estabilidad de la temperatura en la celda de vacío

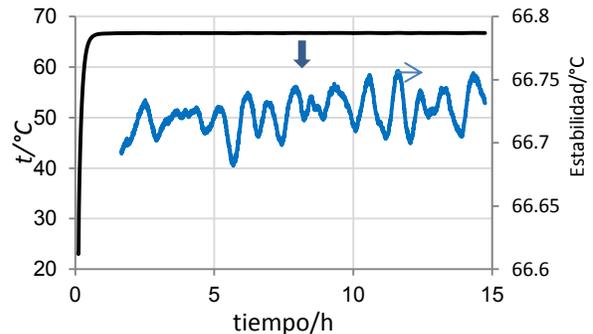
En las pruebas por estabilidad el recipiente portamuestra se colocó dentro de la celda de prueba y se colocó una tapa para evitar la entrada de aire. El sensor de temperatura se colocó en el recipiente portamuestra para medir la temperatura. Las mediciones se realizaron en los puntos 40 °C, 60 °C, 70 °C y 80 °C, cuyos resultados se muestran en la Tabla 2.

**Tabla 2. Estabilidad de la temperatura dentro de la celda de prueba.**

$t/^{\circ}\text{C}$	$ut_{estabilidad}/^{\circ}\text{C}$
40	0.02
60	0.02
70	0.03
80	0.04

La incertidumbre por estabilidad se calculó con la desviación estándar de las mediciones, después de alcanzar el equilibrio. El comportamiento de la estabilidad fue similar al encontrado en el baño líquido.

En la Figura 6 se muestra el comportamiento de la temperatura dentro de la celda de vacío a una temperatura de prueba de 70 °C. Una parte de la gráfica indica que la celda de vacío alcanza la temperatura del medio en menos de 40 minutos después de colocar la muestra, posteriormente la temperatura se estabiliza.

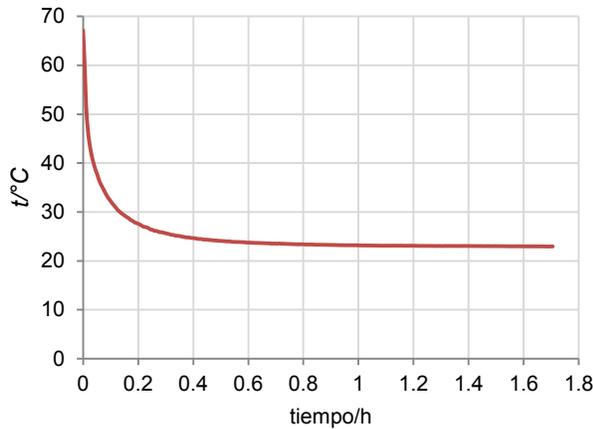


**Fig. 6. Comportamiento de la temperatura dentro de la celda de vacío.**

Adicionalmente, en la Figura 6 se muestra el comportamiento de la temperatura después de estabilizarse.

### 3.1.3 Enfriamiento de recipiente portamuestra

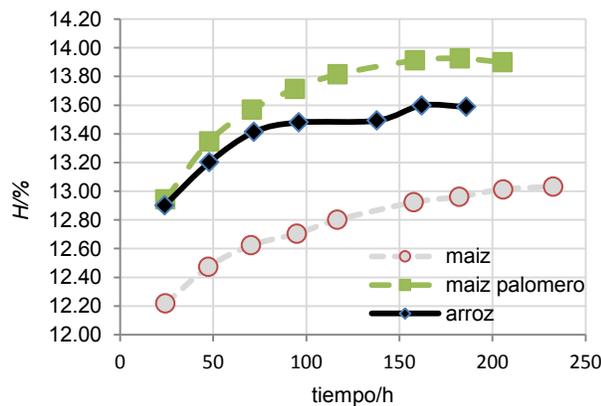
La curva de enfriamiento de un recipiente después de estar expuesto en la celda de secado y colocarse al ambiente se muestra en la Figura 7. El tiempo en el que el recipiente se enfría es aproximadamente 30 minutos, el cual es el tiempo en el que las muestras se deben mantener en el desecador después del secado.



**Fig. 7.** Curva de enfriamiento de un recipiente después de estar expuesto al vacío.

### 3.2 Curvas de secado

Se obtuvieron curvas de secado de muestras de maíz, maíz palomero, arroz, frijol negro, frijol pinto y cebada maltera. En la Figura 8 se presentan las curvas de secado para muestras de maíz, maíz palomero y arroz.

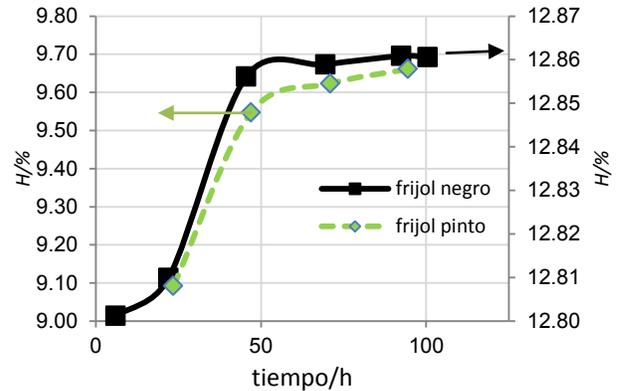


**Fig. 8.** Curvas de secado de muestras de maíz, maíz palomero y arroz.

En la Figura 8 se observa que los tiempos de secado fueron de 180 h para maíz palomero, 210 h

para maíz y 160 h para arroz. Se consideró que se alcanzó masa constante cuando en dos mediciones consecutivas (realizadas en 12 h) el cambio de masa no es mayor que la incertidumbre de la balanza.

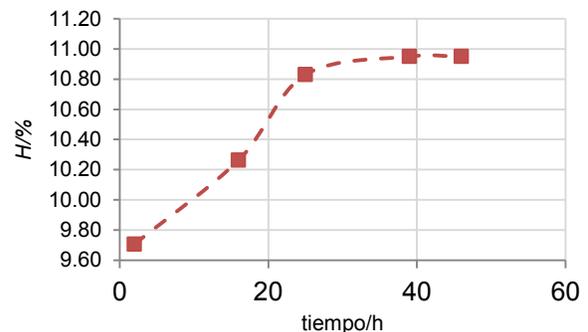
En las figuras 9 y 10 se presentan las curvas de secado para muestras de frijol negro, frijol pinto y cebada maltera. Los tiempos de secado para frijol negro y pinto son similares (aproximadamente 70 h).



**Fig. 9.** Curvas de secado de muestras de frijol negro.

En las muestras de frijol pinto se observan unas oscilaciones, lo cual se debe a que las muestras secas absorbieron agua del ambiente del laboratorio debido a que la balanza mostró problemas para estabilizarse.

Las muestras de cebada maltera se estabilizaron a aproximadamente 40 h. En las primeras 25 h se vaporizó la mayor cantidad de agua, posteriormente el secado se realizó con mayor lentitud.



**Fig. 10.** Curvas de secado de muestras de cebada maltera.

Para los granos medidos, las curvas de secado muestran que en las primeras horas se extrae la mayor cantidad de agua, posteriormente la

velocidad de secado se reduce hasta que se alcanza la condición de masa constante.

**3.3. Estimación de la incertidumbre**

La estimación de la incertidumbre se realizó sobre la base de la GUM [13], de donde se obtuvo la ecuación (2).

$$uH / \% = \sqrt{\left(\frac{\partial H}{\partial m_h}\right)^2 u^2 m_h + \left(\frac{\partial H}{\partial m_s}\right)^2 u^2 m_s + \left(\frac{\partial H}{\partial m_R}\right)^2 u^2 m_R} \quad (3)$$

Donde  $u m_h$  es la incertidumbre de la masa húmeda,  $u m_s$  es la incertidumbre de la masa seca,  $u m_R$  es la incertidumbre de la masa del recipiente.

Los resultados obtenidos para los granos utilizados se presentan en la Tabla 3.

**Tabla 3. Incertidumbre estimada por el método de secado al vacío.**

Tipo de grano	H/%	uH/%
Maíz	13.08	0.09
Maíz palomero	14.18	0.12
Arroz	12.49	0.12
Frijol negro	12.81	0.12
Frijol pinto	12.81	0.12
Cebada maltera	10.94	0.12

La mayor contribución de la incertidumbre estándar combinada fue debida a la repetibilidad de las mediciones de la masa seca (90 %), mientras que la de menor contribución de debida a masa húmeda.

Los valores de incertidumbre mostrados en la Tabla 3 fueron calculados con un factor de cobertura  $k=1$ . De los resultados obtenidos se observa que el sistema puede usarse para la calibración de medidores comerciales de contenido de humedad en granos, cuyas incertidumbres generalmente se encuentran entre 0.5 % y 1.0 % en contenido de humedad.

**4. CONCLUSIONES**

Se desarrolló un sistema de secado al vacío para determinar el contenido de humedad en varios materiales sólidos, el cual se caracterizó en el intervalo de 40 °C a 80 °C y a una presión menor de 5 kPa. El sistema está integrado por un baño líquido, una celda de secado y una celda auxiliar.

La caracterización permitió determinar la estabilidad de la temperatura del baño líquido, de la celda de secado así como el tiempo de enfriamiento requerido para realizar las mediciones de contenido de humedad.

Se obtuvieron curvas de secado en granos de maíz, maíz palomero, arroz, frijol negro, frijol pinto y cebada maltera, a una temperatura de aproximadamente 67 °C en muestras molidas.

Los granos que mayor tiempo requieren para secarse son el maíz blanco y el maíz palomero, los cuales requieren entre 210 h y 180 h. La cebada maltera se secó en aproximadamente 40 h y es la que menos tiempo de secado requiere.

Finalmente, se realizó la estimación de la incertidumbre de los granos medidos y se obtuvo una incertidumbre estándar menor de 0.12 % ( $k=1$ ) en contenido de humedad para los granos medidos. Esta incertidumbre es suficiente para utilizar el sistema en la calibración de medidores comerciales de contenido de humedad en granos, los cuales tienen incertidumbres del orden de 1 % en contenido de humedad.

**Contribuciones**

Enrique Martines L., Realizó el diseño y construcción del sistema, realizó las mediciones, el análisis de resultados y la escritura.

Leonel Lira C., Aportó ideas para la caracterización del sistema, y apoyó en la escritura y corrección del artículo.

**REFERENCIAS**

[1] Handbook of industrial drying, CRC Press, Third edition, Edited by Arum S. Mujumdar, chapter 29, pp. 689-712, 2006.

[2] Z. Chen, Primary Driving Force in Wood Vacuum Drying, PhD Thesis, Virginia Polytechnic Institute and State University, 1997.

[3] A. Ckic, I.Samardzic, A. Stonic, A contribution to the development of moisture measuring of vacuum-dried hygroscopic materials, 20, pp. 137-145, 2013.

[4] C.T. Reh, A. Gerber, J. Prodolliet, G.Vuataz, Water content determination in green coffee-Method comparison to study specificity and accuracy, Food Chemistry 96, 2006, pp 423-430.

- 
- [5] V.I. Malaryov, R.M. Proskuryakov, Analysis of heat and mass transfer in systems of dynamic thermovacuum hydrometry, *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, vol. 70. No. 5, 1997, pp 735-743.
  - [6] ISO 712, Cereals and cereal products- Determination of moisture content-Reference method (2009).
  - [7] ISO 6540:1980, Maize-Determination of moisture content (on milled grains and on whole grains).
  - [8] ISO 711-1985 (E), Cereals and cereal products- Determination of moisture content (basic reference method).
  - [9] ISO 1446:2001, Green coffee- Determination of the moisture (basic reference method).
  - [10] ICC standard 109/1:1960 (revised 1976), Determination of the moisture content of cereals and cereal products (Basic reference method).
  - [11] AOAC, International Method 925.09 b, Official Methods of Analysis of AOAC International, Determination of Moisture Content.
  - [12] R. Hardy, ITS-90 formulations for vapour pressure, frost point temperature, dewpoint temperature and enhancement factors in the ranged -100 to +100 C, *Proceedings of Third International Symposium of Humidity and Moisture*; vol.1, 1998, pp. 214-222.
  - [13] JCGM100:2008, GUM 1995 with minor corrections, Evaluation of measurement data-Guide to the expression of uncertainty in measurement, first edition September 2008, © JCGM2008.

## EQUIPO PARA LA MEDICIÓN DE LA CONDUCTIVIDAD TÉRMICA DE MATERIALES HOMOGÉNEOS Y HETEROGÉNEOS

Raúl Pável Ruiz Torres<sup>1</sup>, Raúl Ernesto Canto Cetina<sup>2</sup> y Leonel Lira Cortés<sup>3</sup>

- 1) Facultad de Arquitectura de la Universidad Autónoma de Chiapas, realizando Estancia Posdoctoral en la Facultad de Arquitectura de la Universidad Autónoma de Yucatán

[pavelvvg@msn.com](mailto:pavelvvg@msn.com)

- 2) Facultad de Arquitectura de la Universidad Autónoma de Yucatán  
Calle 50 s/n x 57 y 59 Ex-Convento de Mejorada (Centro Histórico), Mérida, Yucatán.

Tel. (999) 930-0900, [cetina@uady.mx](mailto:cetina@uady.mx)

- 3) Dirección de Termometría; Laboratorio de Propiedades Termofísicas

Centro Nacional de Metrología (CENAM)

Km 4,5 Carretera a los Cués, el Marqués, Querétaro, México.

Tel. (442) 2110500, fax 2110548, [llira@cenam.mx](mailto:llira@cenam.mx)

**Resumen:** En este documento se presenta un equipo para medir la conductividad térmica de materiales homogéneos y heterogéneos, que se desarrolló en la Facultad de Arquitectura de la Universidad Autónoma de Yucatán. Para el desarrollo del equipo e implementación se siguió la norma ASTM C177-97 “Método de prueba para determinar la conductividad térmica de materiales a través del aparato de placa caliente con guarda”, y para la calibración de los termopares se siguió la norma ASTM E 220-07a. El equipo se utilizó para medir la conductividad térmica de dos materiales certificados como referencia, los resultados corresponden a los medidos a una temperatura media de 46°C y muestran concordancia con los reportados en la literatura.

### 1. INTRODUCCIÓN

Actualmente existen diversas normas, tanto nacionales como internacionales en relación a la eficiencia energética, en la mayoría de ellas es necesario conocer las propiedades térmicas de los materiales para poder aplicar los métodos propuestos. Aunque en las normas se anexan listas de materiales con propiedades térmicas, no siempre se encuentran los materiales utilizados de manera local. Por tal motivo, en la actualidad es necesario contar aparatos que permitan medir las propiedades térmicas de los materiales; no sólo para las universidades, sino diferentes sectores enfocados al diseño bioclimático y a la aplicación de principios sustentables en sus proyectos. Existe demanda por determinar la conductividad térmica de materiales aislantes, materiales para la industria de la construcción que no son aislantes, así como la evaluación de muros, techos, sistemas de iluminación, ventanas, entre otros componentes en la edificación de viviendas (Lira Cortés et. al., 2010). Un método para medir la conductividad térmica de materiales es con un equipo de placa caliente con guarda en estado permanente; las soluciones de la Ley de Fourier en su formulación diferencial, empleando las condiciones de frontera adecuadas, permite resolver el problema de conducción de calor unidimensional y estacionario para geometrías planas, cilíndricas y esféricas (D'Adamo, J., Gronskis, A., & Juskoff, S., 2013).

Para el desarrollo del equipo e implementación se siguió la norma ASTM C177-97 “Método de prueba para determinar la conductividad térmica de materiales a través del aparato de placa caliente con guarda”, éste método presenta los criterios para elaborar el aparato de placa caliente con guarda, para su aplicación requiere: a) Condiciones de estado permanente, b) Flujo de calor unidimensional en la región de medición, c) Medir las temperaturas de las placas, d) Medir el espesor de la muestra y otros parámetros que puedan afectar al flujo unidireccional a través del área de medición de la muestra [1]. Para la calibración de los termopares se siguió la norma ASTM E 220-07a [2] “Método de prueba para la calibración de los termopares por técnicas de comparación”, específicamente el apartado “7.2.1. L 7.2.1 Liquid Baths” donde describe el procedimiento de calibración por medio de un baño térmico donde pueda mantenerse una temperatura constante y uniforme. Finalmente se revisaron diversos artículos nacionales e internacionales que permitieran contener elementos para el desarrollo del equipo, entre ellos están Borbón Almada, A., Cabanillas López, R., & Pérez Valenzuela, J. [3], Inocente Bojórquez, Set J. Castillo, & Lorena Puc. [4] y Lira Cortés et. al. [5]. A continuación se exponen los componentes del equipo que se desarrolló en la Facultad de Arquitectura de la Universidad Autónoma de Yucatán para medir la conductividad térmica de materiales homogéneos y heterogéneos.

## 2. EQUIPO

### 2.1. Adquisición de datos

Para la adquisición de datos se cuenta con dos Chasis de "National Instrument" (NI) CompactDAQ 9174 USB de 4 Ranuras, tiene un intervalo de temperatura de operación ambiente de -20 °C a 55 °C y con una altitud máxima de 5000 m; se pueden conectar 4 módulos de la Serie C. Para los módulos se utiliza el "NI 9213", tiene un intervalo de medición de voltaje de  $\pm 78.125$  mV, una resolución de 24 bits y 32 canales que permiten conectar 16 termopares simultáneamente, la incertidumbre de la medición de temperaturas para termopares del tipo J, K, T, E y N en el modo de alta resolución es de 0.02 °C; y para termopares de tipo B, R y S es de 0.15 °C (Fig. 1).



Fig. 1. CompactDAQ 9174 NI de 4 ranuras y Módulo NI 9213. Fuente: NI [6].

Para las pruebas que se presentan en este trabajo se utilizan termopares tipo "T", calibrados por medio de un baño térmico de acuerdo a la norma ASTM E 220-07a, se colocaron los termopares dentro del baño térmico dentro de tubos de ensaye para evitar el contacto directo con el agua (Fig. 2).



Fig. 2. Calibración de termopares utilizando baño térmico. Fuente: Propia.

### 2.2. Interfaz de medición en Lab-View

Para visualizar las mediciones en tiempo real se programó una interfaz utilizando Lab-View, consta de los siguientes elementos en el panel frontal (ver Fig. 3):

- Selección de intervalo de tiempo de medición en segundos.
- Gráfica con actualización dinámica con posibilidad de editar su visualización automática durante la medición.
- Indicadores de las mediciones de temperatura de la placa fría y caliente.
- Control para ingresar el valor de  $Q$  en Watts por metro cuadrado aplicado a la placa caliente.
- Control para ingresar el espesor ( $L$ ) del material evaluado en metros.
- Resultado del cálculo en tiempo real del valor de la conductividad térmica ( $\lambda$ ) y la resistencia térmica ( $R$ ).
- Control para elegir la carpeta de salida y nombre del archivo generado en formato TDMS para su aplicación directa en Excel.

Esta interfaz permite agregar o quitar nuevos termopares dependiendo del número de termopares necesarios, para el caso de esta prueba, donde se evaluó dos materiales homogéneos se utilizaron tres termopares ubicados al centro del área del material por cada placa (previamente se realizaron pruebas con 32 termopares en total por ambos lados, esto sirvió para definir el área significativa de medición); para casos de materiales heterogéneos se necesitarán un mayor número termopares de acuerdo a la composición del sistema que se evalúe.



Fig. 3. Interfaz de medición en Lab-View. Fuente: Elaboración propia.

### 2.3. Placa caliente

La fuente de calor que se utilizó es una resistencia eléctrica flexible cubierta de silicón de 2 metros cuadrados, con un límite de trabajo de 200°C, se agregó una lámina para homogeneizar la temperatura proporcionada por las resistencias, finamente se ensambló sobre una placa de poliestireno expandido de alta densidad de 5.08 cm (2") de espesor y placa madera, esto para facilitar su manipulación durante la pruebas (Fig. 4).

Para la regulación de la tensión eléctrica se utilizó un "Dimmer" de una potencia máxima de trabajo de 2000 watts, y para medir la tensión e intensidad eléctrica se usaron dos Multímetros digitales profesionales en modo de autorango, con capacidad de medir en modo CD (corriente directa) una tensión de 400 mV a 1000 V, y en modo CC (corriente alterna) de 400 mV a 750 V; con corriente directa miden de 0 a 10 Amperes y con corriente alterna de 0 a 20 Amperes, la medición de se indica a 1 mV; estos equipos se conectan directamente a los cables de la manta térmica (Fig. 4).



Fig. 4. Placa caliente. Fuente: propia.

### 2.4. Placa fría

Se utiliza un baño térmico que permite controlar la temperatura de salida de -25°C a 100°C (Fig. 5), su volumen de funcionamiento es de 13 a 21 L con opción de recirculación externa, trabaja con una presión máxima de 4.35 psi, la estabilidad de la temperatura que mantiene el aparato es de 0.02°C, y trabaja con un caudal de 17 L/min. Para enfriar la placa fría se fabricó un serpentín de cobre de diámetro de 12.7 mm (1/2") con área de 1m x 2 m (ver Fig. 6). El serpentín se colocó sobre una lámina y su aislamiento respectivo de poliestireno expandido de alta densidad, finalmente para su manejo y sujeción se unió a una superficie de madera.



Fig. 5. Baño térmico utilizado. Fuente: Propia.



Fig. 6. Serpentín para la placa fría. Fuente: Propia.

### 2.5. Sistema de montaje y estructura de soporte

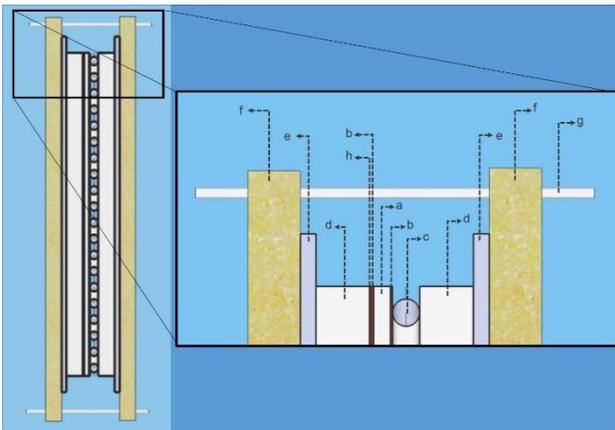
En los anteriores apartados se habló de que las placas se unieron a una superficie de madera para su fácil manejo, este sistema también permite aplicar presión sobre ellos y asegurar el contacto entre la placa fría y caliente con el material evaluado. Finalmente se monta sobre una estructura metálica la cual se calculó para soportar muros e inclusive sistemas de losas de concreto; una vez montado todo el sistema se aísla en todos los extremos. Dicha estructura de soporte fue diseñado para poder girar y así poder evaluar sistemas tanto verticales como horizontales, en la Fig. 7 puede observarse todo el sistema ensamblado, cabe mencionar que las dimensiones máximas al interior de la estructura es de 2.4 m x 2.4 m.



**Fig. 7.** Equipo para medir la conductividad térmica. Fuente: Propia.

**2.6. Esquema del equipo diseñado**

En la figura 8 se presenta un corte transversal el ensamblado y la lista de componentes del sistema



**Fig. 8.** Esquema transversal del equipo ensamblado. Fuente: Propia.

- a) Material a evaluar.
- b) Lámina metálica.
- c) Serpentín de cobre de 12.7 mm (1/2").
- d) Aislamiento térmico (placa de poliestireno expandido de alta densidad).
- e) Tablero de madera (para permitir el manejo del equipo y soporte).

- f) Barrotes de madera (como sistemas de sujeción y presión del sistema).
- g) Pernos metálicos (para generar presión en el sistema y lograr un mejor contacto entre las placas).
- h) Manta térmica flexible (compuesta de una resistencia eléctrica cubierta de silicón).

**3. DETERMINACIÓN DE LA CONDUCTIVIDAD TÉRMICA E INCERTIDUMBRE DE LA MEDICIÓN**

El valor de la conductividad térmica ( $\lambda$ ), se deduce de la ley de Fourier en estado permanente [5]:

$$\lambda = \frac{QL}{2A(\Delta T)} [w/m \cdot K] \tag{1}$$

La conductividad térmica ( $\lambda$ ) se determina a partir de los valores de la diferencia de temperatura entre las placas caliente y fría ( $\Delta T$ ), el espesor de la muestra ( $L$ ), el área de medición ( $A$ ) y la potencia eléctrica suministrada ( $Q$ ) cuando está en estado permanente [4]. Con el propósito de estimar la incertidumbre, se utilizó la guía para la estimación de la incertidumbre [6] y se realizó la propagación de incertidumbre de la ecuación (1).

$$\left(\frac{d\lambda}{\lambda}\right) = \sqrt{\left(\frac{dQ}{Q}\right)^2 + \left(\frac{dL}{L}\right)^2 + \left(\frac{dA}{A}\right)^2 + \left(\frac{d\Delta T}{\Delta T}\right)^2} \quad (2)$$

Donde  $dQ$  es la incertidumbre de la medición de intensidad eléctrica y  $Q$  es la intensidad eléctrica;  $dL$  es la incertidumbre de la medición del espesor del material evaluado y  $L$  el espesor del material;  $dA$  es la incertidumbre de medición del área del material y  $A$  es el área del material y  $d\Delta T$  es la incertidumbre de medición de los termopares y  $\Delta T$  es la diferencia de temperaturas entre la placa caliente y la fría.

#### 4. MATERIALES EVALUADOS PARA LAS PRUEBAS DEL EQUIPO

En la tabla 1 se presentan los materiales evaluados describiendo el espesor, el tamaño de la muestra evaluada y los valores de referencia de conductividad térmica que se utilizaron como parámetro de comparación con los resultados obtenidos de este trabajo.

**Tabla 1. Materiales evaluados, espesor, medida y valores de referencia de conductividad térmica.**

Material	Espesor del material	Medida de la muestra	valor de conductividad térmica de referencia ( $\lambda$ )
Placa de poliestireno expandido de alta densidad	0.0254 m	1 m x 2 m	Entre 0.022 W/m·K hasta 0.030 W/m·K [8]
Tablero de yeso marca "tablaroca" (USG México S. A. de C. V. Planta Puebla)	0.0127 m	1 m x 2 m	0.14 W/m·K (certificado por la ONNCCE para este producto) 0.16 W/m·K [8]

#### 5. RESULTADOS

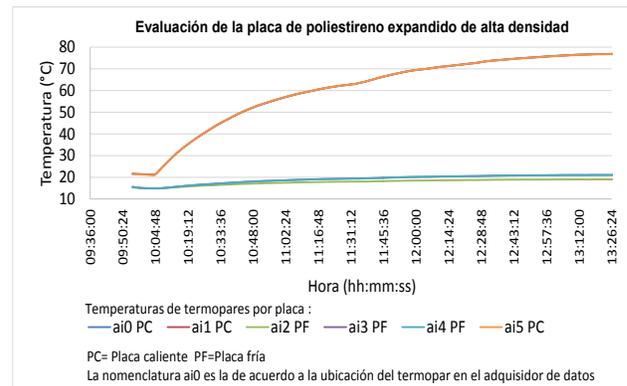
A continuación se presentan los resultados obtenidos de los materiales estudiados.

##### 5.1. Placa de poliestireno expandido de alta densidad

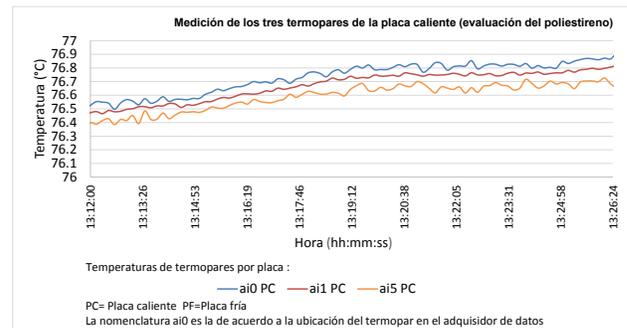
La conductividad obtenida para la placa de poliestireno expandido de alta densidad fue de 0.03  $w/m \cdot K$ , obtenido a una temperatura media del sistema de 48°C con una incertidumbre del 5.8%. La principal fuente de incertidumbre de este trabajo es

la precisión de medición de la potencia eléctrica suministrada a la placa caliente. Otro factor observado es que la incertidumbre aumenta cuando la diferencia de temperaturas entre las placas disminuye. La incertidumbre se considera aceptable de acuerdo a trabajos relacionados. En la Fig. 9 se presenta el resultado de medición hasta llegar al estado permanente o estable. Se realizaron varias pruebas obteniendo prácticamente el mismo valor a la misma temperatura media de trabajo, este resultado concuerda con el dato presentado en el documento de la ASHRAE [8].

En la fig. 9 no se aprecia los diferentes valores medidos de la placa caliente, por tal motivo en la fig. 10 se presenta la medición en estado estable de 14 minutos con un intervalo del eje "Y" de 76°C a 77°C, y como puede apreciarse la diferencia entre las mediciones es de 0.1°C aproximadamente.



**Fig. 9. Evaluación de la placa de poliestireno expandido de alta densidad. Fuente: Propia.**



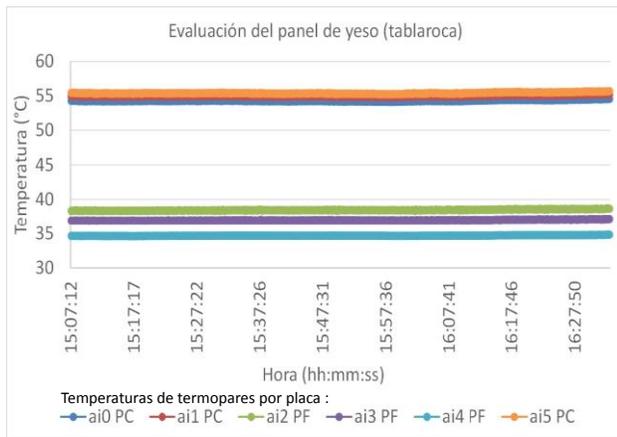
**Fig. 10. Medición de termopares en la placa caliente (evaluación del poliestireno). Fuente: Propia.**

Cabe mencionar que el cálculo de la conductividad térmica se obtuvo de un promedio de los valores medidos de los tres termopares y fueron colocados sobre la placa metálica sin dejar ninguna separación

entre los componentes del sistema para evitar dejar espacios de aire entre las placas y la muestra.

## 5.2. Tablero de Yeso (Tablaroca)

La conductividad térmica obtenida para el tablero de yeso (tablaroca) fue de  $0.1471 \text{ w/m}\cdot\text{K}$  a una temperatura media de  $46^\circ\text{C}$  con una incertidumbre de 6.9%. En este caso la incertidumbre fue mayor debido a que la diferencia de temperaturas entre las placas fue menor. El resultado de conductividad térmica concuerda con el dato certificado para este material. En la Fig. se presenta una gráfica del momento que comienza el estado permanente hasta una hora después. Cabe mencionar que la estabilización fue más lenta para el poliestireno que la tablaroca.



**Fig. 11.** Evaluación del panel de yeso (tablaroca).  
Fuente: Propia.

## 6. CONCLUSIONES

Se concluye que el equipo cumple con el propósito de medir materiales homogéneos, ya que los valores de conductividad térmica coinciden con los valores proporcionados por el fabricante o indicados en la literatura. También los valores de incertidumbre están en el intervalo de trabajo de equipos realizados para este propósito aunque puede mejorarse con la integración de componentes más precisos. Las ventajas del equipo radican en su dimensión, ya que se pueden medir placas o sistemas de muros tal cual estarían instalados en la edificación, también permite que por el área del equipo el mismo material funciona como la guarda, por ello la decisión de que el área de medición sea al centro del área del material. Otra función importante del equipo es que permite medir y

evaluar la conductividad térmica de sistemas en vertical o en horizontal. El siguiente paso es medir materiales heterogéneos y caracterizar materiales locales para poder aplicar ese conocimiento en el proceso de diseño en búsqueda de un mejor comportamiento térmico de la edificación y condiciones de confort térmico.

## AGRADECIMIENTOS

A CONACYT por la beca otorgada para realizar la estancia posdoctoral del Dr. Raúl Pável Ruiz Torres que permite participar en el proyecto "Conclusión y habilitación de equipo para la determinación de la conductividad térmica de materiales homogéneos y heterogéneos" coordinado por el Dr. Raúl Ernesto Canto Cetina de la Facultad de Arquitectura de la Universidad Autónoma de Yucatán.

## REFERENCIAS

- [1] ASTM C177-97. Método estándar de prueba para los materiales de conductividad térmica a través de la placa caliente guardada.
- [2] ASTM E 220-07a. Standard Test Method for Calibration of Thermocouples By Comparison Techniques.
- [3] Borbón Almada, A. C. Determinación experimental de la resistencia térmica en muros de bloque de concreto hueco. 32 Semana Nacional de Energía Solar, 2008.
- [4] Inocente Bojórquez, S. J. Propiedades térmicas de materiales utilizado para la edificación de vivienda en el caribe mexicano (ABC-30). 32 Semana Nacional de Energía Solar (ANES), 2008.
- [5] Lira Cortés, L. S. DISEÑO DEL SISTEMA DE MEDICIÓN DE CONDUCTIVIDAD TÉRMICA. Simposio de Metrología 2010.
- [6] National Instrument (NI) CompactDAQ USB Data Acquisition Systems, diciembre de 2013.
- [7] ASHRAE. American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers. Handbook: Fundamentals (SI Edition). Atlanta, GA, 2009.

# TÉCNICAS DE RECOCIDO Y TEMPLADO DE TERMÓMETROS DE RESISTENCIA DE PLATINO ESTÁNDAR EMPLEANDO DISTINTOS TIPOS DE HORNOS EN EL LATU

Robatto, O., Ponticorbo, V.  
Laboratorio Tecnológico del Uruguay (LATU)  
Av. Italia 6201, Montevideo, Uruguay, C.P.11500  
+59826013724/Ext.1207

**Resumen:** Se han empleado distintas técnicas en hornos no fabricados para realizar recocido y/o templado, sobre un patrón de trabajo número de serie 3189 y otro patrón de referencia número de serie 274234 en un intento de llegar a restaurar valores de resistencia en el punto triple de agua cercanos a los originales (variación menor o igual a 3 mK) Los resultados obtenidos indican un re establecimiento de las condiciones para el patrón de referencia N° 274234 y una mejora parcial para el termómetro patrón de trabajo N° 3189. Los resultados de todos los procedimientos empleados se discuten a continuación.

## 1. INTRODUCCIÓN

LATU es el Instituto Nacional de Metrología de Uruguay (NMI) y tiene entre sus tareas el mantenimiento de los patrones nacionales de temperatura, tales como celdas de puntos fijos de mercurio (Hg), punto triple de agua, punto de fusión del galio (Ga), punto de congelación del estaño (Sn), punto de congelación del zinc (Zn) y punto de congelación del aluminio (Al)..

Dentro de la realización del mantenimiento de patrones es necesario mantener en estado de calibración a los termómetros de resistencia de platino que se emplean como patrones para poder realizar otras calibraciones, y uno de los controles que se efectúa para poder evaluar su estabilidad es la realización de verificaciones intermedias en el punto triple de agua (PTA).

Los valores obtenidos se pueden ingresar en gráfico de control no estadístico que permite determinar si existen cambios impredecibles en el valor de la resistencia en el punto triple de agua que indiquen que un termómetro de resistencia de platino haya sufrido oxidación, o efectos de deformación térmica elástica, plástica o inelástica. Berry<sup>[1]</sup>, define estos efectos de deformación térmica y determina que el máximo cambio que se puede producir por deformación elástica para un SPRT (valor nominal de 25 ohm), que ha sufrido un proceso de recocido es el correspondiente a un cambio en su valor de resistencia nominal correspondiente a 0,36 °C. Para poder lograr que un termómetro de resistencia de platino estándar recupere sus características originales en forma parcial o total, se emplean técnicas de recocido o templado. En metalurgia, se define el recocido como el proceso de calentamiento de un metal hasta determinada

temperatura dejándolo a esta última para luego dejarlo enfriar en forma lenta.

El templado se define como el tratamiento térmico en el cuál se calienta un metal hasta un determinado valor de temperatura y se lo deja por un tiempo a esa misma temperatura y luego se lo deja enfriar a temperatura ambiente en forma brusca.

Estos procesos buscan modificar, ablandar, recuperar la estructura y eliminar los óxidos formados en el platino empleado en los termómetros de resistencia de platino estándar. Si el valor de la resistencia de un termómetro de platino en el punto triple de agua se ve incrementado a lo largo de calibraciones sucesivas, el instrumento sufrió oxidación. Los patrones de referencia deben mantenerse muy estables, ya que se los emplea para controlar las calibraciones que se realizan de otros patrones internos o externos, un patrón de referencia para calibraciones en puntos fijos se considera estable si su variación del valor de la resistencia entre el principio y el final de una calibración en puntos fijos ITS-90. Se toma como criterio en Latu que no existan variaciones en el punto triple de agua superiores a 1,5 mK entre el principio y el final en un ciclo térmico de calibración en puntos fijos entre el punto de congelación del aluminio y el punto triple de mercurio. Se adopta este valor debido a que es el doble del criterio establecido en la NIST Special Publication 250-81.

Se han sometido a técnicas de recocido o templado a dos termómetros de resistencia de platino estándar que se emplean en dos tipos de actividades con exigencias bien distintas:

Uno de ellos, ( N° 3189) se emplea como patrón de trabajo en un bloque seco para calibrar termómetros

en el intervalo de valores de temperatura comprendido entre 200 °C y 400 °C.

El otro, (N° 274234), se emplea como termómetro de resistencia de platino de seguimiento para la realización de los puntos fijos ITS-90 que se emplean para calibrar usualmente los otros patrones de trabajo que posee el laboratorio.

El criterio de aceptación para el termómetro N° 274234 va a ser más estricto que para el termómetro N° 3189, ya que el primero se emplea solamente para controlar la calibración mediante las celdas de puntos fijos que posee el LATU. El termómetro N° 3189 se emplea como patrón para calibraciones por comparación de termómetros de más baja precisión mediante medios isotérmicos que también poseen las mismas características. El presente trabajo describe los intentos de realizar recocido y/ o templado en LATU sin poseer un horno de recocido o convencional para dos termómetros de resistencia de platino estándar.

## 2. Procedimientos experimentales y tratamiento de datos

### 2.1 Materiales y equipos

La Tabla 1 indica las características de los dos termómetros sometidos a los procesos de recocido o templado.:

**Tabla 1.** Características de los instrumentos sometidos a recocido o templado

Instrumento/modelo/n°serie	Características importantes
N° 3189	Vaina metálica
N° 274234	Vaina de cuarzo

Los hornos empleados para la realización de las técnicas de recocido o templado fueron los siguientes:

**Tabla 2.** Características de los hornos empleados en los distintos recocidos o templados, el horno tubular se empleó solamente con el termómetro N° 3189 en esa oportunidad.

Horno	Características	Año de empleo
Comercial	Tubular	2005*
Comercial	Pozo seco / Gemini B	2011/2012
Comercial	Tres zonas/9260	2013

Las celdas empleadas para la medición del valor de la resistencia en el punto triple de agua posteriormente fueron:

**Tabla 3.** Celdas empleadas para mediciones en el punto triple de agua

Celda	Número de serie
CENAM	001
Comercial	65-561

Las mediciones de resistencia efectuadas se realizaron mediante los siguientes equipos:

**Tabla 4.** Puentes utilizados para efectuar las mediciones

Puente AC/DC	Número de serie
F700	001
F18	65-561

**Tabla 5.** Resistores utilizados como patrones

Resistores AC/DC	Valor nominal/Ω
Modelo 5685 A /N° 269735	25
Modelo 5685 A /N° 269736	100

Los resistores citados se encuentran sumergidos en un baño especial para resistores modelo LR-150-M empleando como fluido aceite mineral y a un valor de temperatura igual a 20 °C. Actualmente y no en el momento en que se efectuaron estas mediciones, los resistores fueron sustituidos por otros resistores iguales que se encuentran calibrados por el National Physical Laboratory (NPL).

### 2.2 Técnicas empleadas

A los efectos de ser claros en el desarrollo del trabajo efectuado con cada uno de los termómetros se efectúa la descripción de las técnicas realizadas para cada uno de los termómetros por separado.

#### 2.2.1 Termómetro N° 3189

Este termómetro tuvo una variación muy importante en la resistencia en el punto triple de agua ( mayor a 50 mK) lo que condujo a tratar de realizar su envejecimiento antes que el de cualquier otro termómetro.

Las técnicas empleadas con el termómetro N° 3189 fueron las que se describen a continuación y este es el único caso en que se empleó el recocido que es el tratamiento térmico más adecuado. Pero el empleo de un horno tubular posee otros riesgos

como la contaminación del termómetro por ser un horno de calibración para termopares. Por este motivo no se empleó más.

**Tabla 6.** Procedimientos de recocido o templado realizados al termómetro Rosemount

Año	Equipo	Duración/Valor de temperatura
2004	Tubular	8 horas/660 °C/457 mm/ recocido
2005	Pozo seco	2 horas/480 °C/200 mm/templado
2011	Pozo seco	2 horas/480 °C/200 mm/templado
07/06/2013	Tres zonas	15 minutos/660 °C/200 mm /templado
07/06/2013	Tres zonas	15 minutos/660 °C/200 mm /templado
07/06/2013	Tres zonas	15 minutos/660 °C/200 mm /templado
07/06/2013	Tres zonas	Toda la noche/ 660 °C/200 mm /templado

**2.2.2 Termómetro N° 274234**

Este termómetro tenía un comportamiento muy estable con respecto al punto triple de agua, pero en 2011 sufrió un cambio de aproximadamente 6 mK en el punto triple de agua de causas desconocidas. La siguiente tabla muestra las técnicas realizadas a este termómetro

**Tabla7.** Procedimientos de templado realizados al termómetro N° 274234.

Año	Equipo	Duración/Valor de temperatura
14/02/2011	Pozo seco	2 horas/480 °C/200 mm/templado
15/08/2011	Pozo seco	2 horas/480 °C/200 mm/templado
16/08/2011	Pozo seco	2 horas/480 °C/200 mm/ templado
26/08/2011	Pozo seco	2 horas/480 °C/200 mm/ templado
19/04/2013	Tres zonas	2 horas/ 660°C/ 200 mm/templado
25/04/2013	Tres zonas	15 minutos/660 °C/ 200 mm/ templado
26/04/2013	Tres zonas	Toda la noche/660 °C/ 200 mm/templado
10/06/2013	Tres zonas	Estabilización/ 660 °C/ 200 mm/templado
12/06/2013	Tres zonas	Estabilización/660 °C/ 200 mm/ templado

La expresión de los datos que se han obtenido de la variación del valor de la resistencia en el punto triple de agua se realiza en función de datos iniciales base obtenidos de la calibración de estos dos instrumentos en otro laboratorio nacional de metrología, que es en este caso el Physikalisch Technische Bundesanstalt (PTB).

Hay que decir que existen datos anteriores para el termómetro Rosemount de un certificado de calibración en el NBS en (acrónimo empleado por el NIST anteriormente), se decide no emplear el mismo porque hace referencia al punto hielo en vez de al punto triple de agua.

La variación de la resistencia en el punto triple de agua con respecto al valor inicial de calibración está dada por la siguiente ecuación:

$$\Delta T = \frac{(R_{TPW_i} - R_{TPW_{PTB}})}{R_{TPW_i} * (\partial W_r / \partial T)_{TPW}} * 1000 \quad (1)$$

Donde:

$R_{TPW_i}$  = Valor de la de la Resistencia en cada medición efectuada en LATU en ohm

$R_{TPW_{PTB}}$  = Valor de resistencia referencia del certificado inicial de calibración en PTB para cada uno de los termómetros en ohm

$(\partial W_r / \partial T)_{TPW}$  = Derivada primera del polinomio de referencia ITS-90[1] en el punto triple de agua(K<sup>-1</sup>).

1000= Factor de conversión de 1000 mK/K.

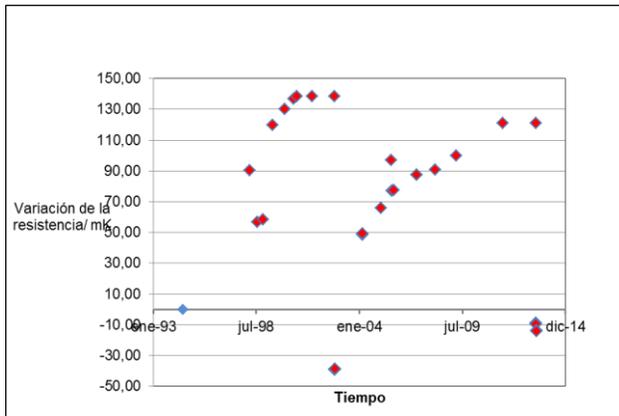
Se elige la ecuación anterior porque es más fácil de visualizar que la representación gráfica de esta forma. Se ha visto en otras publicaciones (incluso anteriormente se realizó eso mismo en otros artículos aquí), la representación mediante la variación de la resistencia y honestamente resulta más sencillo representar los gráficos en unidades de temperatura.

**3. RESULTADOS**

Los resultados obtenidos y su procesamiento se muestran a continuación:

**3.1. Resultados Termómetro N° 3189**

En la figura 1 se muestran los resultados obtenidos para este instrumento.



**Fig. 1.** Gráfico de variación de resistencia en el punto triple de agua en el tiempo para el termómetro S/N 3189

Este termómetro presentó un comportamiento bastante de acuerdo con su uso en altos valores de temperatura y con poco cuidado debido a que se le ha mantenido en el pozo seco durante varias horas a más de 400 °C. Esto se sabe que influye en el estado de oxidación del platino que lo constituye. El punto en azul representa la referencia de la calibración realizada en el PTB. El recocido realizado por primera vez mediante el horno tubular Heraeus en el año 2004 no efectivo ya que la resistencia en el punto triple de agua casi recobró el valor antes de la realización del recocido, quedó 20 mK por debajo de los 150 mK originales que se había apartado en los primeros años., Posteriormente se practicaron dos templados más en el pozo seco a 480 °C por dos horas y no se pudo recobrar el valor final de resistencia del año 2004, pero el valor permaneció bastante constante entre 2011 y 2013.

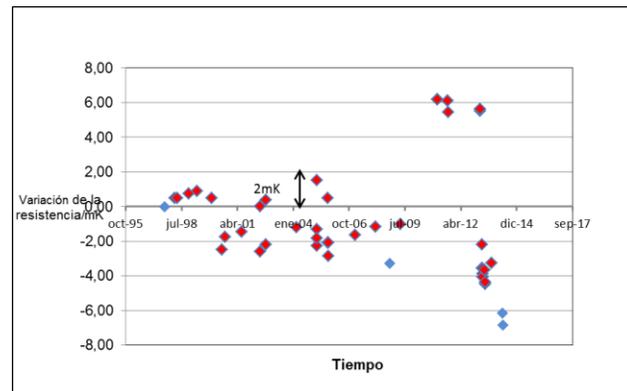
Cuando se practicó nuevamente la técnica de templado en el horno de tres zonas en junio de 2013 a 660 °C, el valor que resistencia en el punto triple de agua queda 14 mK por debajo de valor de referencia tomado y no se ha vuelto a medir aún. Sin embargo se han tomado medidas con respecto a un uso más apropiado del mismo ya que no se deja en el bloque a valores altos de temperatura por mucho tiempo como antes. Lo que si no se puede determinar de forma tan clara es si todas componentes de

Con respecto a los valores de temperatura a los que se practicó el templado, a 660 °C fue más efectivo, y esto podría tener que ver con los distintos tipos de óxidos del platino. Es muy probable que el termómetro en cuestión, al haber estado expuesto por mucho tiempo a valores de temperatura en el intervalo de 300 °C hasta 420 °C, haya sufrido la

difusión de PtO<sub>2</sub> dentro del platino mismo y se haya formado óxido de platino tridimensional, si se observa lo que sucedió en el gráfico luego del primer templado, se volvió a formar este óxido tridimensional[2], aunque no tan rápido como la vez anterior, incrementándose el valor de resistencia más de 100 mK. EL tratamiento realizado a este termómetro que fue por un intervalo de tiempo mayor a 10 horas le otorgó estabilidad, las medidas realizadas al final muestra una diferencia de 0,39 mK. Esto es auspicioso para un termómetro que pudo haber sido considerado defectuoso por esa variación de más de 100 mK en el punto triple de agua pero que se pudo restaurar [2].

### 3.2. Resultados Termómetro N° 274234

En la figura 2 se presentan los resultados obtenidos para el termómetro citado.



**Fig. 2.** Gráfico de variación de resistencia en el punto triple de agua en el tiempo

Aquí cabe realizar otras aclaraciones con respecto al empleo de este termómetro. Este termómetro viene siendo empleado como termómetro de referencia para realizar el seguimiento de la realización de los puntos fijos. Fue elegido para sustituir al termómetro de referencia anterior que se rompió porque tenía un comportamiento bastante estable en el punto triple de agua entre los años 1997 y 2007 y una historia de calibraciones importante en otro Instituto Metrológico Nacional. Los puntos azules representan tres calibraciones realizadas en PTB en 1997, 2010 y 2014.

En el medio y a pesar de que se empleaba como patrón en un baño con agua desde 5 °C a 90 °C no sufrió alteración de más de 3 mK en el valor de la resistencia en el punto triple de agua.

Lo que es importante destacar además es el salto de aproximadamente 6 mK que se produce en entre abril de 2009 y noviembre de 2011.

Es entonces que se realiza la técnica de templado a 480 °C, en términos numéricos el descenso del valor de la resistencia es de 0,8 mK, nada más.

Finalmente, cuando llega el horno de tres zonas 9260 y se comienza el trabajo con la nueva celda de aluminio, se realiza el primer envejecimiento el 19/04/2013 y se repite dos veces el 25/04/13 y 26/04/2013. Se vuelve emplear el termómetro en junio y se mantiene estable, las variaciones son menores a 1 mK.

Se realizan mediciones en el punto triple de agua el 08/10/2013 y el valor obtenido presenta una variación de 1,1 mK respecto al valor anterior lo cual se considera aceptable.

Cuando se envía a calibrar este termómetro al PTB, se obtienen los dos valores últimos graficados en celeste, que presentan un nuevo descenso de aproximadamente 3 mK.

Esto si puede explicarse en parte porque PTB no efectúa templado sino recocido. Esto mismo se puede observar en la publicación efectuada por Ancsin y Mendez-Lango <sup>[2]</sup> que estudiaron el comportamiento de distintos termómetros de resistencia de platino con respecto a tratamientos térmicos a 650 °C realizando templado o recocido. El valor obtenido para la resistencia en el punto triple de agua es mayor cuando se usa una técnica de templado que el obtenido mediante una técnica de recocido como lo realiza el PTB. El termómetro en cuestión permanece bastante estable luego de la calibración efectuada por PTB ( variación de 0,7 mK entre el principio y el final de todo el ciclo térmico de calibración según informe de calibración del PTB 7.4-1.1-13-63 del 25 de abril de 2014..

#### 4. DISCUSIÓN

Lo mejor que se puede concluir de estos datos es que hay que tratar de mantener los termómetros de resistencia de platino sometidos la menor cantidad de tiempo posible a altos valores de temperatura (mayor que 350 °C) para que no sufran ni tensiones térmicas de tipo elástica, plástica, inelástica y fenómenos oxidativos Debido a las variaciones obtenidas en la resistencia para ambos termómetros se puede inferir que ninguno de los dos ha sufrido deformación plástica, pero los dos han sufrido procesos oxidativos, deformaciones elásticas y deformaciones inelásticas. Es difícil poder discernir de cuál magnitud ha sido cada una de ellas porque estos experimentos no fueron diseñados para poder evaluar cada uno de estos aspectos.

Se pueden realizar técnicas de recocido y templado en hornos que no sean para tal propósito a pesar de que pueda existir contaminación por difusión de

los metales, a los valores de temperatura en los que trabaja LATU.

Se puede recuperar instrumentos que parece que ya no serían útiles para realizar calibraciones, el caso del termómetro N° 3189 es evidencia de ello, ese termómetro se utiliza como patrón en un bloque Isotech en calibraciones por comparación, y mientras se controle periódicamente (semestralmente) el valor de su resistencia en el punto triple de agua se puede seguir empleando.

La desventaja mayor de este método sin horno de envejecimiento convencional es la posibilidad de contaminación.

#### 5. CONCLUSIONES

Es necesaria la realización en forma sistemática de un control periódico de los patrones de referencia y de trabajo para poder verificar la estabilidad de los mismos en el punto triple de agua. Es necesario no someter los patrones de trabajo y de referencia a valores de temperatura demasiado altos en la medida que esto no sea necesario.

El control en el punto triple de agua no excluye de ninguna manera a otros controles como los valores que se obtienen al realizar los puntos fijos del mercurio (Hg), galio (Ga) y aluminio (Al) que también son requerimientos para establecer si un termómetro de resistencia de platino es apto o no.

La posibilidad de realizar técnicas de recocido o templado en el caso de que se encuentre un problema permite poder trabajar con la posibilidad de corregir problemas.

De todas formas es necesario determinar mejor una manera sistemática de cómo trabajar con técnicas de recocido para poder mantener los termómetros de resistencia de platino estables con respecto a su valor de resistencia en el punto hielo, en la mayoría de los casos se realizó templado cuando lo que correspondía hacer era recocido, se continuará trabajando en el tema con mayor información.

#### AGRADECIMIENTOS

A Gregory F.Strouse por proporcionar la técnica de recocido a 480 °C.

Al Dr. Edgar Mendez Lango por explicarme que se pueden utilizar hornos que no son para envejecimiento para poder realizarlo.

**REFERENCIAS**

- [1] Berry, R. J, "Thermal Strain Effects in Standard Platinum Resistance Thermometers, Metrologia 19, 37-47 (1983).
- [2] Ancsin, J, Mendez-Lango, E., " The reproducibility of some thermometric fixed points and the accuracy of temperature measurements using platinum resistance thermometers Metrologia 36 117(1999).
- [3] H.Preston-Thomas,"TheInternational Temperature Scale of 1990" ,Metrologia 27 pag 3-10, 1990.
- [4] CCT-WG3 on Uncertainties in Contact Thermometry, D.R.White, M. Ballico, V. Chimenti,S.Duris, E. Filipe, A. Ivanona, A. Kartal Dogan, E. Mendez-Lango, C. Meyer, F. Pavese, A. Peruzzi, E. Renaot, S. Rudtsch, K.Yamazawa, "Uncertainties in the Realisation of SPRT, Subranges of the ITS-90 pag. 27, CCT WG3:July 2009

# MEDICIÓN DE EMISIVIDAD DE CALIBRADORES PLANOS EN EL CENAM

Daniel Cárdenas-García  
 Centro Nacional de Metrología (CENAM)  
 Km 4.5 Carretera a los Cués, Municipio el Marqués, Qro. C.P. 76246 México  
 (442)2110500, dcardena@cenam.mx

**Resumen:** Para la calibración de algunos termómetros de radiación es útil contar con superficies radiantes de mayores dimensiones que las de las aperturas típicas de las cavidades de referencia de alta emisividad. Los calibradores planos cuentan con ese tipo de superficies y se requiere conocer su emisividad espectral para poder utilizarlos con equipos con diferentes intervalos espectrales de trabajo. En el CENAM se desarrolló un patrón de medición de emisividad espectral normal que permite estimar la emisividad de las superficies radiantes de los calibradores planos. En este trabajo se describe el patrón de emisividad espectral normal y se presenta un ejemplo de medición de emisividad de un calibrador plano.

## 1. INTRODUCCIÓN

Algunos termómetros de radiación (TR) tienen un campo de visión de más de 8 cm de diámetro a distancias menores que un metro. Para la calibración de estos equipos, es útil contar con calibradores planos (CP) con superficies radiantes de dimensiones mayores que las de las aperturas típicas de las cavidades de referencia de alta emisividad. En general los CP se calibran radiométricamente, pero para poder utilizarlos con TR que tienen diferentes longitudes de onda de trabajo, se requiere conocer la emisividad espectral de sus superficies radiantes. Con el patrón de medición de emisividad espectral normal del CENAM se puede realizar este tipo de mediciones. Con este sistema también es factible medir algunos materiales y recubrimientos opacos, para evaluar el cumplimiento de requisitos de emisión y absorción de energía radiante y así seleccionar materiales para aplicaciones donde es de interés la transferencia de energía por radiación.

## 2. CONCEPTOS BÁSICOS

La radiancia espectral de un cuerpo negro  $L_{\lambda;CN}(T)$  que se encuentra a una temperatura  $T$ , en kelvin, está dada por la Ley de Planck [1]:

$$L_{\lambda;CN}(T) = \frac{c_{1L}}{\lambda^5 \left[ \exp\left(\frac{c_2}{\lambda T}\right) - 1 \right]} \quad (1)$$

Donde,  $c_{1L}$  es la primera constante de radiación para radiancia espectral,  $1.19104 \times 10^8 \text{ W } \mu\text{m}^4 \text{ m}^{-2} \text{ sr}^{-1}$ , y

$c_2$  es la segunda constante de radiación, igual a  $1.4388 \times 10^{-2} \text{ mK}$  [2].

La radiancia espectral de una superficie opaca,  $L_{\lambda;S}(T)$ , es igual a la radiancia espectral de un cuerpo negro, a la temperatura de la superficie, multiplicada por la emisividad espectral de la superficie,  $\varepsilon_{\lambda;S}(T)$ :

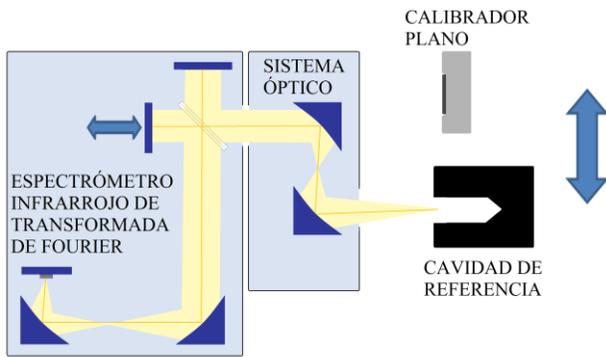
$$L_{\lambda;S}(T) = \varepsilon_{\lambda;S}(T) L_{\lambda;CN}(T) \quad (2)$$

La emisividad espectral es una cantidad adimensional cuyo valor se encuentra entre cero (para superficies que no emiten, i.e. perfectamente reflectoras) y uno (para superficies emisoras perfectas: cuerpos negros). La emisividad espectral normal es la emisividad espectral medida en la dirección normal a la superficie.

Experimentalmente, es posible obtener la emisividad espectral normal de una superficie opaca por el método de comparación de las señales medidas con un espectrómetro infrarrojo de transformada de Fourier debidas a la radiancia espectral normal de la muestra y la radiancia espectral de una cavidad de referencia a la misma temperatura que la muestra [3].

## 3. ARREGLO EXPERIMENTAL

En la Figura 1 se muestra el diagrama con los componentes principales del patrón de medición de emisividad espectral normal del CENAM.



**Fig. 1.** Diagrama con los componentes principales del patrón de medición de emisividad espectral normal del CENAM.

Como se puede ver en la Figura 1, los componentes principales del sistema de medición son: un soporte-calefactor donde se coloca la muestra, una cavidad de referencia, un espectrómetro infrarrojo de transformada de Fourier, y un sistema óptico, formado por un espejo parabólico y uno elíptico, para guiar la radiación desde la muestra, o la cavidad de referencia, hasta el espectrómetro. Adicionalmente, se tienen termómetros de contacto para medir la temperatura de la cavidad de referencia y de la muestra. El arreglo experimental de los componentes y equipos está sobre una mesa óptica. Para la medición se colocan alternativamente la muestra y la cavidad de referencia, que están aproximadamente a la misma temperatura, mayor que la temperatura ambiente, en el campo de visión del espectrómetro. Adicionalmente, se mide la radiancia de la cavidad de referencia a temperatura ambiente para tomar en cuenta los efectos del medio ambiente y del arreglo experimental en las señales del espectrómetro. Con las señales espectrales medidas se estima la emisividad espectral normal de la muestra y su incertidumbre.

Actualmente, el sistema desarrollado en CENAM permite medir, con una incertidumbre relativa en emisividad menor que el 5 %, superficies opacas cuyas emisividades se encuentren entre 0.75 y 0.99, para longitudes de onda de 5 a 20  $\mu\text{m}$ , y en el intervalo de temperaturas de 100 °C a 250 °C.

#### 4. ECUACIÓN DE MEDICIÓN

Para medir la emisividad espectral de una superficie opaca se requiere obtener las radiancias espectrales de la superficie bajo medición y de una cavidad de referencia.

Una manera de medir radiancia espectral es con un espectrómetro infrarrojo de transformada de Fourier (EFTIR) [3]. De manera experimental se encuentra que la energía radiante que llega al detector de un EFTIR que está enfocado a una superficie, no es solamente la emitida por dicha superficie, sino que contiene otras contribuciones que se encuentran en la ecuación (3), basada en el modelo propuesto por Revercom et al [4], para la señal,  $S_{\lambda,T;S}$ , que se obtiene del EFTIR al medir una superficie a una temperatura  $T$ :

$$S_{\lambda,T;S} = R_{\lambda} \left\{ \varepsilon_{\lambda;S}(T) L_{\lambda;CN}(T) + [1 - \varepsilon_{\lambda;S}(T)] L_{\lambda;CN}(T_{AM}) + G_{\lambda;EFTIR} \right\} \quad (3)$$

donde  $R_{\lambda}$  es la responsividad espectral del EFTIR,  $\varepsilon_{\lambda;S}(T) L_{\lambda;CN}(T)$  es la radiancia espectral de la superficie,  $[1 - \varepsilon_{\lambda;S}(T)] L_{\lambda;CN}(T_{AM})$  es la contribución a la radiancia espectral debida a la radiación del medio ambiente que se refleja en la superficie, y  $G_{\lambda;EFTIR}$  es la radiancia espectral de las componentes del EFTIR. En este modelo se considera que la radiancia del medio ambiente que rodea a la superficie se puede aproximar a la de un cuerpo negro a la temperatura del medio ambiente  $T_{AM}$ .

Es posible evitar que la responsividad espectral del EFTIR,  $R_{\lambda}$ , y la contribución de la radiancia de las componentes del EFTIR,  $G_{\lambda;EFTIR}$ , aparezcan en la ecuación de medición de emisividad con un método propuesto por Clausen et al [3]. En este método, con el EFTIR se obtienen las señales espectrales  $S_{\lambda,T;S}$  y  $S_{\lambda,T;B}$  debidas a las radiancias espectrales de la superficie y la de un cuerpo negro de referencia a las temperaturas  $T_S$  y  $T_B$ , donde  $T_S \leq T_B$ , y  $T_S > T_{AM}$ , donde  $T_{AM}$  es la temperatura del medio ambiente, y también se obtiene la señal espectral  $S_{\lambda,T;B}$  debida a la radiancia espectral de la cavidad de referencia a temperatura ambiente.

Utilizando el método de Clausen, la ecuación de medición es,

$$\epsilon_{\lambda,T_S;S} = \epsilon_{\lambda,T_B;B} Q \left[ \frac{L_{\lambda;B}(T_B) - L_{\lambda;B}(T_{AM})}{L_{\lambda;B}(T_S) - L_{\lambda;B}(T_{AM})} \right] \quad (3)$$

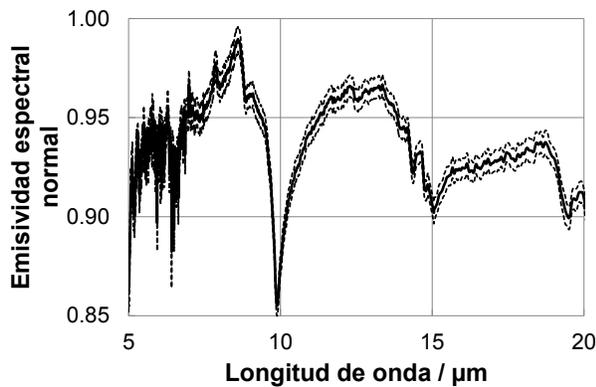
donde

$$Q = \frac{S_{\lambda,T_S;S} - S_{\lambda,T_{AM};B}}{S_{\lambda,T_B;B} - S_{\lambda,T_{AM};B}} \quad (4)$$

$S_{\lambda,T_S;S}$  es la señal espectral al recibir la radiación de la superficie a temperatura  $T_S$ ,  $S_{\lambda,T_B;B}$  es la señal espectral al recibir la radiación de la cavidad de referencia a temperatura  $T_B$  y  $S_{\lambda,T_{AM};B}$  es la señal espectral al recibir la radiación de la cavidad de referencia a  $T_{AM}$ . Como se puede observar, en la ecuación (3), no aparecen  $R_{\lambda}$ , ni  $G_{\lambda,EFTIR}$ , y no se requiere que  $T_S$  y  $T_B$  sean idénticas.

### 5. RESULTADOS

Con el arreglo experimental descrito, se ha medido la emisividad de varios calibradores planos. En la figura 2, se muestran los resultados de medición para un calibrador a 150 °C, y en la Tabla 1 se muestran como ejemplo las contribuciones a la incertidumbre para el intervalo de longitudes de onda de 8 a 14  $\mu\text{m}$ , que es un intervalo de trabajo común en los termómetros de radiación.



**Fig. 2.** Grafica de emisividad espectral normal de la superficie de un calibrador plano a 150 °C.

**Tabla 1.** Incertidumbre de emisividad normal, en el intervalo de longitudes de onda de 8 a 14 micrómetros, de un calibrador plano a 150 °C.

Magnitud	Incertidumbre
Emisividad efectiva de la cavidad de referencia	0.0009
Cociente de señales	0.0031
Temperatura de la cavidad de referencia	0.0023
Temperatura del calibrador plano	0.0030
Temperatura de la cavidad de referencia a T del medio ambiente	0.0001
Otras contribuciones *	0.0002
<b>Incertidumbre combinada</b>	<b>0.005</b>
<b>Incertidumbre expandida (k=2)</b>	<b>0.01</b>

\* Efecto de tamaño de fuente, no-linealidad, absorción atmosférica y posición del blanco.

Como se puede observar en la Figura 2, la superficie radiante del calibrador plano no se comporta como un cuerpo gris con valor de emisividad espectral constante. Esto significa que aunque se calibrara radiométricamente como cuerpo gris para termómetros de radiación que trabajan en un intervalo de longitudes de onda, no tendría el mismo comportamiento de cuerpo gris para instrumentos que trabajaran en otro intervalo. Así, tendría que conocerse la emisividad espectral del calibrador para hacer las correcciones necesarias [5,6].

La gráfica muestra que la emisividad espectral del calibrador plano es mayor que 0.95 en el intervalo de 7 a 9.5  $\mu\text{m}$ , sin embargo, la emisividad espectral baja hasta casi 0.85 en 10  $\mu\text{m}$ . Por otra parte en la región de 16 a 19  $\mu\text{m}$ , la emisividad espectral tiene un valor entre 0.92 y 0.94. Estos resultados son de interés porque en calibradores nuevos se ha encontrado un comportamiento similar en el que típicamente que a 10  $\mu\text{m}$  la emisividad espectral baja hasta 0.92, mientras que en la región de 16 a 19  $\mu\text{m}$  es mayor que 0.95 [5,6]. Esto hace suponer que la emisividad espectral de la superficie puede disminuir con el tiempo (uso), aunque no se ha realizado un estudio para comprobarlo.

Es importante señalar que aunque los calibradores planos no se comportan como cuerpo negros, ni grises, es factible utilizarlos en aplicaciones, como la obtención de la función de tamaño de fuente, en las que su área grande representa una ventaja.

## 6. CONCLUSIONES

Para la calibración de algunos termómetros de radiación es útil contar con superficies radiantes de gran dimensión. Algunos calibradores planos cuentan con ese tipo de superficies y eso ha incrementado su popularidad. En algunas aplicaciones se requiere conocer la emisividad espectral de sus superficies radiantes. Con el patrón de medición del CENAM es factible medir la emisividad espectral de los calibradores planos. Se presentaron los resultados de medición para un calibrador plano a 150 °C de temperatura y en ese caso se observó que el comportamiento no es el de un cuerpo gris debido a que su valor de emisividad espectral no es constante.

## REFERENCIAS:

- [1] DeWitt, D.P. and Incropera, F.P., "Physics of Thermal Radiation" in Theory and Practice of Radiation Thermometry, edited by D.P. DeWitt & Gene D. Nutter, John Wiley & Sons Inc., New York, 1988, pp 21-90.
- [2] Preston-Thomas, H.; "The International Temperature Scale of 1990 (ITS-90)"; Metrologia 27, 3-10, 1990.
- [3] S. Clausen, "Measurement of Spectral Emissivity by a FTIR Spectrometer", TEMPMEKO 2001, pp. 259-264.
- [4] H.E. Revercomb, H. Buijs, H.B. Howell, D.D. LaPorte, W.L. Smith, and L.A. Sromovsky, "Radiometric calibration of IR Fourier transform spectrometers: solution to a problem with the high-resolution interferometer sounder", Appl. Opt., 27, 3210-3218 (1988).
- [5] D. Cárdenas y E. Méndez, "Método para estimar la corrección en temperatura debida a la emisividad espectral de un calibrador plano calibrado radiométricamente", Simposio de Metrología 2012, CENAM, SM2012-S1B5.
- [6] D. Cárdenas-García y E. Méndez-Lango, "The Influence of the Spectral Emissivity of Flat-plate Calibrators on the Calibration of IR Thermometers", AIP Conf. Proc. 1552, 752 (2013); doi: 10.1063/1.4819636.

# MODELO DE LA FUNCIÓN DEL EFECTO DE TAMAÑO DE FUENTE EN TERMÓMETROS DE RADIACIÓN

David Cywiak-Córdova, Daniel Cárdenas-García, y Hugo Rodríguez-Arteaga  
Centro Nacional de Metrología (CENAM)  
Km 4.5 Carretera a los Cués, Municipio el Marqués. Qro. C.P. 76246 México  
(442)2110500, dcywiak@cenam.mx

**Resumen:** El Efecto de Tamaño de Fuente es una de las principales magnitudes de influencia al medir con termómetros de radiación. La mayoría de los laboratorios secundarios y usuarios de estos termómetros no toman en cuenta este efecto ya que es difícil de caracterizar experimentalmente. Tomando en cuenta resultados experimentales que se han observado en la mayoría de los termómetros de radiación comerciales se propone un modelo empírico de la función del efecto de tamaño de fuente para termómetros de radiación mediante el cual es posible estimar la variación del valor de la temperatura medida por un termómetro de radiación como función del diámetro de su spot size y del diámetro de la fuente radiante que enfoca. Para termómetros cuyo spot size es aproximadamente igual al diámetro de la fuente radiante se encontró que el efecto de tamaño de fuente puede llevar a variaciones hasta del 6% en una calibración típica a 200 °C y de hasta 14% a 500 °C. Se muestran las variaciones en el valor de la temperatura calculadas directamente y en función de la variación en la señal calculada a primer orden.

## 1. INTRODUCCIÓN

En la calibración de termómetros de radiación, y en aplicaciones tecnológicas e industriales donde se requieren mediciones de temperatura por métodos de no contacto, una de las magnitudes con mayor influencia es el llamado Efecto de Tamaño de Fuente (SSE por sus siglas en inglés) [1]. El SSE es inherente de los termómetros de radiación (TR) y es debido a efectos de difracción, esparcimiento, reflexiones y aberraciones en sus componentes ópticas [2]. Esto origina que parte de la radiación proveniente de regiones fuera del spot size especificado por el fabricante (región enfocada por el TR) lleguen a su detector y radiación que debería llegar al detector no llegue al mismo. Aunque no existe normalización al respecto en los TR, típicamente se encuentra que alrededor del 90% de la radiación recibida en el detector proviene de la zona enfocada por el TR [3].

La estimación de la función del SSE se puede hacer por métodos directos, indirectos o por escaneo [4], pero no hay un método normalizado que permita hacer correcciones por dicho efecto y que se cumpla en general en cualquier experimento de calibración y para todo tipo de termómetros de radiación [5]. Por otra parte en la mayoría de los laboratorios secundarios y empresas industriales las mediciones para estimar la función del SSE son muy difíciles de implementar ya que generalmente no cuentan con el equipo y condiciones suficientes.

En este trabajo se propone un modelo simple para la función del SSE que utiliza parámetros conocidos que se cumplen para la mayoría de los termómetros de radiación. Con este modelo es posible estimar la variación en el valor de la temperatura debida al SSE para fuentes de radiación cuyo diámetro es al menos igual al del spot size del termómetro.

En las siguientes secciones se muestra el modelo propuesto y las variaciones a la temperatura debidas a este efecto calculadas directamente y en función de la variación en la señal medida a primer orden. Se muestra el comportamiento para diferentes temperaturas y diferentes diámetros de cavidades y spot size.

## 2. MODELO

Para la estimación de la función del SSE, se requiere encontrar la razón de la energía que llega al termómetro al apuntarlo hacia una fuente de área finita respecto a la energía que recibe al apuntar hacia una fuente de área infinita. Para la superficie de área infinita el 100% de la radiación que recibe el TR provendrá de dicha superficie. Sin embargo, conforme el área de la fuente se comienza a disminuir, parte de la radiación que llega al termómetro provendrá de zonas distintas a la fuente. Si se conoce la razón de energía a diferentes tamaños de fuentes (diferentes áreas) es posible encontrar una función que describa el comportamiento para cualquier tamaño de fuente. Esta función se llama función del SSE y se denota

comúnmente como  $\sigma$ . Para fines prácticos se ha observado experimentalmente que si se tiene un termómetro con un spot size de diámetro  $d$ , al medir fuentes de diámetro  $D \geq 5d$ , la señal en el TR llega a un valor máximo de tal manera que la señal ya no aumenta aunque el diámetro de la fuente se incremente.

Se propone un modelo empírico que estima la función del SSE a partir de valores experimentales de la fracción de radiación proveniente de la zona enfocada por un TR.

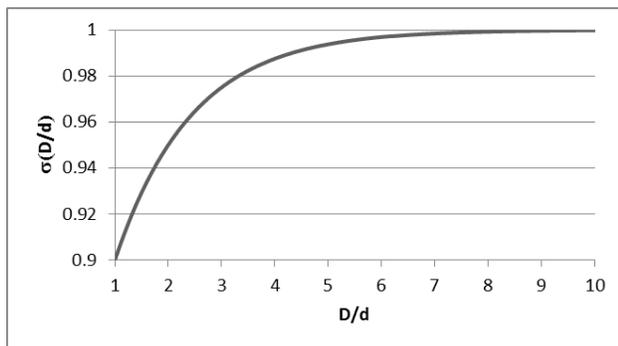
En general para la mayoría de los termómetros se encuentra que el spot size especificado por el fabricante engloba el 90% de la radiación proveniente de la fuente y que si se utiliza una fuente del doble del diámetro del spot size este engloba cerca del 95% [6].

Tomando en cuenta lo anterior se propone el modelo siguiente para la función del SSE,

$$\sigma(D/d) = 1 - \frac{2^{-D/d}}{5}, \quad D \geq d \quad (1)$$

donde  $D$  es el diámetro de la fuente radiante y  $d$  es el diámetro del spot size del TR especificado al 90%.

En la Figura 1 se muestra la gráfica de la ecuación 1 en función de la razón  $D/d$ .



**Fig. 1.** Función del SSE propuesta en función de la razón diámetro de fuente/diámetro del spot size.

En la Figura 1 se puede observar que la función del SSE propuesta toma el valor de 0.9 para  $D/d=1$  mientras que al tomar un diámetro de la fuente del doble, es decir  $D/d=2$ , la función del SSE toma un valor 0.95. Al tomar un valor de  $D/d > 5$  la corrección

por el SSE es prácticamente despreciable, menor al 0.0004%.

### 2.1. Variaciones del valor de temperatura debidas al SSE

La señal de un TR puede ser descrita por la ecuación de Sakuma-Hattori [7],

$$S(T) = \frac{C}{e^{\frac{c_2}{AT+B}} - 1}, \quad (2)$$

donde  $c_2 = 0.014388 \text{ m K}$  es la segunda constante de Planck y  $A, B, C$  son constantes características del TR que se determinan mediante calibración.

La señal medida por el termómetro es dada por una fracción de radiación proveniente de la fuente y otra proveniente de los alrededores:

$$S(T) = \sigma S(T_i) + (1 - \sigma) S(T_a), \quad (3)$$

Donde  $S(T_i)$  es la señal proveniente de la fuente radiante a temperatura  $T_i$  y  $S(T_a)$  es la señal proveniente de los alrededores a temperatura  $T_a$ .

A partir de las ecuaciones (2) y (3) el error en la temperatura medida debido al SSE,  $\Delta T = T - T_i$ , queda expresado como,

$$\Delta T = \frac{c_2}{AT_i + B} \left\{ \ln \left[ 1 + \frac{1}{\frac{\sigma}{e^{\frac{c_2}{AT_i+B}} - 1} + \frac{1-\sigma}{e^{\frac{c_2}{AT_a+B}} - 1}} \right] \right\}^{-1} - T_i \quad (4)$$

### 2.2. Variaciones a primer orden

Para Termómetros de radiación cuya salida es la señal directa de su detector, es útil calcular la variación en el valor de la temperatura en función de la variación en la señal medida [7]. En general esta relación es dada por,

$$\Delta T = \frac{1}{\left. \frac{dS}{dT} \right|_{T=T_i}} \Delta S + \frac{1}{2! \left. \frac{d^2 S}{dT^2} \right|_{T=T_i}} (\Delta S)^2 + \dots, \quad (5)$$

donde  $\Delta S = S(T) - S(T_i)$  y  $dS^n/dT^n|_{T=T_i} \neq 0$  para  $n=1,2,3,\dots,\infty$ .

La ecuación (5) se puede escribir en función de la variación a orden n-ésimo como,

$$\Delta T = \Delta T_1 + (\Delta T_2 - \Delta T_1) + \dots + (\Delta T_n - \Delta T_{n-1}), \quad (6)$$

Si la señal medida por el TR no se desvía mucho de la señal que debería obtenerse a la temperatura  $T_i$  a la que está la fuente, es posible aproximar la variación tomando solo el 1er término del lado derecho de la ecuación (6).

La primera derivada que aparece en la ecuación (5) es dada por,

$$\frac{dS}{dT} = \frac{Ac_2}{(AT+B)^2} \frac{S(T)}{1 - e^{-\frac{c_2}{AT+B}}} \quad (7)$$

La variación relativa en la señal medida debida al efecto de tamaño de fuente es,

$$\frac{\Delta S}{S(T_i)} = (\sigma - 1) \left( 1 - \frac{S(T_a)}{S(T_i)} \right) \quad (8)$$

Insertando las ecuaciones (7) y (8) en la ecuación (5) obtenemos la variación a primer orden en la temperatura medida debida al SSE,

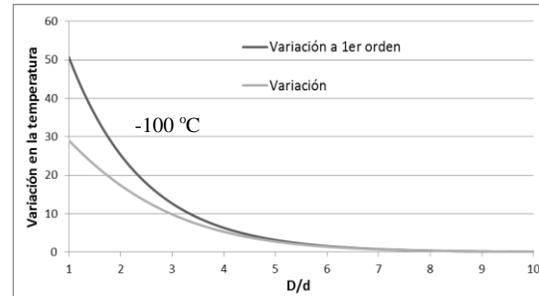
$$\Delta T_1 = -\frac{(AT_i+B)^2}{Ac_2} \left( 1 - e^{-\frac{c_2}{AT_i+B_i}} \right) (\sigma - 1) \left( 1 - \frac{e^{-\frac{c_2}{AT_i+B}} - 1}{e^{-\frac{c_2}{AT_a+B}} - 1} \right). \quad (9)$$

### 3. RESULTADOS

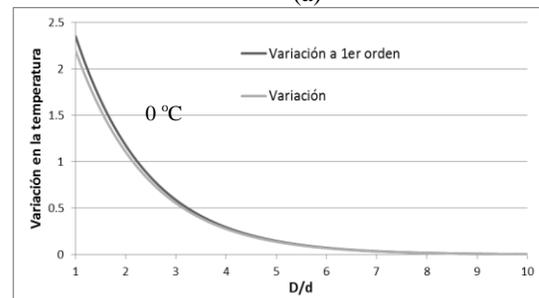
Debido a que una gran cantidad de termómetros de radiación operan en el intervalo de longitudes de onda de 8 a 14 micrómetros, para las gráficas que

se muestran continuación se consideran valores de  $A$  y  $B$  para este tipo de termómetros. En este caso  $A=9.61 \mu\text{m}$  y  $B=151 \mu\text{m}\cdot\text{K}$  [7].

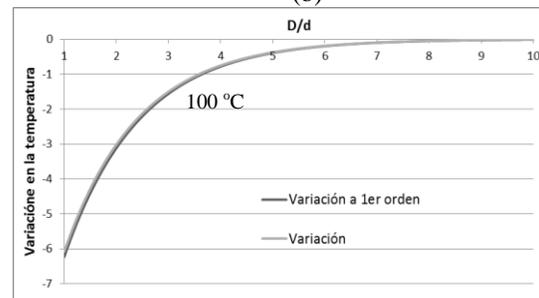
En la Figura 2 (a-e) se muestran las variaciones en el valor de la temperatura, derivadas del modelo de la función del SSE propuesto, en función de la razón  $D/d$ , a diferentes temperaturas.



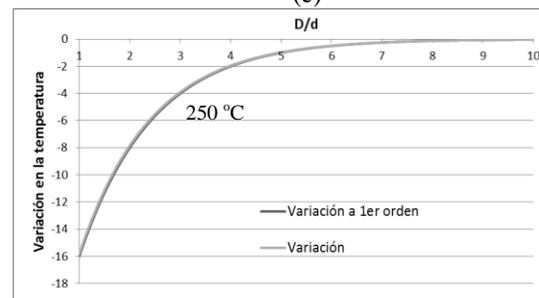
(a)



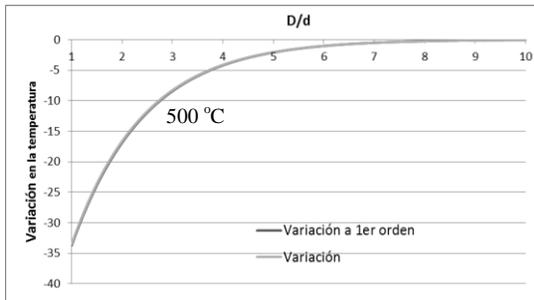
(b)



(c)



(d)



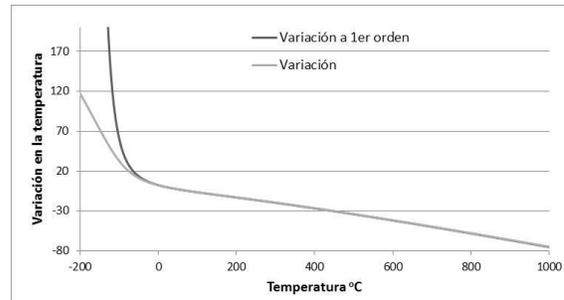
(e)

**Fig. 2.** Variación en el valor de la temperatura debida al SSE en función de la razón diámetro de fuente/diámetro del spot size a) -100 °C b) 0 °C c) 100 °C d) 250 °C e) 500 °C. La temperatura ambiente se tomó de 21 °C.

Del modelo se desprenden resultados importantes. De la gráfica 2(d) se observa que en una calibración típica a 250 °C el efecto de tamaño de fuente puede llevar a variaciones en la medición de temperatura de hasta 16 °C. También se observa que para el caso *D/d* ligeramente mayor a uno el efecto de tamaño de fuente no es despreciable, como comúnmente se sugiere [8].

De la figura 2 (gráficos a-e) se aprecia que la aproximación a 1er orden empieza a ser buena conforme la temperatura aumenta. A menores temperaturas la aproximación deja de ser válida ya que la variación en el valor de la señal aumenta debido a que la temperatura comienza alejarse de la ambiente (21 °C en este caso). Esto indica que es necesario considerar términos en  $\Delta S$  a órdenes mayores conforme la temperatura comienza a disminuir. Para apreciar más claramente este efecto en la Figura 3 se muestra una comparación de la variación con la variación aproximada a primer orden en función de la temperatura.

De la Figura 3 se estima que la temperatura a partir de la cual la aproximación a primer orden es válida es alrededor de -50 °C. Por ejemplo los termómetros con respuesta espectral de 8-14  $\mu\text{m}$  trabajan en un rango de temperaturas de -50 °C a 1000 °C. Para este tipo de termómetros la aproximación a 1er orden es suficiente para estimar la variación en la temperatura debida al SSE.



**Fig. 3.** comparación de la variación en el valor de la temperatura con la variación aproximada a primer orden debida al SSE en función de la temperatura. La temperatura ambiente se consideró de 21 °C.

La tabla 1 muestra una comparación del modelo propuesto con resultados experimentales obtenidos en [5] de la función del SSE de un TR con spot size de 4.4 mm especificado al 90%.

**Tabla1.** Comparación del SSE estimado con el modelo propuesto ( $\sigma_T$ ) con el SSE obtenido experimentalmente ( $\sigma_E$ ) en [5].

D/d	40 °C	133 °C	533 °C
	$\frac{\sigma_E - \sigma_T}{\sigma_E}$	$\frac{\sigma_E - \sigma_T}{\sigma_E}$	$\frac{\sigma_E - \sigma_T}{\sigma_E}$
2.2	2.8%	-0.3%	-1.0%
2.4	3.1%	1.4%	1.0%
2.6	2.8%	1.5%	1.1%
3.1	2.5%	1.4%	1.1%
3.5	1.9%	1.1%	0.8%
4.4	1.3%	0.8%	0.6%
5.5	0.7%	0.3%	0.1%
6.7	0.2%	0.1%	-0.1%
8.9	0.0%	0.0%	-0.1%

**4. CONCLUSIONES**

Se propuso un modelo simple para estimar las variaciones en el valor de la temperatura medida debidas al efecto de tamaño de fuente de un termómetro de radiación. Se mostró cómo se calcula la variación en el valor de la temperatura tanto de manera directa como en función de la variación en el valor de la señal medida a primer orden.

También se mostró un ejemplo de aplicación del modelo para termómetros de radiación que trabajan en el intervalo de 8-14  $\mu\text{m}$ .

Este modelo puede ser de utilidad para aquellos laboratorios de calibración y usuarios que no cuentan con el equipo necesario para obtener la función del efecto de tamaño de fuente y requieren estimar la incertidumbre en sus mediciones debidas a esta magnitud de influencia.

**CONTRIBUCIÓN DE LOS AUTORES:** **David Cywiak-Córdova** propuso la expresión del modelo, escribió el artículo, participó en la deducción de las ecuaciones y en las simulaciones numéricas; **Daniel Cárdenas-García** concibió la idea original del trabajo, co-editó el contenido y participó en la deducción de las ecuaciones; **Hugo Rodríguez-Arteaga** hizo correcciones en la escritura del trabajo y participó en las simulaciones numéricas.

#### REFERENCIAS:

- [1] I. Pušnik, G. Grgić and J. Drnovšek, "Calculated uncertainty of temperature due to the size-of-source effect in commercial radiation thermometers", *Int J Thermophys*, vol. 29, pag. 322-329, 2008.
- [2] Y. S. Yoo, B. H. Kim, C. W. Park D. H. Lee and S. N. Park, "Size of source effect of a transfer reference thermometer suitable for international comparisons near to room temperature", *Fundamental and Applied Metrology, XIX IMEKO World Congress*, pag. 1493-1496, 2009
- [3] D. Cardenas, "Utilizing size of source effect to determine minimum sample size in radiation measurement with a Fourier transform infrared spectrometer", *NCSLI Measure*, vol. 8, pag. 54-58, 2013.
- [4] P. Saunders and H. Edgar, "On the characterization and correction of the size-of-source effect in radiation thermometers", *Metrologia*, vol. 46, pag. 62-74, 2009.
- [5] I. Pušnik, G. Grgić and J. Drnovšek, "System for the determination of the size-of-source effect of radiation thermometers with the direct reading of temperature", *Meas. Sci. Technol.*, vol. 17, pag. 1330-1336, 2006.
- [6] D. P. Witt and G. D. Nutter, *Theory and Practice of Radiation Thermometry*, John Wiley and sons, inc, Cap. 18, pag. 985, 1988.
- [7] Joachim Fischer et al., *Uncertainty Budgets for Calibration of Radiation Thermometers below the Silver Point*, version 1.71, Cap. 2, pag. 3, 2008.
- [8] *Standard Guide for Selection and Use of Wideband Low temperature Infrared Thermometers*, ASTM International, E2758-10, pag. 4

# PROYECTO: NUEVO PATRON NACIONAL DE TEMPERATURA DE CHILE

Mauricio Araya Castro  
Laboratorio Nacional de Temperatura de Chile, CESMEC S.A.  
Avenida Marathon 2595, Macul, Santiago - Chile  
56 (2) 23502100 – [maraya@cesmec.cl](mailto:maraya@cesmec.cl)

**Resumen:** El Laboratorio Nacional de Temperatura de Chile ha proyectado un nuevo Patrón Nacional de Temperatura. Se presenta una reseña general de la evolución del laboratorio desde sus comienzos. Se define el intervalo de temperatura a ser cubierto y las técnicas de medición que serán usadas. Se presenta una descripción general de cómo será materializado el proyecto mediante el propio diseño y fabricación de un conjunto de patrones de referencia, los cuales permitirán mejorar la actual Mejor Capacidad de Medición (CMC) del laboratorio.

## 1. INTRODUCCIÓN

El Laboratorio Nacional de Temperatura de Chile, forma parte de la Red Nacional de Metrología de Chile [1], que es coordinada por la División Metrología del Instituto Nacional de Normalización. La formación y reconocimiento institucional del Laboratorio Nacional de Temperatura fue oficializada mediante el Decreto Supremo 775, de fecha 30 de diciembre de 1999, en el cual se da nombramiento a los Patrones Nacionales de Temperatura de Chile y se designa a la empresa privada Centro de Estudios, Medición y Certificación de Calidad CESMEC como responsable de custodiar y administrar dichos patrones.

Para comienzos del año 2000, se da inicio al proyecto de implementación del Laboratorio Nacional de Temperatura, en el cual participan la Red Nacional de Metrología (como representante del Estado Chileno aporta recursos económicos para la adquisición de equipos y patrones); CESMEC (como responsable de la administración aporta la infraestructura y el personal técnico) y; el Physikalisch-Technische Bundesanstalt PTB de Alemania (quienes aportan el conocimiento técnico mediante asesorías, capacitaciones y entrenamientos).

La implementación del Laboratorio Nacional de Temperatura contempló cubrir la calibración de termómetros de resistencia de platino y la calibración de sistemas indicadores de temperatura (unidad indicadora + sensor), mediante comparación directa contra patrones de referencia. El intervalo de temperatura cubierto fue definido desde -40 °C a 660 °C. Como parte del proceso, se definió como objetivo la acreditación del laboratorio

frente al Sistema Alemán de Acreditación DKD, acreditación lograda con fecha 17 de octubre de 2001. Actualmente, dicha acreditación se mantiene vigente en los mismos términos, pero frente al Organismo Alemán de Acreditación DAkkS.

Actualmente, las actividades de la Red Nacional de Metrología de Chile han tomado un nuevo impulso, principalmente como consecuencia del reconocimiento e importancia de la red, lo que se ha traducido en la asignación permanente de recursos económicos en el presupuesto de la nación. En el presente documento se presentan los términos generales del proyecto de desarrollo "Implementación y Mantenimiento del nuevo Patrón Nacional de Temperatura de Chile", proyecto planificado para ser ejecutado en el periodo 2014 al 2016. Este nuevo Patrón Nacional de Temperatura tiene como objetivos principales mejorar las actuales CMC y lograr un reconocimiento a nivel regional.

## 2. PATRÓN NACIONAL DE TEMPERATURA

### 2.1. Situación actual

En conformidad con la designación y reconocimiento del Laboratorio Nacional de Temperatura por parte del gobierno de Chile, se han definido las actividades del laboratorio, principalmente en los siguientes tipos de servicios;

- a) calibración por comparación de termómetros de resistencia de platino (patrones e industriales).
- b) calibración por comparación de sistemas medidores de temperatura.

c) calibración por comparación de termopares.

El alcance de calibración y las CMC son indicados en las Tablas 1, 2 y 3.

**Tabla 1.** Alcance y CMC para termómetros de resistencia de platino.

Rango	Condiciones de medición	CMC
0 °C	Punto del Hielo	5 mK
0,01 °C	Punto Triple del Agua	1,5 mK
-40 °C a +10 °C	Baño Termo-controlado Alcohol	15 mK
+10 °C a +90 °C	Baño Termo-controlado Agua	10 mK
+90 °C a +250 °C	Baño Termo-controlado Aceite	15 mK
+250 °C a +350 °C	Horno Bloque Vertical	50 mK
+350 °C a 450 °C	Horno Bloque Vertical	50 mK
+450 °C a +660 °C	Horno Bloque Vertical	70 mK

**Tabla 2.** Alcance y CMC para sistemas medidores de temperatura.

Rango	Condiciones de medición	CMC
0 °C	Punto del Hielo	10 mK
0,01 °C	Punto Triple del Agua	5 mK
-40 °C a +10 °C	Baño Termo-controlado Alcohol	25 mK
+10 °C a +90 °C	Baño Termo-controlado Agua	15 mK
+90 °C a +250 °C	Baño Termo-controlado Aceite	25 mK
+250 °C a +350 °C	Horno Bloque Vertical	50 mK
+350 °C a 450 °C	Horno Bloque Vertical	50 mK
+450 °C a +660 °C	Horno Bloque Vertical	70 mK

**Tabla 3.** Alcance y CMC para termopares.

Rango	Condiciones de medición	CMC
0 °C a +300 °C	Horno Pozo Seco Horizontal	0,3 °C
+300 °C a +600 °C	Horno Pozo Seco Horizontal	1,0 °C
+600 °C a 900 °C	Horno Pozo Seco Horizontal	1,8 °C
+900 °C a +1100 °C	Horno Pozo Seco Horizontal	2,5 °C

Para sustentar estos alcances y CMC se cuenta con un sistema de medición basado en la termometría de resistencia de platino, para lo cual se mantiene un conjunto de patrones y medios (ver Tabla 4) que permiten cubrir el intervalo desde -40 °C a 660 °C y,

adicionalmente se cuenta con un sistema de medición basado en la termometría de termopares, para lo cual se mantiene un conjunto de patrones y medios (ver Tabla 5) que permiten cubrir el intervalo desde 0 °C a 1100 °C. Todos los servicios de calibración prestados son mediante la técnica de comparación y su trazabilidad es obtenida mediante la calibración de los patrones en institutos nacionales de metrología extranjeros.

**Tabla 4.** Equipos y patrones usados en termometría de resistencia de platino.

Equipo / Patrón	Marca / Modelo	Rango Calibración / Operación
SPRT, 25 Ohm	Rosemount, 162CG	PT-Hg, PTA, PF-Ga PTA, PS-Sn, PS-Zn
SPRT, 25 Ohm	Rosemount, 162CG	PTA, PS-Sn, PS-Zn, PS-Al
Resistor Patrón AC/DC, 25 Ohm	Tinsley, 5684 A	25 Ohm
Resistor Patrón AC/DC, 100 Ohm	Tinsley, 5684 A	100 Ohm
Resistor Patrón AC/DC, 300 Ohm	Tinsley, 5684 A	300 Ohm
Puente Termométrico	ASL, F18	Sin Calibración
Celda del Punto Triple del Agua	CENAM, Tipo A	0,01 °C
Horno Pozo Seco Vertical	Hart Sci., 9114	150 °C a 670 °C
Baño Líquido Alta temperatura	Hart Sci., 6022	50 °C a 270 °C
Baño Líquido Baja temperatura	Hart Sci., 7037	-40 °C a 100 °C

**Tabla 5.** Equipos y patrones usados en termometría de termopares.

Equipo / Patrón	Marca / Modelo	Rango Calibración / Operación
Termopar Tipo S	CENAM, TPS-06	PS-Sn, PS-Zn, PS-Al, PS-Ag
Adquisidor de Datos Multicanal	Agilent, 34972A	0 mV a 100 mV
Horno Pozo Seco Horizontal	Hart Sci., 9112	200 °C a 1100 °C
Horno Pozo Seco Horizontal	Carbolite, GHC 12/125/600	200 °C a 1200 °C

Actualmente, el laboratorio posee una acreditación bajo la norma internacional ISO/IEC 17025-2005 "General requirements for the competence of testing and calibration laboratories", otorgada por el

Organismo Alemán de Acreditación DAkkS [2]. Los servicios de calibración acreditados son descritos en las Tablas 1 y 2. El mantenimiento de ésta acreditación ha permitido a nuestro laboratorio alcanzar el reconocimiento técnico en el Sistema Interamericano de Metrología (SIM) [3] y, la incorporación de sus CMC acreditadas en el Apéndice C de la Key Comparison Database (KCDB) del Bureau International des Poids et Measures (BIPM) [4].

## 2.2. Nuevo Patrón Nacional de Temperatura

Contempla la realización de la Escala Internacional de Temperatura de 1990, mediante la construcción y puesta en servicio de un conjunto de puntos fijos termométricos primarios y secundarios, en conjunto con el establecimiento de las CMC y su posterior reconocimiento nacional e internacional.

### 2.2.1. Objetivos

Cinco son los objetivos principales a esperados alcanzar al momento de finalizar la implementación del nuevo Patrón Nacional de Temperatura;

- Implementar un nuevo Patrón Nacional de Temperatura, basado en la realización de la actual Escala Internacional de Temperatura de 1990 [5] [6] [7] para cubrir el intervalo de temperatura desde el Punto Triple del Mercurio (-38,8344 °C) al Punto de Solidificación de la Plata (660,323 °C).
- Mejoramiento de las actuales CMC en un orden esperado de 10 veces.
- Publicación de las nuevas CMC en el Apéndice C de la Key Comparison Database (KCDB) del Bureau International des Poids et Measures (BIPM).
- Posicionar a nivel regional SIM estas nuevas CMC esperadas.
- Posicionar a nivel nacional e internacional una nueva línea de servicios de calibración basado en estas nuevas CMC.

### 2.2.2. Proyecto

El diseño general de proyecto se basa en la implementación de la Escala Internacional de Temperatura de 1990, para el intervalo de temperatura que va desde -38,8344 °C a 660,323 °C. El conjunto de puntos fijos termométricos contemplados se indican en la Tabla 6.

El nuevo Patrón Nacional de Temperatura está basado en este conjunto de Puntos Fijos Termométricos, para lo cual se han definido los siguientes dos niveles de calidad;

- Celdas de Puntos Fijos Primarias, preparadas con metales de pureza igual o mayor que 99,9999 %, las cuales serán establecidas como

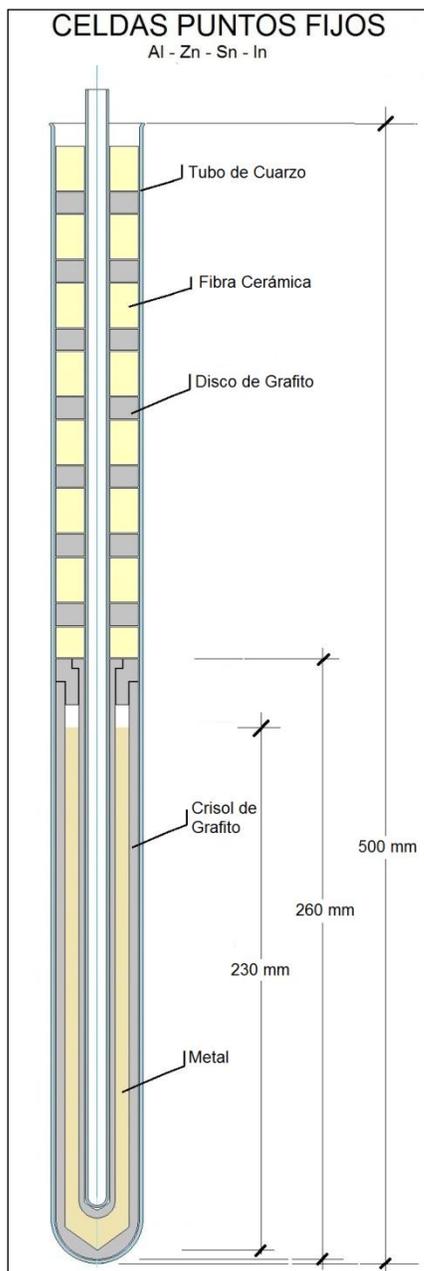


Fig. 1. Diseño celda primaria puntos fijos.

referencias primarias. Este patrón nacional será exclusivamente usado para comparaciones internacionales, calibración de Termómetros de Patrones de Resistencia de Platino y para diseminar la trazabilidad.

- Celdas de Puntos Fijos Secundarias, preparadas con metales de pureza igual o mayor que 99,999 %, las cuales serán usadas para la prestación de servicios de calibración. Serán calibradas y por tanto trazables a las Celdas de Puntos Fijos Primarias.

**Tabla 6.** Conjunto de puntos fijos termométricos que forman parte del nuevo Patrón Nacional de Temperatura.

Sustancia	Estado	Temperatura	
		T <sub>90</sub> / K	t <sub>90</sub> / °C
Aluminio, Al	Solidificación	933,473	660,323
Zinc, Zn	Solidificación	692,677	419,527
Estaño, Sn	Solidificación	505,078	231,928
Indio, In	Solidificación	429,7485	156,5985
Galio, Ga	Fusión	302,9146	29,7646
Agua, H <sub>2</sub> O	Triple	273,16	0,01
Mercurio, Hg	Triple	234,3156	-38,8344

La realización y mantenimiento de las celdas de puntos fijos será efectuada mediante un conjunto adecuado de hornos y/o baños líquidos, parte de los cuales serán adquiridos (aquellos para el mantenimiento de las celdas de puntos fijos primarias) y los restantes serán fabricados internamente (aquellos para el mantenimiento de las celdas de puntos fijos secundarias).

2.2.3. Diseño de las Celdas

La implementación considera un diseño propio y adecuado para las condiciones y recursos actualmente disponibles en el Laboratorio Nacional de Temperatura. Principalmente, el diseño ha sido fuertemente influenciado por el aspecto costo, por tanto, siendo el metal el componente incidente en la construcción de cada celda de punto fijo, su cantidad ha sido minimizada. En las Figuras 1 y 2 se muestran dibujos esquemáticos para la celda metálica de punto fijo primaria, en las cuales se han incluido solo algunas dimensiones generales. En la figura 3 se muestra un dibujo esquemático para la celda del punto triple del agua. No se incluyen diseños para las celdas del punto triple del mercurio

ni para la celda del punto de fusión del galio, dado que para estas se ha considerado adquirirlas construidas.

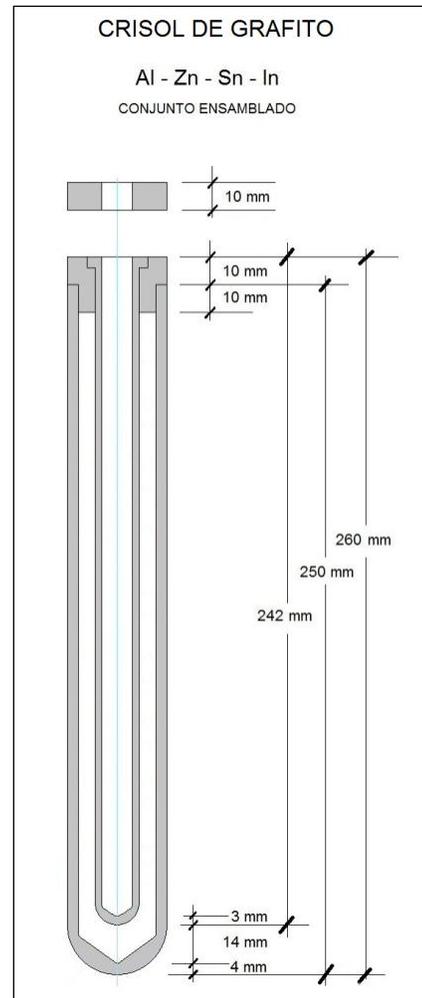


Fig. 2. Diseño conjunto crisol de grafito.

En la Tabla 7 se resumen las principales características de fabricación contempladas las celdas de puntos fijos primarias y secundarias.

2.2.4. Programa Implementación

Se ha diseñado un programa de trabajo para la implementación del nuevo Patrón Nacional de Temperatura, el cual contempla un periodo de 3 años, en el cual se ha planificado concluir con el reconocimiento nacional e internacional de estas nuevas capacidades de medición – calibración. En la Tabla 8 se presenta un resumen del programa con las principales actividades consideradas.

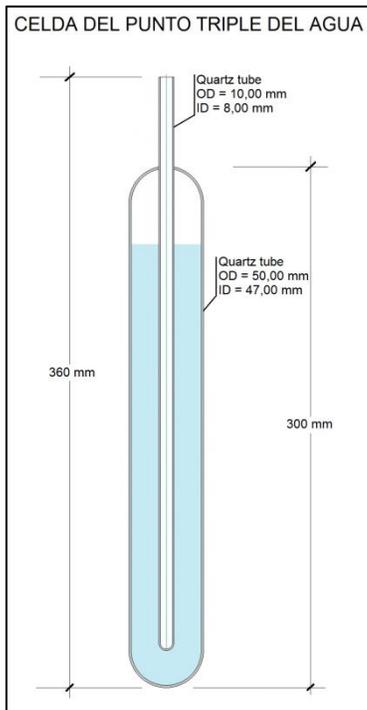


Fig. 3. Diseño celda del punto triple del agua.

Tabla 7. Principales características de diseño contempladas para la fabricación de las celdas de puntos fijos.

Característica	Celda de Punto Fijo	
	Primaria	Secundaria
<b>Metal:</b>		
Pureza, %	99,9999	99,999
Volumen, cc	97,5	97,5
Altura columna, mm	230	230
<b>Crisol:</b>		
Material	Grafito	Grafito
Ceniza residual, ppm	< 10	< 10
<b>Contenedor:</b>		
Material	Cuarzo	Cuarzo
Largo, mm	500	350
Diámetro externo, mm	40,0	40,0
Espesor pared, mm	1,5	1,5
<b>Tubo reentrante:</b>		
Material	Cuarzo	Cuarzo
Largo, mm	500	350
Diámetro externo, mm	10,0	10,0
Espesor pared, mm	1,0	1,0

Tabla 8. Programa resumen implementación del nuevo Patrón Nacional de Temperatura.

Actividad	Proyecto Operativo /año-trimestre											
	2014				2015				2016			
	T-1	T-2	T-3	T-4	T-1	T-2	T-3	T-4	T-1	T-2	T-3	T-4
Diseño de celdas de puntos fijos y fuentes de calor	X	X										
Compra de materiales (metales, cuarzo, grafito)			X									
Fabricación de celdas de puntos fijos				X	X							
Fabricación / adquisición de hornos y baños líquidos				X	X							
Caracterización de hornos y baños líquidos					X	X						
Estudios de repetibilidad de las celdas de puntos fijos							X	X				
Establecimiento de presupuestos de incertidumbre								X		X		
Comparaciones bilaterales									X		X	
Postulación nuevas CMCs en Base de Datos del BIPM												X

3. RESULTADO ESPERADO

Acorde con los objetivos postulados en el presente proyecto, se ha definido alcanzar nuevas Mejores Capacidades de Medición (CMC), las cuales se resumen en las Tablas 9 y 10. Para sustentar estos valores de incertidumbre esperados, se establecerán los correspondientes presupuestos de incertidumbres y se han considerado ejecutar comparaciones bilaterales acordes al proyecto.

Finalmente, se espera concluir la ejecución del proyecto con la incorporación de estas nuevas Mejores Capacidades de Medida (CMC) en el Apéndice C de la Key Comparison Database (KCDB) del Bureau International des Poids et Measures (BIPM)

**Tabla 9.** Incertidumbres esperadas para las celdas de puntos fijos primarias.

Punto Fijo	Temperatura		U (k=2) esperada / mK
	T <sub>90</sub> / K	t <sub>90</sub> / °C	
Aluminio, Al (S)	933,473	660,323	5,0
Zinc, Zn (S)	692,677	419,527	4,0
Estaño, Sn (S)	505,078	231,928	3,0
Indio, In (S)	429,7485	156,5985	2,0
Galio, Ga (F)	302,9146	29,7646	1,0
Agua, H <sub>2</sub> O (PT)	273,16	0,01	0,2
Mercurio, Hg (PT)	234,3156	-38,8344	1,0

**Tabla 10.** Incertidumbres esperadas para las celdas de puntos fijos secundarias.

Punto Fijo	Temperatura		U (k=2) esperada / mK
	T <sub>90</sub> / K	t <sub>90</sub> / °C	
Aluminio, Al (S)	933,473	660,323	10,0
Zinc, Zn (S)	692,677	419,527	8,0
Estaño, Sn (S)	505,078	231,928	6,0
Indio, In (S)	429,7485	156,5985	4,0
Galio, Ga (F)	302,9146	29,7646	2,0
Mercurio, Hg (PT)	234,3156	-38,8344	2,0

#### 4. CONCLUSION

Concluido el proyecto, el nuevo Patrón Nacional de Temperatura permitirá mejorar las actuales CMC del laboratorio, consecuentemente permitirá disponer de una cadena de trazabilidad más directa al Sistema Internacional de Unidades SI. Adicionalmente, la línea de servicios de calibración de termómetros de resistencia de platino, se verá mejorada en aspectos de plazos de ejecución e incertidumbres reportadas.

#### REFERENCIAS

- [1] Red Nacional de Metrología de Chile, <http://www.inn.cl/metrologia/rnm/portada/index.php>
- [2] German Accreditation Body (DAkkS), <http://www.dakks.de/as/ast/d/D-K-15091-02-00.pdf>
- [3] Sistema Interamericano de Metrología (SIM), <http://www.sim-metrologia.org.br/spanol/index.php>
- [4] Bureau International des Poids et Mesures (BIPM), [http://kcdb.bipm.org/AppendixC/T/CL/T\\_CL.pdf](http://kcdb.bipm.org/AppendixC/T/CL/T_CL.pdf)
- [5] The International Temperature Scale of 1990 (ITS-90), Metrologia 27, 107 (1991).
- [6] Supplementary Information for The International Temperature Scale of 1990, Bureau International des Poids et Mesures (BIPM), 1997 reprinting of the 1990 first edition.
- [7] Techniques for Approximating the International Temperature Scale of 1990, Bureau International des Poids et Mesures (BIPM), 1997 reprinting of the 1990 first edition.

# DESARROLLO DE UN SISTEMA PARA CALIBRAR TERMÓMETROS ÓTICOS CON UN BAÑO LÍQUIDO

Blanca Ivonne Montaña Rodríguez, María de los Ángeles Martínez Acosta  
VALIDACIÓN Y METROLOGÍA, S.A. DE C.V. (VAMET)  
Av. Ejido San Francisco Culhuacán 196 Col. Presidentes Ejidales C.P. 04470 México, D.F.  
Tel. 01(55)56568414, 56959874  
[blanca.montano@vamet.mx](mailto:blanca.montano@vamet.mx)

**Resumen:** En este estudio presentamos los resultados de la investigación realizada con diferentes sistemas de medición propuestos en el laboratorio de temperatura de VAMET para evaluar su confiabilidad en la calibración de TO utilizando materiales y equipos accesibles o ya existentes en un laboratorio secundario como un baño líquido y una resistencia de platino como referencia.

El sistema con cavidad de cuerpo negro reproduce mejor la medición real y se logra buena repetibilidad en las lecturas, sin embargo se obtienen incertidumbres altas debido a la emisividad efectiva de la cavidad, por lo que es necesario hacerle mejoras si se quiere calibrar los TO en el intervalo de uso probado.

## 1. INTRODUCCIÓN

El uso de termómetros óticos (TO) ha ido en rápido aumento, debido a las ventajas evidentes sobre otros termómetros para medir la temperatura del paciente de forma rápida y poco invasiva.

Para conocer la temperatura interna del cuerpo, que corresponde a la temperatura de la sangre que circula en la parte central del cuerpo, se requiere de procedimientos quirúrgicos. Debido a que la temperatura corporal se utiliza como indicador de la salud del paciente se han buscado métodos más sencillos para conocer este valor de forma aproximada y dependiendo del sitio donde se mide (boca, axila, oído, frente, etc.), puede cambiar su valor. [5].

La temperatura del tímpano se ha utilizado como un indicador clínicamente fiable de la temperatura corporal debido a que proporciona una buena aproximación a la temperatura interna debido a que el canal auditivo está cerca del hipotálamo (el órgano que regula la temperatura del cuerpo humano) y a las arterias que alimentan al cerebro. La propia membrana timpánica es delgada y casi transparente en el espectro visible, por lo que se puede suponer que permite indagar de manera fiable de la temperatura en el interior de la membrana de forma que la energía infrarroja que emite da una buena indicación de la temperatura en el interior. [1].

El oído externo está formado por el pabellón auricular (PA) y el conducto auditivo externo (CAE). El CAE es un conducto que se ubica entre el PA y la membrana timpánica. Es de forma tubular con una longitud de 30 mm a 35 mm y un diámetro de 8 mm a 12 mm [2].

El uso de termómetros infrarrojos de tímpano dentro de la comunidad médica (y más ampliamente en el público en general) ha ido en rápido aumento, desplazando a las formas más tradicionales de la termometría, como el termómetro de mercurio debido a su velocidad de medición, practicidad y el método relativamente no invasivo de la operación, muy recomendable para uso pediátrico [3].

Para termómetros clínicos se tiene generalmente un error máximo permitido de  $\pm 0,2$  °C para temperaturas de 35 °C a 42 °C. [4]

Es necesario asegurar la trazabilidad para los termómetros de oído por lo que los sistemas utilizados para su calibración deben asegurar lecturas confiables que permitan evaluar la exactitud de estos termómetros.

Existen en el mercado opciones para calibrar este tipo de termómetros pero en la realidad son costosas para un laboratorio de calibración secundario en el sector de MiPyme y Pyme o para verificarlos en los lugares donde se utilizan (clínicas, hospitales), por lo que consideramos que es necesario desarrollar sistemas de medición utilizando materiales y equipos accesibles o ya existentes en un laboratorio de temperatura secundario.

El objetivo de este estudio es presentar los resultados de la investigación realizada con diferentes sistemas de medición propuestos en el laboratorio de temperatura de VAMET para evaluar su confiabilidad en la calibración de termómetros óticos.

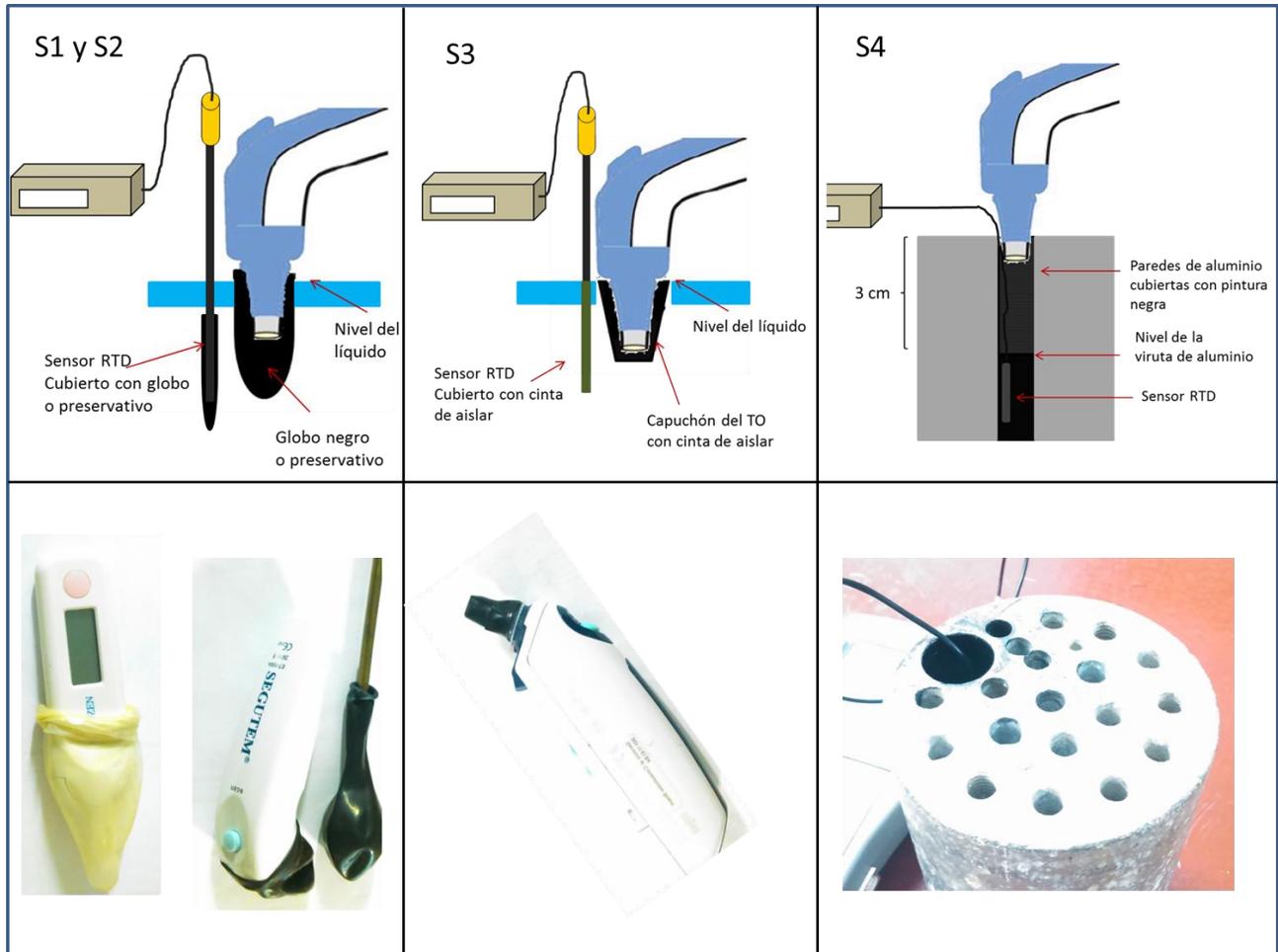
**2. SISTEMA DE MEDICIÓN**

Cada sistema de medición utilizado consta de 3 componentes principales: Baño líquido como medio de temperatura controlada y termómetro de resistencia de platino como referencia, para los primeros 3 sistemas propuestos también se utiliza una cubierta para el TO y para el sistema 4 una cavidad de cuerpo negro.

**2.1. Baño líquido de temperatura controlada**

Se decidió usar un baño líquido ya que tiene muy buena estabilidad (0,014 °C con k=2) en el intervalo de temperatura requerido (35 °C a 40 °C).

Este valor incluye la estabilidad y la uniformidad del baño a la profundidad que se va a utilizar.



**Fig. 1.** Sistemas de medición evaluados

**2.2. RTD Patrón**

Para los sistemas de medición con recubrimientos se utilizó un termómetro de resistencia de platino (RTD) del tipo PT-100 de 305 mm de longitud, diámetro de 7 mm, cuatro alambres y una resolución de 0,001 °C calibrado en CENAM (IPR 1).

Para el sistema de medición en bloque (S4) se utilizó un RTD del tipo PT-100 de 30 mm de longitud, diámetro de 3 mm, cuatro alambres y una

resolución de 0,001 °C calibrado en VAMET y trazable a CENAM (IPR 2).

**2.3. Recubrimiento del termómetro**

Debido a que los TO no deben mojarse, los primeros 3 sistemas propuestos comprenden una serie de recubrimientos para que se pueda tomar la lectura sumergiendo al TO dentro del baño.

Se usaron 3 diferentes cubiertas para el TO:

- Un preservativo (S1) color crudo, hecho de látex ( $\epsilon \sim 0,86$ ) con un espesor de 0,12 mm aproximadamente.
- Un globo color negro (S2) hecho de látex ( $\epsilon \sim 0,86$ ) con un espesor aproximado de 0,3 mm aproximadamente.
- La capucha propia del termómetro hecha de polipropileno (espesor de 0,1 mm), cubierta con cinta de aislar (S3) color negro ( $\epsilon \sim 0,95$ ) con un espesor de 0,2 mm aproximadamente.

Nota: Los valores de emisividad son aproximados, tomados de la referencia [7] y [8].

Una vez colocado el capuchón el TO se sumerge en el baño hasta el borde del cono, tal como se introduciría en el oído.

Lo más cerca posible del TO, se coloca también el RTD patrón cubierto en la parte sensora con el mismo material que el TO, ya que en mediciones previas se observó que ambos termómetros deben estar en las mismas condiciones cuando están dentro del líquido para dar resultados similares.

### 2.4. Cavidad de cuerpo negro

El otro sistema que se decidió probar fue una cavidad de cuerpo negro (S4) considerando el estudio mencionado en las referencias [4] y [5] y las dimensiones del conducto auditivo externo, por lo que se adaptó un bloque igualador de aluminio con una cavidad de 23 mm de diámetro y 9 cm de largo pintada con pintura negra en aerosol, acabado mate. De la referencia [8] podemos asumir el valor de emisividad de la superficie como  $\epsilon = 0,9$ , ya que los valores reportados varían de 0,82 a 0,87 para una laca o barniz negro brillante a 0,91 y 0,97 para un acabado mate.

Esta cavidad se rellenó con polvo de aluminio para lograr una superficie irregular, también pintada con la misma pintura negra que la cavidad hasta lograr una profundidad de 3 cm.

En dicha cavidad se colocó el RTD de 3 cm dentro de la viruta como referencia.

El bloque se colocó dentro del baño hasta el nivel del líquido para evitar que entrara líquido en el pozo.

Para comprobar la estabilidad de la temperatura en el bloque, se colocó el IPR 1 en un pozo junto a la cavidad de prueba (Ver Figura 1).

De acuerdo con la referencia [4], la emisividad de la cavidad se puede estimar con la Ecuación 1:

$$\epsilon_{cavidad} \approx 1 - (1 - \epsilon_{superficie}) A / \pi d^2 \quad (1)$$

Dando como resultado un valor de  $\epsilon = 0,985$ .

### 3. CALIBRACIÓN DE LOS TERMÓMETROS

Se calibraron 3 TO de diferentes fabricantes (Identificados como E1, E2 y E3) en los puntos 36°C, 38 °C y 40 °C, con una temperatura ambiente de  $26,0 \pm 1$  °C utilizando los sistemas de medición S1, S2, S3 y S4.

Se tomaron 6 lecturas en cada temperatura tanto del TO como del RTD.

La calibración se realizó en 2 ocasiones en todos los sistemas para estimar la reproducibilidad del método.

Las figuras No. 2 y No. 3 muestran el error de los TO en los diferentes sistemas evaluados.

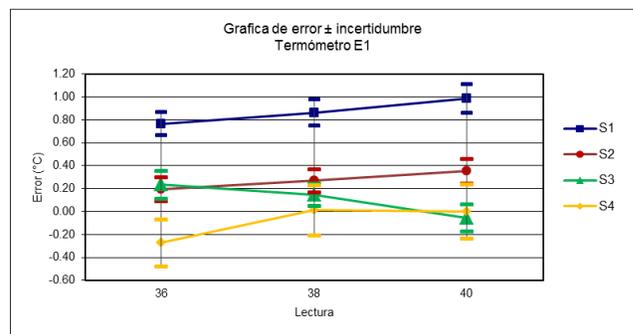


Fig. 2. Error del TO E1 con los 4 Sistemas evaluados

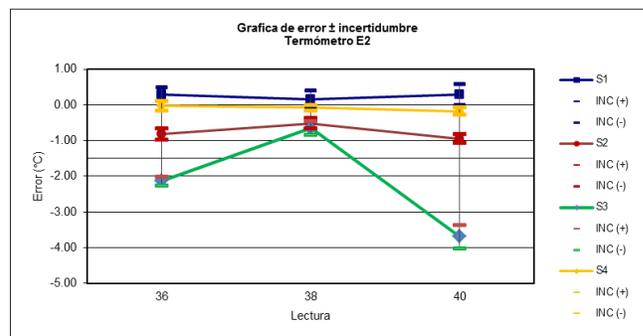


Fig. 3. Error del TO E2 con los 4 Sistemas evaluados

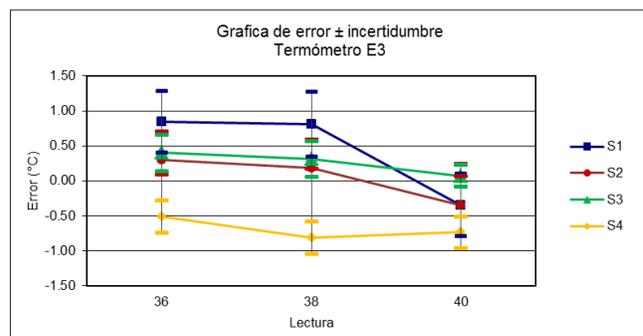


Fig. 4. Error del TO E3 con los 4 Sistemas evaluados

Durante la calibración en el sistema S4 se comprobó si la temperatura del bloque es equivalente a la temperatura dentro de la cavidad, de acuerdo con la Tabla 1 siguiente:

**Tabla 1. Diferencia de temperatura entre el IPR1 en el bloque y el IPR2 en la cavidad del sistema S4 (°C).**

Lectura	TO (E1) (°C)	TO (E2) (°C)	TO (E3) (°C)
36 °C	0,005	0,004	0,010
38 °C	0,022	0,017	0,040
40 °C	0,073	0,048	0,014

La diferencia encontrada entre ambas está dentro de la incertidumbre del IPR 2 por lo que la temperatura de la cavidad representa adecuadamente la temperatura en el bloque.

En la calibración de todos los casos la lectura de los termómetros de referencia fue repetible con desviaciones estándar menores a 0,04 °C en todos los sistemas evaluados.

La tendencia del error en todos los métodos es la misma, a excepción del S3, que varía de acuerdo al TO utilizado.

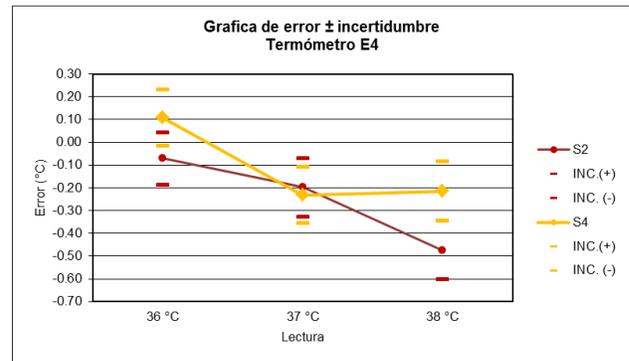
Se encontró que al repetir la calibración, las lecturas de los TO varían entre sí hasta en 0,3 °C, en todos los métodos excepto en el S3 con variaciones de hasta 0,7 °C, por lo que no se considera un método adecuado.

También se encontró que la repetibilidad de la lectura puede variar con la marca del TO, por lo que se toman los resultados del TO E1 para el análisis de incertidumbre ya que tiene mejor desempeño que los otros TO, debido a su forma de operación, ya que compensa mejor la temperatura y da lecturas más parecidas en todos los métodos.

Para evaluar de una manera más confiable el sistema de prueba se decidió realizar otra calibración utilizando los métodos S2 y S4 y un TO con mejor repetibilidad. Este termómetro se identificó como E4 y se calibró en los puntos 36 °C, 37 °C y 38 °C, con una temperatura ambiente de 25,0 ± 1 °C.

El comportamiento del RTD sigue siendo estable y repetible con desviaciones estándar menores a 0,04 °C y la repetibilidad del TO mejoró mucho, mostrando diferencias menores a 0,2 °C.

Los resultados se muestran en la Figura 5:



**Fig. 5 Error del TO E4 con 2 Sistemas evaluados**

### 3.1. Análisis de incertidumbre

Las fuentes de incertidumbre consideradas se presentan en la Tabla 2 para la calibración a 38 °C utilizando la cavidad de cuerpo negro (S4) con el TO E1 y E4.

**Tabla 2. Estimación de incertidumbre a 38 °C en bloque (S4)**

Termómetro (TO)	E1	E4
Variable de influencia	u (k=1) °C	u (k=1) °C
Temperatura de RTD de referencia	0,049	0,049
Deriva del RTD de referencia	0,014	0,014
Repetibilidad de las lecturas del RTD	0,001	0,004
Uniformidad del baño utilizado	0,007	0,007
Emisividad efectiva de la cavidad	0,25	0,25
Radiación reflejada del medio ambiente	0,01	0,010
Diferencia de temperatura entre el bloque y la cavidad	0,02	0,02
Resolución del TO	0,029	0,029
Repetibilidad de las lecturas del TO	0,033	0,021
Reproducibilidad del TO	0,060	0,053
Contribución del laboratorio (k=2)	0,51	0,51
Contribución del IBC (k=2)	0,15	0,13
Incertidumbre expandida (k=2)	0,53	0,53

Para la reproducibilidad del TO se repitió el punto bajo al final de la calibración y se comparó con el resultado inicial.

Para el RTD calibrado en CENAM (Sistemas S1 a S3) su contribución a la incertidumbre debida a su calibración es de 0,0047 °C y de 0,0055 °C debido a la deriva.

Para el RTD calibrado en VAMET (Sistema S4) su contribución a la incertidumbre debida a su calibración es de 0,049 °C y de 0,014 °C debido a la deriva.

La repetibilidad de las lecturas del TO varía mucho entre los métodos, pero el más repetible fue el S4. El E2 tiene mucha variación de sus lecturas en todos los métodos ( $\pm 0,15$  °C con  $k=1$ ) aunque en bloque es ligeramente menor ( $\pm 0,084$  °C).

La incertidumbre por la radiación reflejada del medio ambiente como 0,010 °C y la de la emisividad efectiva se asumió como 0,52 °C, tomando en consideración las mediciones realizadas en [9] ya que la cavidad tiene una emisividad efectiva inferior a 0,999.

La incertidumbre por uniformidad del baño se toma de su estudio de caracterización y se asume una incertidumbre por la diferencia entre la temperatura del bloque y la cavidad de 0,015 °C de acuerdo con los resultados de la Tabla 1.

La incertidumbre por condiciones ambientales y pérdidas de calor es despreciable en comparación con las otras variables consideradas ( $< 0,010$  °C).

#### 4. CONCLUSIONES

En este estudio se compararon los resultados de diferentes TO usando sistemas de medición desarrollados con materiales y equipos del laboratorio de temperatura de VAMET.

Se encontró que la estabilidad del baño y el termómetro de referencia es adecuada para la calibración de los TO.

La estabilidad de la lectura de los IBC varía mucho con la marca, por lo que sería conveniente realizar varias mediciones en cada temperatura evaluada.

El sistema S3 con cinta de aislar no es buen método ya que la capucha no reproduce la medición en condiciones de operación normal, pues al cubrirla con cinta de aislar ya no queda una cavidad libre y además es permeable al agua del baño, por lo que puede dañarse el IBC.

Con este método (S3) se observó una variación alta entre calibraciones.

Las cubiertas de globo (S2) y preservativo (S1) al ser materiales aislantes (baja conductividad térmica), necesitan más tiempo para alcanzar un equilibrio térmico en el baño, lo que puede dar errores en las lecturas y no se asegura un equilibrio térmico entre el RTD y el IBC. Tampoco reproducen la forma del canal auditivo ya que al estar dentro del baño, el espacio de la "cavidad" se reduce mucho (menor a 2 cm) y no tiene una forma regular, por lo que no se puede estimar la emisividad efectiva de manera confiable.

Tampoco se recomienda el método S1 ya que el color transparente del preservativo puede llevar a errores en la lectura del TO al reflejar el fondo del baño de acero inoxidable.

En cuanto al S2 tiene mejor reproducibilidad que los demás pero debido a la forma de la cubierta, no se puede estimar adecuadamente la emisividad.

El sistema de calibración más conveniente es el S4 ya que reproduce mejor la medición real y se logra una mejor repetibilidad en las lecturas del TO.

La incertidumbre obtenida es de aproximadamente 0,53 °C ( $k=2$ ), sin embargo aunque tiene trazabilidad al SI, es muy alta para la exactitud de los TO en el intervalo de 35 °C a 40°C.

Probablemente si se mejora la cavidad y se logra una efectividad efectiva de al menos 0.999, se podría mejorar la incertidumbre ya que las demás contribuciones del laboratorio son menores a la contribución del IBC.

#### 5. AGRADECIMIENTOS

Al personal de Vamet que participó en el desarrollo de estos experimentos, por su interés, dedicación y paciencia.

A los revisores del artículo por su tiempo y valiosos comentarios.

#### 6. REFERENCIAS

- [1] Carl R. (Rod) Nave. Infrared Ear Thermometer, Department of Physics and Astronomy. Georgia State University, <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/thermo/eartherm.html>, 2014-05-20
- [2] CARO J., San Martín J., Anatomía y Fisiología del oído. Escuela de Medicina de la Pontificia Universidad Católica de Chile. Cap. Otorrinolaringología. pág. 1.
- [3] Machin, G., Simpson, R. "Tympanic thermometer performance validation by use of a body-temperature fixed point blackbody", Proc.

- SPIE 5073, Thermosense XXV, 51 (April 3, 2003); doi:10.1117/12.486027; <http://dx.doi.org/10.1117/12.486027>. 2014-05-20
- [4] Keawprasert, T., Noranim, U. Preliminary study of blackbody cavity for IR ear thermometers calibration. National Institute of Metrology (Thailand)
- [5] Cárdenas, D., Méndez, E., "Calibración de termómetros óticos con un Sistema desarrollado en CENAM" Simposio de Metrología 2012.
- [6] National Physical Laboratory (NPL), Calibration of standard blackbody sources, radiation thermometers and tympanic (ear) thermometers, <http://www.npl.co.uk/temperature-humidity/products-services/calibration-of-standard-blackbody-sources-and-radiation-thermometers>, 2014-05-20
- [7] Testo Argentina. Academia On line. Tablas de emisividad, <http://www.academiatesto.com.ar/cms/?q=tablas-de-emisividad>
- [8] Tabla de emisividades de materiales communes, ISOTEST, <http://www.isotest.es/web/News/Tecnologias/Termografia/tabla%20de%20emisividades.htm>
- [9] Cárdenas, D., Méndez, E., "Blackbody for Metrological Control of Ear Thermometers" AIP Publishing LLC.

## PATRÓN DE TEMPERATURAS DE RADIANCIA MAYORES QUE 1234.93 K

Hugo Rodríguez Arteaga, Daniel Cárdenas García  
 Centro Nacional de Metrología  
 Carretera a Los Cués km 4,5  
 Municipio El Marqués, Querétaro, C.P. 76241, México  
 Teléfono: 01-442-2110500 ext. 3465; e-mail: hrodrigu@cenam.mx

**Resumen:** Se describe al patrón de temperaturas de radiancia para el intervalo de temperaturas de la Escala Internacional de Temperatura de 1990 mayores que 1234.93 K (el punto de solidificación de la plata). El patrón se conforma con un cuerpo negro del punto de solidificación de la plata, un termómetro de radiación de alta linealidad y equipos auxiliares tales como un horno de calentamiento eléctrico, un voltmetro de c. c. y una computadora para capturar los datos de las mediciones. Se describe la manera en que se realizan los valores de referencia del patrón y también su incertidumbre.

### 1. INTRODUCCIÓN

La Escala Internacional de Temperatura de 1990 (EIT-90) indica que las temperaturas  $T_{90}$  mayores que el punto de solidificación de la plata se definen mediante la ecuación siguiente [1]:

$$\frac{L_{\lambda}(T_{90})}{L_{\lambda}(T_{90,X})} = \frac{\exp\left[c_2(\lambda \cdot T_{90,X})^{-1}\right] - 1}{\exp\left[c_2(\lambda \cdot T_{90})^{-1}\right] - 1}, \quad (1)$$

en la cual,  $L_{\lambda}(T_{90})$  es la radiancia espectral de un cuerpo negro a la longitud de onda  $\lambda$  en metros y a la temperatura  $T_{90}$  (en kelvin),  $L_{\lambda}(T_{90,X})$  es la radiancia espectral de un cuerpo negro a la misma longitud de onda  $\lambda$  y a una temperatura de referencia  $T_{90,X}$  que puede ser: la del punto de solidificación de la plata (1234.93 K), la del punto de solidificación del oro (1337.33 K) o la del punto de solidificación del cobre (1357.77 K).  $c_2$  es la segunda constante de radiación con valor asignado en la EIT-90 igual a 0.014 388 m·K.

En el Centro Nacional de Metrología, para la realización de la escala de temperaturas de radiancia mayores que 1234.93 K, se usa un cuerpo negro del punto de solidificación de la plata y un termómetro de radiación altamente lineal, con el que se determina un cociente de señales que es proporcional al cociente de radiancias expresado en la ecuación 1:

$$\frac{S_{\lambda}(T_{90})}{S_{\lambda}(T_{90,Ag})} \propto \frac{L_{\lambda}(T_{90})}{L_{\lambda}(T_{90,Ag})}. \quad (2)$$

En la ecuación 2,  $S_{\lambda}(T_{90,Ag})$  es la señal de referencia que se obtiene en la salida del termómetro de radiación al medir el cuerpo negro del punto de solidificación de la plata,  $S_{\lambda}(T_{90})$  es la señal de salida del termómetro de radiación al medir un cuerpo negro que se encuentra a la temperatura  $T_{90}$ .

En este trabajo se describe cómo se llevan a cabo las mediciones de los valores de la señal de referencia  $S_{\lambda}(T_{90,Ag})$  obtenidas en el termómetro de radiación con el cuerpo negro del punto de solidificación de la plata. El termómetro cuenta con filtros interferenciales para realizar mediciones a las longitudes de onda de 651 nm y 991.8 nm. Se describe cómo se realiza el escalamiento a temperaturas mayores que el punto de referencia y también cómo se estima la incertidumbre de los valores de temperatura calculados.

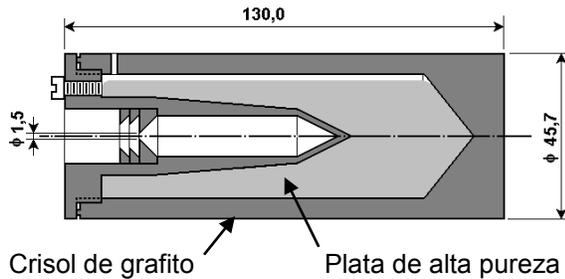
### 2. MEDICIÓN DE LOS VALORES DE LA SEÑAL DE REFERENCIA DEL TERMÓMETRO DE RADIACIÓN

La determinación de la señal de referencia  $S_{\lambda}(T_{90,Ag})$  del termómetro de radiación se lleva a cabo al medir un cuerpo negro durante la transición de fases de la plata contenida en él, es decir, de líquida a sólida

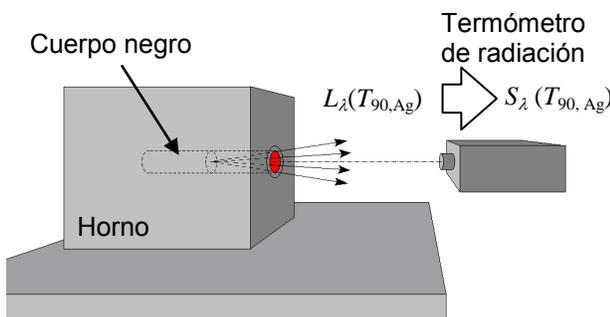
El cuerpo negro es un crisol de grafito que contiene plata de alta pureza, cuyo diseño se muestra en la figura 1. La emisividad efectiva de su abertura es mayor que 0.9999 [2].

La figura 2 muestra un esquema de la medición, con el termómetro de radiación dirigido a la abertura del cuerpo negro del punto de solidificación de la plata,

que se instala en el pozo de un horno de calentamiento eléctrico para primero fundir totalmente la plata contenida en el cuerpo negro y luego para inducir su solidificación, mediante un ajuste de la temperatura del horno a un valor ligeramente menor que el de solidificación (entre 0.1 K y 0.2 K).



**Fig. 1.** Dimensiones en mm del cuerpo negro del punto de solidificación de la plata.



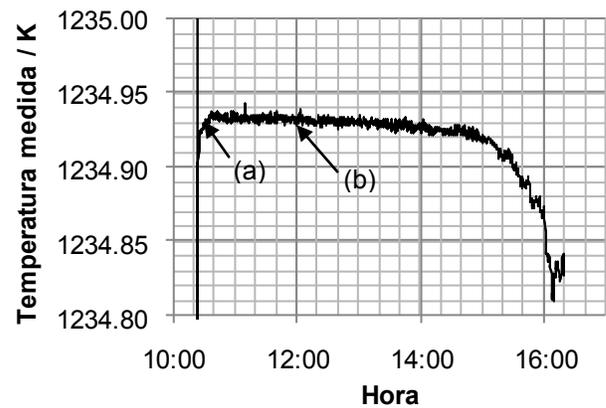
**Fig. 2.** Medición de la señal de referencia en el punto de solidificación de la plata. El cuerpo se coloca en interior del pozo del horno.

En la figura 2  $L_{\lambda}(T_{90,Ag})$  es la radiancia espectral del cuerpo negro a la temperatura del punto de solidificación de la plata, de acuerdo con la ley de radiación de Planck y a la longitud de onda  $\lambda$  definida por el filtro utilizado en el termómetro de radiación.

La figura 3 muestra una gráfica de las temperaturas que se determinan para el cuerpo negro del punto de solidificación de la plata con respecto al valor de referencia obtenido a la longitud de onda de 911.8 nm, que se describe más adelante. Al inicio de la gráfica se observa una disminución de la temperatura del metal fundido hacia el superenfriamiento que sucede a una temperatura menor que la de solidificación. Luego aparece la recaescencia hasta un valor que permanece aproximadamente constante y que identifica el inicio de la meseta de solidificación.

Los valores de las señales de salida del termómetro de radiación, alcanzados durante el inicio de la meseta de solidificación, donde la pendiente es menor, es decir, entre (a) y (b) en la gráfica de la figura 3, se toman como los valores de la señal de referencia  $S_{\lambda}(T_{90,Ag})$  a las dos longitudes de onda de los filtros del termómetro de radiación (651.5 nm y 911.8 nm), los cuales se usan para determinar los valores de  $T_{90}$  para otros valores de señal de salida  $S_{\lambda}(T_{90})$  medidos con el termómetro de radiación.

La meseta de solidificación que se observa en la figura 3 es la esperada para la transición de fase de un metal de alta pureza. Para la construcción del cuerpo negro del punto de solidificación de la plata del patrón nacional se usó una pureza de 99.9999 % (identificada como “6N” en la literatura).



**Fig. 3.** Meseta de la solidificación de la plata en el cuerpo negro. El valor de referencia se obtiene de aquellos contenidos entre (a) y (b).

### 3. REALIZACIÓN DE LA ESCALA

La exactitud de la realización de la escala de temperaturas mayores que la del punto de solidificación de la plata tiene como base a la linealidad de la transducción de la radiancia en el detector del termómetro de radiación, para lo cual se debe cumplir la ecuación siguiente:

$$\frac{S_{\lambda}(T_{90})}{S_{\lambda}(T_{90,Ag})} = k_n \left[ \frac{L_{\lambda}(T_{90})}{L_{\lambda}(T_{90,Ag})} \right], \quad (3)$$

en la cual,  $k_n$  es un factor muy cercano a 1, determinado en los estudios de la no-linealidad del termómetro de radiación, que depende cada uno de los alcances de medición del termómetro .

Los valores de  $S_\lambda(T)$  obtenidos con el termómetro debieran ser cero al medir un cuerpo negro a la temperatura del laboratorio. Sin embargo esto no sucede así y se considera que los valores obtenidos se encuentran desplazados del cero y es necesario corregir tanto el valor de  $S_\lambda(T_{90})$  como el de  $S_\lambda(T_{90,Ag})$  por el valor obtenido al medir un cuerpo a la temperatura del laboratorio, que se denotará como  $k_0$ . De esta manera, los valores originales de las señales  $S_\lambda'(T_{90})$  y  $S_\lambda'(T_{90,Ag})$  obtenidas con el termómetro de radiación, se corrigen de la manera siguiente:

$$S_\lambda(T) = S_\lambda'(T) - k_0 \tag{4}$$

Con valores de cocientes de señales de salida del termómetro de radiación, corregidos por no-linealidad y por el valor de  $k_0$ , se obtienen valores de temperaturas de radiancia como los que se muestran en la tabla 1, para las dos longitudes de onda del termómetro de radiación.

#### 4. INCERTIDUMBRE

La ecuación 5 muestra el modelo matemático para la propagación de la incertidumbre de los valores de de la escala de temperaturas de radiancia aquí descrita y dados en la Tabla 1. Los elementos para llegar al modelo de la ecuación 5, se dan en [3].

Los componentes  $x_i$  de la ecuación 5, corresponden a los que se incluyen en la Tabla 2 y se les describe en [3]. Los coeficientes de sensibilidad  $cs_1$ ,  $cs_2$  y  $cs_3$  del modelo expresado con la ecuación 5 se determinan con las ecuaciones 6, 7 y 8 respectivamente.

$$u_c^2(\lambda, T_{90}) = cs_1^2 u(x_1)^2 + cs_3^2 u(x_2)^2 + cs_1^2 \sum_{i=3}^5 u(x_i)^2 + cs_2^2 \sum_{i=6}^{12} u(x_i)^2 + cs_3^2 \left[ u(x_{13})^2 + N^2 u(x_{14})^2 + \sum_{i=15}^{18} u(x_i)^2 \right]. \tag{5}$$

$$cs_1 = \left( \frac{T_{90}}{T_{90,Ag}} \right)^2, \tag{6}$$

$$cs_2 = \left( \frac{T_{90}}{\lambda} \right) \left( \frac{T_{90}}{T_{90,Ag}} - 1 \right), \tag{7}$$

$$cs_3 = \left( \frac{\lambda T_{90}^2}{c_2} \right), \tag{8}$$

$$N = \frac{c_2}{\lambda \ln(2)} \left| \frac{1}{T_{90,Ag}} - \frac{1}{T_{90}} \right|. \tag{9}$$

**Tabla 1.** Valores de temperaturas de radiancia calculados con la ecuación 3, a partir de valores dados de cocientes de señales de salida del termómetro de radiación.

$\frac{S_\lambda(T_{90})}{S_\lambda(T_{90,Ag})}$	$T_{90}/K$	
	$(\lambda = 651.5 \text{ nm})$	$(\lambda = 911.8 \text{ nm})$
1.0	1234.9	1234.9
1.4	1258.6	1268.3
2.0	1284.7	1305.8
2.8	1310.4	1343.2
4.0	1338.7	1385.2
5.7	1368.1	1429.7
8.0	1397.4	1475.0
11.3	1428.6	1524.2
16.0	1461.5	1577.1
22.6	1495.7	1633.5
24.9	1505.6	1650.1
32.0	1531.8	–
45.3	1569.6	–
64.0	1609.2	–
90.5	1650.2	–
128.0	1694.8	–
181.0	1741.0	–
256.0	1790.0	–
362.0	1841.7	–
512.0	1896.5	–
724.1	1954.7	–
1024.0	2016.6	–
2552.1	2200.0	–

La Tabla 2 contiene los valores estimados de la incertidumbre para el intervalo de temperaturas de radiancia calculadas y contenidas en la Tabla 1.

Para elaborar la Tabla 2, se usó el Esquema 3 de la Tabla A de [3]. En ese esquema, la calibración en un punto fijo (el punto de solidificación de la plata del patrón nacional de temperatura CNM-PNE-2) se mantiene en el termómetro de radiación. Los valores

de la señal de salida del termómetro se utilizan para calcular los valores de  $T_{90}$  con respecto a  $S_{\lambda}(T_{90,Ag})$  teniendo en cuenta la no-linealidad del termómetro de radiación.

**Tabla 2.** Incertidumbre estimada para el intervalo de las temperaturas calculadas y publicadas en la Tabla 1, por los componentes considerados en el Esquema 3 de [4].

Fuente de incertidumbre			Incertidumbre expandida ( $k = 1$ )/mK			
			$(\lambda = 651.5 \text{ nm})$		$(\lambda = 911.8 \text{ nm})$	
			a 1235 K	a 2200 K	a 1235 K	a 1650 K
Calibración en el punto fijo	$x_1$	Impurezas	10	31.7	10	17.8
	$x_2$	Emisividad del cuerpo negro	2.2	7	2.5	3.2
	$x_3$	Caída de temperatura en el fondo de la cavidad	2.0	6.3	2	3.6
	$x_4$	Identificación de la meseta	2.0	6.3	2	3.6
	$x_5$	Repetibilidad	10	31.7	10	17.9
Respuesta espectral del termómetro de radiación*	$x_6$	Longitud de onda y ancho de banda	0	263.9	0	60.8
	$x_7$	Detector de referencia	0	0.5	0	0.1
	$x_8$	Dispersión, polarización	0	2.6	0	0.1
	$x_9$	Repetibilidad de la calibración	0	31.7	0	1.4
	$x_{10}$	Deriva	0	184.7	0	7.9
	$x_{11}$	Transmitancia fuera de banda	0	26.4	0	1.1
	$x_{12}$	Interpolación e integración	0.1	36.9	0.1	1.6
Señal de salida	$x_{13}$	Efecto de tamaño de fuente	5.3	16.8	7.4	13.3
	$x_{14}$	No-linealidad	0	124	0	40
	$x_{15}$	Deriva	7.7	24.5	10.8	19.3
	$x_{16}$	Condiciones ambientales	1.4	4.4	1.9	3.5
	$x_{17}$	Relación de ganancias	13.8	43.8	19.3	34.5
	$x_{18}$	Repetibilidad	5.3	31.1	13.7	24.5
Incertidumbre combinada			23	358	31	92

\* Los valores de incertidumbre de la respuesta espectral del termómetro de radiación, que se publican para 650 nm en [3].

## 5. CONCLUSIONES

Se describió al patrón nacional de temperaturas de radiancia mayores que la del punto de solidificación de la plata, conformado básicamente de un cuerpo negro y un termómetro de radiación que opera a dos longitudes de onda. Este patrón es el origen de la trazabilidad en México para la medición de temperaturas mayores que la del punto de la plata, para la calibración de termómetros de radiación en este intervalo de medición.

Se describió también el método con el cual se obtienen los valores de referencia para la determinación de los valores con los que se construye una escala de temperaturas de radiancia.

Con el objetivo de homologar la estimación de las incertidumbres asociadas a las temperaturas de radiancia calculadas y reportadas en la Tabla 3, se usó el documento [3] del Comité Consultor en Termometría del BIPM.

**Contribución de los autores:** HRA realizó las mediciones de las señales de referencia con el punto de solidificación de la plata con las que se calcularon los valores de temperaturas de radiancia presentados, realizó los cálculos y escribió el artículo. DCG contribuyó a la redacción y revisó el artículo.

## REFERENCIAS

- [1] H. Preston-Thomas; *The International Scale of Temperature of 1990*; *Metrologia* **27**, 3-10; 1990.
- [2] R. E. Bedford; *Effective emissivity of cavity sources*; Cap. 12 de *Theory and Practice of Radiation Thermometry*, editado por D. P. deWitt y Gene D. Nutter; John Wiley & Sons; pp 758, NY; 1988.
- [3] Grupo de Trabajo 5 en Termometría de Radiación del CCT; *Uncertainty Budgets for realisation of scales by radiation thermometry*; Documento no. CCT/03-03; 2008; BIPM.

# PATRÓN DE CONDUCTIVIDAD TÉRMICA PARA FLUIDOS SIMPLES

S. García Duarte, L. Lira Cortés  
 Centro Nacional de Metrología  
 Dirección de Metrología Eléctrica, Termometría  
 Km 4.5 Carretera a los Cués, Municipio del Marqués, 76246, Querétaro, México  
[sgarcia@cenam.mx](mailto:sgarcia@cenam.mx), [llira@cenam.mx](mailto:llira@cenam.mx)

**Resumen:** Se presenta la descripción del patrón de conductividad térmica para fluidos simples el cual emplea el método transitorio del hilo caliente, este método consiste en medir el incremento de temperatura de un alambre inmerso en el fluido bajo prueba. El intervalo de medición del patrón es de  $0.2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  a  $0.6 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  y una incertidumbre relativa hasta de 5 % del valor determinado con  $k=2$ .

## 1. INTRODUCCIÓN

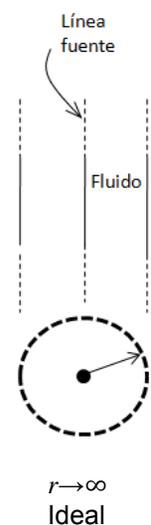
Las propiedades de transporte de fluidos son muy importantes en el diseño y operación de sistemas de refrigeración y de aire acondicionado, entre otros; una de estas propiedades es la conductividad térmica. En estos sistemas se requiere conocer la conductividad térmica de los fluidos ya que esto permitirá conocer de forma adecuado cuanto calor se gana o se pierde y así realizar un diseño óptimo de todo el proceso.

En México no hay un sistema para dar trazabilidad a las mediciones de conductividad térmica de fluidos simples. Estas mediciones utilizan instrumentos que requieren calibración. Para calibrar y dar trazabilidad a estas mediciones se requiere comprar materiales de referencia o desarrollar un sistema primario.

El patrón de conductividad térmica de fluidos es un sistema primario que permite dar trazabilidad y generar materiales de referencia para cubrir estas necesidades en el país.

### 1.1. Modelo físico ideal

El arreglo experimental ideal para la teoría del método transitorio del hilo caliente se observa en la figura 1. Una línea fuente de calor, de longitud infinita, en posición vertical, con capacidad calorífica cero y conductividad térmica infinita se sumerge en un fluido denso isotrópico de tamaño infinito que tiene propiedades independientes de la temperatura y se encuentra en equilibrio termodinámico con el fluido para un tiempo  $t$  igual a cero,  $t=0$ . La transferencia de energía de la línea fuente a través de fluido es sólo por el modo de conducción [1].



**Fig. 1.** Arreglo experimental ideal.

### 1.2. Modelo Matemático

Para conocer el incremento de temperatura de la línea fuente para tiempos mayores que cero,  $t > 0$ , se utiliza la ecuación de difusión de calor en estado transitorio la cual surge de la ecuación de balance de energía:

$$\lambda \nabla^2 T = \rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} \quad (1)$$

Donde  $\lambda$  es la conductividad térmica,  $\nabla^2 T$  el Laplaciano de la temperatura,  $\rho$  la densidad,  $C_p$  la capacidad calorífica y  $t$  el tiempo.

Para conocer el incremento de temperatura de la línea fuente en el arreglo experimental ideal de la figura 1, se aplica la ecuación 1 en coordenadas cilíndricas, sólo en la dimensión  $r$ .

Entonces se define el incremento de temperatura de la línea fuente de calor en el fluido a una distancia  $r$  del alambre para un tiempo  $t$  como:

$$\Delta T(r, t) = T(r, t) - T_0$$

$T_0$  es la temperatura de equilibrio del fluido.

La ecuación 1 se resuelve con las siguientes condiciones de frontera e inicial,

$$\begin{aligned} \Delta T(r, t) &= 0, & t &= 0 \\ \lim_{r \rightarrow \infty} \Delta T(r, t) &= 0, & t &> 0 \\ \lim_{r \rightarrow 0} r \frac{\partial T}{\partial r} &= \frac{q}{2\pi\lambda}, & t &> 0 \end{aligned}$$

$q$  es el calor por unidad de longitud de la línea fuente. Cuando se usa la función escalón como función de generación, la solución particular de la ecuación 1 es [2]:

$$\Delta T(r, t) = -\frac{q}{4\pi\lambda} E_1\left(-\frac{r^2}{4\alpha t}\right) \quad (2)$$

La integral exponencial  $E_1$  puede expresarse como un desarrollo en serie para valores pequeños de  $r^2/4\alpha t$ :

$$\Delta T(r, t) = \frac{q}{4\pi\lambda} \left( \ln\left(\frac{4\alpha t}{r^2}\right) + \frac{r^2}{4\alpha t} + \dots \right) \quad (3)$$

En la práctica, para proporcionar el flujo de calor se requiere reemplazar la línea fuente por un alambre de platino de radio  $r_a$  pequeño, el cual se somete al efecto Joule. Si dicho radio se selecciona de tal manera que el segundo término de la ecuación 3 sea menor que 0.01 % del  $\Delta T$ , entonces:

$$\Delta T(r_a, t) = \frac{q}{4\pi\lambda} \ln \frac{4\alpha t}{r_a^2 C} \quad (4)$$

$C = \exp \gamma$ ,  $\gamma = 0.5772$  y es la constante de Euler;  $\alpha$  la difusividad térmica. La ecuación anterior es una relación lineal entre  $\Delta T$  y el  $\ln t$ :

$$\Delta T = m \ln t + b$$

Así, si experimentalmente se mide el incremento de temperatura del alambre,  $\Delta T_a$ , y se grafica contra el logaritmo natural del tiempo,  $\ln t$ , se obtiene una recta cuya pendiente es:

$$m = \frac{q}{4\pi\lambda}$$

La conductividad térmica se determina entonces como [3]:

$$\lambda = \frac{q}{4\pi m} = \frac{q}{4\pi} \frac{d(\ln t)}{d(\Delta T_a)} \quad (5)$$

Donde  $q$  es el calor por unidad de longitud del alambre en  $W \text{ m}^{-1}$  y  $m$  es la pendiente:

$$m = \frac{d(\Delta T_a)}{d(\ln t)}$$

## 2. PATRÓN DE CONDUCTIVIDAD TÉRMICA

El esquema de la figura 2 presenta la instrumentación del hilo caliente. El alambre de platino y el líquido muestra están contenidos en un recipiente o celda de vidrio, estos a su vez se encuentran en un baño termostático que permite establecer el equilibrio térmico entre el líquido muestra y el alambre de platino.

El alambre de platino se conecta a un circuito puente de Wheatstone, la fuente de potencia energiza al alambre. Los multímetros miden la tensión  $V_{ab}$  y la tensión en una resistencia patrón del puente,  $R_{ref}$ , estos datos se envían por medio de una tarjeta GPIB a una computadora para su análisis.

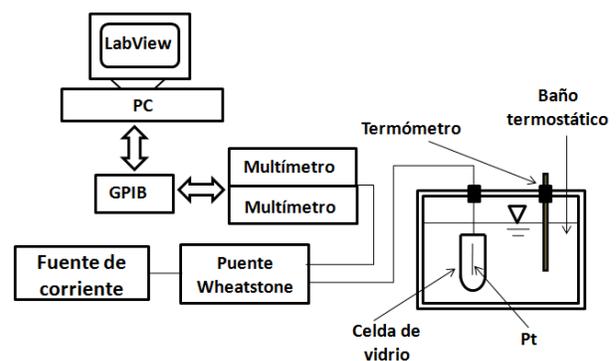
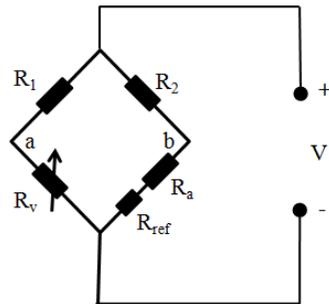


Fig. 2. Esquema de la instrumentación del hilo caliente.

**2.1. Circuito de medición**

El incremento de temperatura del alambre se logra debido al efecto Joule y para la determinación de este incremento se mide sus aumentos de resistencia eléctrica para después relacionarlos con la temperatura.

Los aumentos de resistencia eléctrica se determinan con un circuito puente de Wheatstone, figura 3, que consta de dos resistencias fijas  $R_1$  y  $R_2$ , una resistencia variable  $R_v=0.001-1000 \Omega$  y el alambre de platino representado en el esquema de la figura 1 como  $R_a$ .  $R_{ref}=0.1 \Omega$  se utiliza para determinar la corriente eléctrica  $i_a$  que pasa por el alambre con la cual se conocerá la energía disipada por unidad de longitud.



**Fig. 3.** Puente de Wheatstone para determinar cambios de resistencia eléctrica en  $R_a$ .

**2.2. Recipiente del fluido**

El recipiente para el fluido es de vidrio, figura 4, de 300 mm de largo y 18 mm de diámetro interno; y puede contener a un alambre de platino de 120 mm de largo como máximo con un diámetro de  $15 \mu m$ .

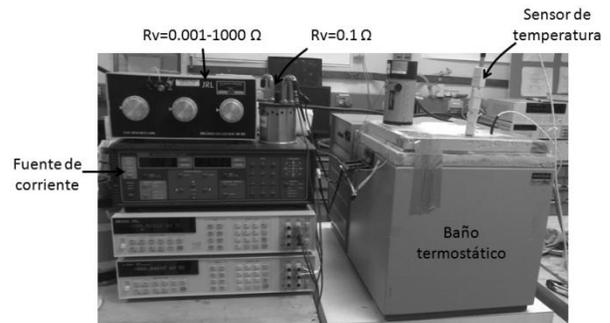
La figura 5 es la imagen del patrón de conductividad térmica para fluidos simples.

**3. PROCEDIMIENTO DE MEDICIÓN**

Previo al proceso de medición y con el arreglo del esquema de la figura 2 se mide la resistencia eléctrica del alambre de platino a diferentes temperaturas, se utiliza un termómetro de resistencia platino para conocer la temperatura del baño termostático.



**Fig. 4.** Celda de vidrio y alambre de platino.



**Fig. 5.** Patrón de conductividad térmica.

Realizado lo anterior, el proceso de medición es de la siguiente manera:

1. Establecer el equilibrio térmico entre el alambre, el fluido muestra y el baño termostático.
2. Se aplica el efecto Joule al alambre, este consiste en pasar una corriente eléctrica la cual ocasiona un aumento de temperatura en el alambre.
3. Aumenta la temperatura del alambre y aumenta también su valor de resistencia eléctrica.
4. El aumento de resistencia eléctrica se mide por medio de un circuito puente de Wheatstone.

5. El incremento de temperatura del alambre se determina por medio de una relación resistencia eléctrica contra temperatura.
6. La conductividad térmica del fluido se determina con la ecuación 5 al conocer la potencia por unidad de longitud y la pendiente del  $\Delta T$  contra el  $\ln t$ .

$$u^2(\lambda_f) = \sum_{i=1}^N (c_i u(x_i))^2 \tag{11}$$

Donde:

$$c_i = \left[ \frac{\partial \lambda}{\partial X_i} \right] \tag{12}$$

#### 4. ANÁLISIS DE INCERTIDUMBRE

##### 4.1. Propagación de incertidumbre

El valor experimental de la conductividad térmica se evalúa por una función que incorpora magnitudes de entrada no correlacionadas y que tienen asociada una incertidumbre, éstas contribuirán a la incertidumbre de la medición. La conductividad térmica puede ser representada como:

$$\lambda = \lambda(q, m) \tag{6}$$

Donde  $q$  es el calor por unidad de longitud y  $m$  es la pendiente, estas magnitudes de entrada también tienen otras magnitudes de entrada y se representan de la siguiente forma:

$$q = q(i_a, R_{0a}, L_a) \tag{7}$$

$$m = m(t, \Delta T_a) \tag{8}$$

Aquí,  $i_a$  es la corriente eléctrica en el alambre,  $R_{0a}$  es la resistencia del alambre a la temperatura de equilibrio,  $L_a$  la longitud del alambre,  $t$  el tiempo y  $\Delta T_a$  el incremento de temperatura del alambre. Además, la incertidumbre de  $\Delta T_a$  tiene a  $R_a$  como magnitud de entrada:

$$\Delta T_a = \Delta T_a(R_a) \tag{9}$$

Es decir, depende de la relación  $\Delta T_a = (R_a - b)/m_c$ . Por último,  $R_a$  tiene las siguientes magnitudes de entrada:

$$R_a = (R_1, R_2, R_v, V, V_{ab}) \tag{10}$$

$R_1, R_2$  son resistencia fijas,  $R_v$  es una resistencia variable,  $V$  la tensión aplicada al puente de Wheatstone y  $V_{ab}$  la diferencia de tensión entre las dos ramas de éste.

La estimación de la incertidumbre será [4]:

Como ejemplo se toma la medición realizada a 20 °C del agua tipo I, la corriente eléctrica en el alambre es de 0.0535 A, y la potencia de 1.75 W m<sup>-1</sup> dando un valor de conductividad térmica de 0.62 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>.

Se considera que la incertidumbre del tiempo es despreciable, entonces, en la tabla 1 se presentan los valores de los coeficientes de sensibilidad.

**Tabla 1.** Coeficientes de sensibilidad.

Cantidad	$c_i$	Coefficiente de sensibilidad	$(c_i u(x_i))^2$
$R_a$	—	-0.384	1.47x10 <sup>-7</sup>
	—	0.385	1.48x10 <sup>-7</sup>
	—	1	1x10 <sup>-6</sup>
	—	-0.013	1.69x10 <sup>-8</sup>
	—	26.267	6.9x10 <sup>-10</sup>
$\Delta T_a$	—	4.49	5.14x10 <sup>-3</sup>
$q$	—	65.5	2.1x10 <sup>-5</sup>
	—	0.033	1.09x10 <sup>-9</sup>
	—	-20.234	1.02x10 <sup>-4</sup>
$\lambda$	—	0.357	1.57x10 <sup>-5</sup>
	—	-2.81	2.09x10 <sup>-4</sup>

Aplicando la ecuación 11 para  $R_a, \Delta T_a, q$  y  $\lambda$ :

$$u_{\lambda}=0.015 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$$

Su incertidumbre relativa es

$$\frac{u_{\lambda}}{\lambda}=0.024$$

**Tabla 2.** Conductividad térmica e incertidumbre.

Muestra	Temperatura de medición/°C	Conductividad térmica/W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	Incertidumbre relativa expandida (k=2)
Agua tipo I	20.0	0.62	5 %

Además, se ha medido también acetona grado investigación, 0.15 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>.

## 5. TRAZABILIDAD

Debido al empleo de un método primario el patrón es el origen de trazabilidad para conductividad térmica de fluidos simples. Las mediciones que se realizan para determinar la conductividad térmica son trazables a los patrones nacionales de tensión eléctrica en corriente continua, CNM-PNE-5; temperatura, CNM-PNE-2; resistencia eléctrica, CNM-PNE-3; y longitud, CNM-PNM-2.

## 6. ASEGURAMIENTO DE LAS MEDICIONES

El aseguramiento de las mediciones se realiza mediante la calibración de los instrumentos de medición, la evaluación de las principales fuentes de incertidumbre y la evaluación de la repetibilidad y reproducibilidad de las mediciones.

Los planes de mejora para este patrón son:

1. Extender el intervalo de operación en la temperatura de medición, actualmente es de 20 °C a 30°C.
2. Extender las mediciones a fluidos complejos (fluidos conductores eléctricos).
3. Reducir las incertidumbres de medición.

## CONTRIBUCIÓN DE LOS AUTORES

S.G.D. redactó el artículo, instrumentó el método y realizó las pruebas experimentales; L.L.C. ayudó en

la redacción del artículo, realizó el estudio del método transitorio del hilo caliente y estableció los criterios de diseño.

## REFERENCIAS

- [1]. Nieto de Castro. C. A., "Absolute measurements of viscosity and thermal conductivity of fluids", JSME International Journal, Series II, Vol. 31, No. 3, 1988.
- [2]. Carslaw H. S. y Jaeger J. C., "Conduction of heat in solids", 2<sup>nd</sup>. Ed., Oxford University Press, 1959.
- [3]. Morales Cuevas, F., "Diseño de un aparato para medir la conductividad térmica de fluidos", Tesis, Centro Nacional de Investigación y Desarrollo Tecnológico (CENIDET), Cuernavaca, Morelos, Abril 1998.
- [4]. Wolfgang A. S. y Lazos. Martínez. R. J; "Guía para estimar la incertidumbre de la medición", Centro Nacional de Metrología, México, mayo 2000.

# ESTABLECIMIENTO DEL PATRÓN DE MEDICIÓN PARA CONTENIDO DE HUMEDAD EN SÓLIDOS

Martines López E., Lira Cortés L.  
 Centro Nacional de Metrología  
 Km 4.5 Carretera a Los Cués, municipio el Marqués, Querétaro, CP 76246  
 Te. 442-2110500, correo electrónico:emartine@cenam.mx

**Resumen:** En México existe necesidad de dar trazabilidad a las mediciones de contenido de humedad que se realizan en la industria, laboratorios de investigación y otros sectores usuarios, por tal motivo, en el CENAM se desarrolló el patrón de contenido de humedad en sólidos, el cual tiene como base el método gravimétrico por secado; este método consiste en pesar la muestra de interés antes y después de secarla. A partir de las mediciones de masa se obtiene el contenido de humedad del material.

Se describe el proceso seguido para el establecimiento del patrón de humedad en sólidos, el procedimiento de medición, el intervalo de operación y la estimación de la incertidumbre correspondiente.

## 1. INTRODUCCIÓN

El contenido de humedad presente en los materiales sólidos afecta sus propiedades físicas, químicas, mecánicas, eléctricas, biológicas, entre otras. Los materiales con alto contenido de humedad que se utilizan en la elaboración de productos, afectan su calidad considerablemente; por ejemplo, la madera humedecida reduce su resistencia mecánica, acorta su durabilidad, es susceptible al desarrollo de hongos y al ataque de insectos, además de disminuir su resistencia eléctrica y térmica [1].

Otros efectos que tiene la presencia de agua en los materiales son: corrosión en metales, daños a viviendas por transporte de humedad (materiales de construcción), reducción en el tiempo de almacenamiento seguro de alimentos, daño a componentes activos en medicamentos, efectos de contaminación ambiental por consumo excesivo de energía durante el secado, incremento en el costo de transporte de materiales con alto contenido de humedad y comercio desigual de materiales comercializados sobre la base de su contenido de humedad. Por lo anterior, es necesario medir y controlar el contenido de humedad adecuadamente.

Los grupos de materiales en los que se requiere medir el contenido de humedad en México son: Alimentos (incluye granos y cereales), materiales de construcción, madera y materiales derivados,

productos farmacéuticos, metales, materiales cerámicos, polímeros, suelos y productos químicos.

El desarrollo e implementación de un patrón de contenido de humedad en materiales sólidos es necesario para:

- Dar trazabilidad a las mediciones de contenido de humedad que se realizan en el país.
- Atender la demanda de servicios de calibración de medidores comerciales que se utilizan en la industria.
- Apoyar al sector oficial con soporte técnico en temas de metrología legal (calibración de instrumentos para propósitos de verificación y asesorías en la realización de mediciones).
- Desarrollar métodos de prueba en normas relacionadas con el contenido de humedad de diversos materiales.
- Apoyar técnicamente en la solución del problema de falta de uniformidad de las mediciones en granos.

Los sectores beneficiados con el establecimiento de este patrón son:

- Agrícola: Productores y almacenadores de granos
- Gobierno: Secretaría de Economía, Profeco, Universidades y Centros de investigación.
- Industria: Comercializadores, procesadores de productos derivados, entre otros.
- Usuarios finales: consumidores de productos derivados.

En este trabajo se describe el sistema de medición que conforma el patrón nacional de contenido de humedad en sólidos, el método de medición, el intervalo de operación y la evaluación de la incertidumbre estimada; en particular se presenta el caso de medición de contenido de humedad en granos.

**2. DESCRIPCIÓN**

**2.1 Método de medición**

La medición del contenido de humedad se realiza con el método gravimétrico, el cual consiste en medir la masa antes ( $m_h$ ) y después de secar ( $m_s$ ) el material.

El contenido de humedad en base húmeda ( $H_{bh}$ ), se define como la fracción de masa de agua respecto a la masa total del material (expresada en porcentaje) y se calcula mediante la ecuación [2]:

$$H_{bh} / \% = \frac{m_h - m_s}{m_h} \cdot 100 \tag{1}$$

Cuando durante la medición se requiere un recipiente ( $m_R$ ) para contener las muestras, la ecuación para calcular el contenido de humedad es:

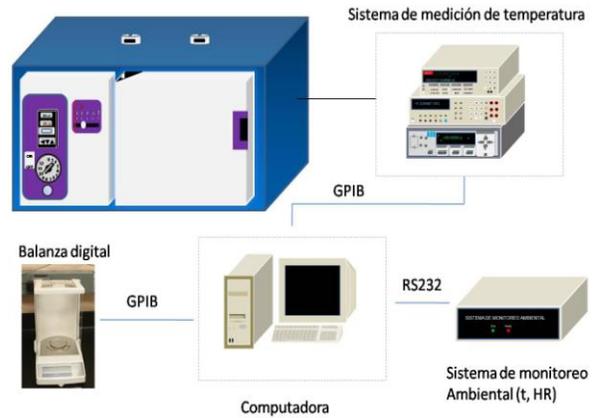
$$H_{bh} / \% = \frac{m_h - (m_s - m_R)}{m_h} \cdot 100 \tag{2}$$

La ecuación (2) considera que durante la medición de la masa húmeda se aplica la tara de la balanza y durante la medición de la masa seca no, por tal motivo a la masa seca se resta la masa del recipiente.

**2.2 Sistema de medida**

El sistema experimental para la realización de las mediciones con el método de secado consta de un horno de convección, un sistema de medición de temperatura y una balanza analítica (Figura 1).

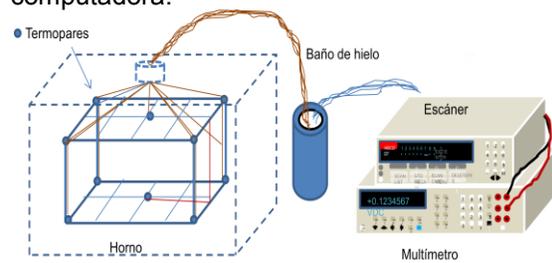
El horno de convección opera desde 15 °C por arriba de la temperatura ambiente hasta 325 °C, con una uniformidad de 0.5 °C a 100 °C, según el manual del fabricante.



**Fig. 1.** Sistema de medición de contenido de humedad.

La balanza analítica opera de 0 g a 220 g con una resolución de 0.1 mg. La balanza cuenta con una cámara corta-aíres para evitar efectos de flotación o corrientes de convección.

La medición de la temperatura dentro del horno se realiza con once termopares tipo T (distribuidos dentro del horno de secado); diez termopares están fijos en el horno según se muestra en la figura 2 y el último se puede mover libremente en el volumen de trabajo. Las mediciones de temperatura son trazables al patrón nacional de temperatura y tienen una incertidumbre  $U \leq 0.3$  °C ( $k=2$ ) en el intervalo de 40 °C a 200 °C; los termopares están conectados a un multímetro digital de 8<sub>1/2</sub> dígitos; la selección del termopar a medir se realiza con un escáner con 40 canales; los datos se almacenan en una computadora.



**Fig. 2.** Medición de temperatura con termopares en el horno de secado.

**2.3 Procedimiento de medición**

El procedimiento mediante el cual se realizan las mediciones de contenido de humedad en granos se presenta en la Figura 3.

Se inicia con la medición de la masa de los recipientes ( $m_R$ ), luego se realiza la molienda de los granos (aproximadamente 100 g). Con el propósito de evitar que durante la molienda los granos absorban o liberen humedad, la molienda se realiza en un tiempo menor que un minuto, después de lo cual la muestra se coloca en un recipiente y se tapa inmediatamente. Luego, las muestras se pesan (tamaño de masa de las muestras se elige entre 5 g y 8 g); la medición de la masa de cinco muestras requiere entre 3 y 5 minutos.

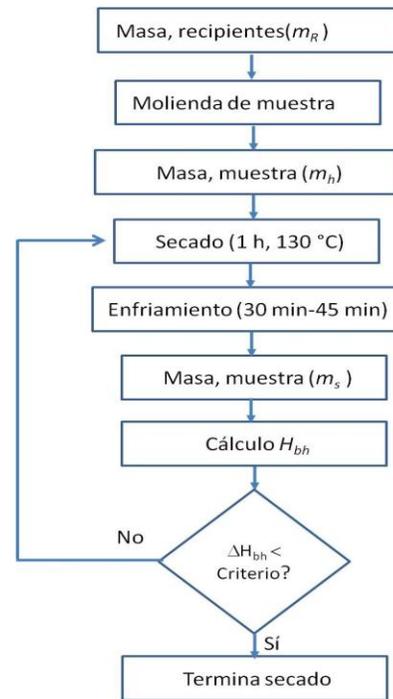
Posteriormente, las muestras se colocan en el horno de secado, el cual se encuentra a la temperatura de secado requerida (130 °C para granos [3-5]); las muestras se colocan sin tapa (para la adecuada interacción del aire caliente con los granos) y en posiciones que coincidan con los termopares colocados dentro del horno.

El tiempo que tarda el horno en alcanzar la temperatura seleccionada es de 10 a 15 minutos. Las muestras se mantienen por una hora en la temperatura seleccionada.

A continuación las muestras se extraen del horno, se tapan y se colocan en un desecador para enfriarse. El enfriamiento de las muestras es necesario para evitar efectos de convección que puedan afectar la masa de las muestras, mientras que la función del desecador es evitar que las muestras absorban agua del ambiente. El tiempo que tardan las muestras en enfriarse es de aproximadamente 30 minutos (en algunos casos el tiempo de enfriamiento puede alcanzar hasta 45 minutos)

Por último, se mide la masa de las muestras secas y se calcula el contenido de humedad correspondiente. El proceso se repite al colocar las muestras en el horno de secado.

Para evaluar el efecto de la humedad relativa del ambiente en las muestras sin secar y en muestras secas, se utilizan muestras testigo y se mide el cambio de masa que experimentan en periodos de tiempo similares a los que se expusieron las muestras durante la medición. En la Figura 3 se muestra un esquema del procedimiento de medición.



**Fig. 3** Procedimiento de medición de contenido de humedad en granos.

Por otro lado, para muestras con contenidos de humedad mayores a 16 %bh, además del procedimiento descrito anteriormente, se requiere una etapa de pre-acondicionamiento, el cual consiste en secar una muestra de grano entero en un periodo de tiempo definido a una temperatura seleccionada entre 60 °C y 80 °C, luego de enfriar la muestra en un desecador por aproximadamente 30 min, la muestra se mantiene a las condiciones ambientales del laboratorio por un periodo de al menos 2 h y finalmente se aplica el procedimiento descrito anteriormente.

El procedimiento utilizado para medir el contenido de humedad en granos es similar al que se aplica para la medición de otros materiales sólidos, exceptuando la medición de la masa del recipiente, la cual en muchos casos no se requiere.

### 3. ANÁLISIS DE INCERTIDUMBRE

#### 3.1 Modelo de medida

El modelo para obtener el contenido de humedad (en base húmeda) por el método gravimétrico está dado en la ecuación (2), la cual es una ecuación general que se puede aplicar en la medición del contenido de humedad en materiales sólidos donde

se requiere el uso de un recipiente para contener la muestra. En materiales que no requieren un recipiente, se considera  $m_R=0$  y el modelo se puede aplicar satisfactoriamente.

Adicionalmente, este modelo se aplica independientemente de la técnica de secado (convección, vacío, radiación infrarroja, microondas, etc.).

### 3.2 Factores de influencia

En el modelo de medición (ecuación 2), el contenido de humedad depende de la medición de la masa de la muestra antes de secar ( $m_h$ ), de la masa del recipiente ( $m_R$ ) y de la masa seca ( $m_s$ ). Estas mediciones de masa a su vez son influenciadas por otros factores que afectan su incertidumbre de medida, y como consecuencia también a la incertidumbre del contenido de humedad. A continuación se describen los principales factores de influencia identificados para cada uno de los casos.

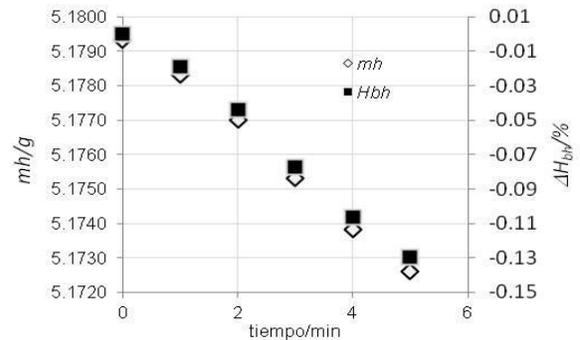
#### Muestra sin secar, $m_h$

La incertidumbre de medida de la masa en la muestra sin secar es influenciada por la incertidumbre de calibración de la balanza ( $f_1$ ), la incertidumbre por resolución de la balanza ( $f_2$ ), la incertidumbre por excentricidad ( $f_3$ ) y la incertidumbre por efecto de la humedad relativa en la muestra sin secar ( $f_4$ ).

Las incertidumbres por  $f_1$ ,  $f_2$  y  $f_3$  dependen de la balanza y se obtienen del certificado de calibración; mientras que la incertidumbre por el efecto de la humedad relativa se debe al intercambio de humedad (absorción o evaporación de agua) de las muestras con la humedad relativa del ambiente durante la medición de  $m_h$ .

El efecto de la humedad relativa en  $m_h$  ( $f_4$ ) se mide al colocar una muestra testigo (similar a la utilizada en las mediciones) en la balanza por un periodo de al menos cinco minutos y se registra el cambio de masa. Generalmente los isotermas de sorción del material bajo prueba indican si la muestra absorberá o evaporará agua; es decir, si la humedad relativa es mayor que el contenido de humedad de equilibrio de la muestra, el grano absorberá agua, en caso contrario la evaporará. Para estimar la incertidumbre por este efecto se usan los cambios de masa que experimenta la muestra en un periodo de tres minutos.

En la figura 4 se presenta el efecto de la humedad relativa del ambiente en una muestra de arroz. En este caso la muestra evaporó agua al ambiente debido a que la humedad relativa del ambiente es baja. La medición se realizó en un periodo de 5 minutos y el efecto en la humedad fue de aproximadamente 0.15 %.



**Fig.4.** Comportamiento de una muestra de arroz sin secar, expuesta a las condiciones ambientales de laboratorio (22 %HR, 23 °C).

#### Masa del recipiente, $m_R$

Los factores de influencia en la masa del recipiente  $m_R$ , dependen de la balanza utilizada, es decir de la incertidumbre de la calibración ( $f_1$ ), la resolución ( $f_2$ ) y la excentricidad ( $f_3$ ). Con el propósito de eliminar la influencia de otros efectos, se realiza la limpieza de cada recipiente y se aplica el secado de los mismos para evitar cambios de masa durante el secado.

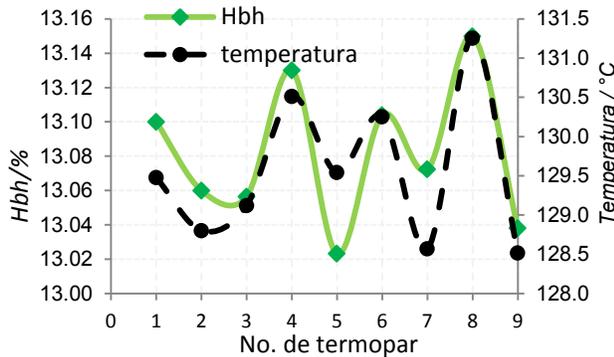
#### Muestra seca, $m_s$

Los factores de influencia en la medición de masa seca se deben a la balanza utilizada ( $f_1$ ,  $f_2$ ,  $f_3$ ), a efectos de gradientes de temperatura dentro de horno ( $f_5$ ), al tamaño de partícula de la muestra ( $f_6$ ), al tamaño de masa de la muestra ( $f_7$ ), al tiempo de secado ( $f_8$ ) y a la humedad relativa en la muestra seca ( $f_9$ ).

En el horno de secado existen gradientes de temperatura mayores de 1 °C, lo cual puede afectar el contenido de humedad de las muestras. Para evaluar este efecto se colocaron muestras en las posiciones de los termopares y se midió el cambio de masa de cada muestra durante el secado, posteriormente se calculó el contenido de humedad correspondiente. La diferencia de masa debido a

una diferencia de temperatura permitió obtener la incertidumbre por este efecto ( $f_5$ ).

En la Figura 5 se presenta el efecto de los gradientes de temperatura dentro del horno de secado en nueve muestras de arroz cuyas muestras se colocaron en la posición de los termopares.



**Fig. 5.** Medición del efecto de los gradientes de temperatura en la masa seca en el contenido de humedad de muestras de arroz.

Como se observa en la figura 5, los gradientes de temperatura de aproximadamente 3 °C tienen efectos de aproximadamente 0.15 % en muestras de arroz. La influencia de este efecto en otros granos se muestra en la tabla 2.

Tamaño de partícula ( $f_6$ )

La medición de contenido de humedad en granos se realiza en muestras molidas, lo que propicia que las muestras tengan diferente tamaño de partículas; por lo tanto, partículas con diferente tamaño tienen superficies de exposición (al secado) diferentes, lo que hace que algunas se sequen más que otras y por lo tanto, su masa seca y contenido de humedad tienen valores diferentes [5-7].

Para evaluar este efecto se molieron muestras de los diferentes granos y se separaron de acuerdo a su tamaño de partícula, esto se realizó con cribas (malla 12<0.5 mm, malla 18<1 mm, malla 35<1.68 mm), posteriormente se procedió a medir el cambio de masa y su efecto en el contenido de humedad. En la tabla 2 se muestran los diferentes tamaños de partícula que se obtienen.

**Tabla 1.** Tamaño de partícula obtenido con las diferentes cribas.

ID. Tamaño	Dimensión
1	Mayor a 1.68 mm

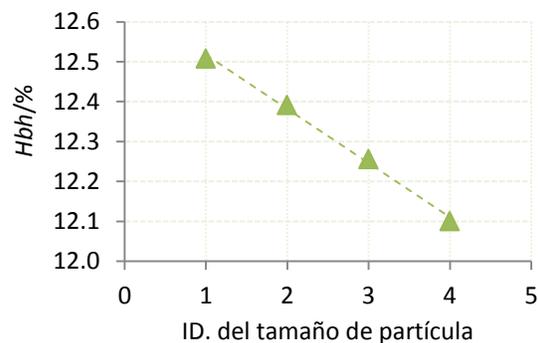
2	Entre 1 mm y 1.68 mm
3	Entre 0.5 mm y 1.0 mm
4	Menor a 0.5 mm

Los tamaños de partícula se muestran en la Figura 6.



**Fig. 6.** Muestras separadas por tamaño de grano (maíz palomero).

En la figura 7 se presenta el comportamiento del contenido de humedad en función del tamaño de partícula para muestras de arroz. En el eje X se indica el número tamaño de partícula dado en la tabla 1, y en el eje Y se indica el valor de contenido de humedad correspondiente.



**Fig. 7.** Resultados del efecto de tamaño de partícula en muestras de arroz.

En la figura 7 se observa una disminución del contenido de humedad cuando disminuye el tamaño de partícula. Es decir, cuando el tamaño de grano es pequeño se forman multicapas y las capas superiores no permiten la entrada de aire hacia las capas inferiores y como consecuencia el material no se alcanza a secar completamente, lo que implica

que el contenido de humedad calculado sea menor respecto a su condición de masa constante.

Tamaño de masa ( $f_7$ )

La masa de la muestra que se utiliza en la medición afecta la distribución de las partículas en el recipiente de secado y como consecuencia la interacción del aire del horno con la muestra a secar. A mayor masa, mayor número de capas de grano en el recipiente, lo que propicia que una parte de la muestra no se seque completamente. El efecto en el contenido de humedad por el tamaño de masa es similar al que se presenta en  $f_6$ .

El recipiente utilizado es un recipiente de forma cilíndrica fabricado de aluminio, y tiene un diámetro de aproximadamente 7 cm.

Para evaluar este efecto se realizaron mediciones con distintas masas de grano. En la Figura 8 se presenta el efecto en el valor de contenido de humedad en muestras arroz con diferente tamaño de masa.

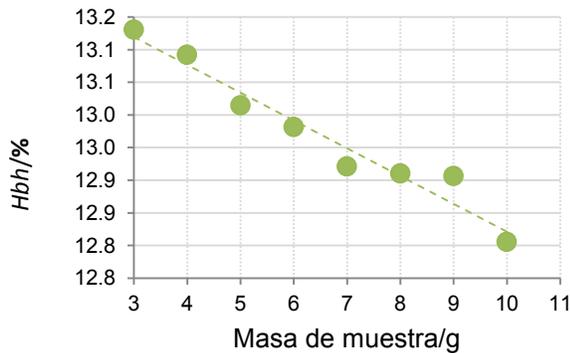


Fig. 8. Efecto del tamaño de masa en el contenido de humedad para arroz.

Tiempo de secado ( $f_8$ )

Para el secado de granos se estableció un criterio práctico para determinar el tiempo de secado, el cual debe cumplir que  $\Delta m_s < 7.5 \text{ mg}$  en dos mediciones consecutivas de 1 h, el cual es equivalente a  $\Delta H_{bh} < 0.15 \%$  y se aplica para granos de arroz, frijol negro y frijol pinto (cuyo tamaño de masa es de 5 g), este efecto toma en cuenta la posibilidad de evaporar material volátil. De manera similar se debe cumplir que  $\Delta m_s < 16 \text{ mg}$  (equivalente a  $\Delta H_{bh} < 0.20 \%$ ) para muestras de maíz blanco y maíz palomero (tamaño de masa 8

g). El valor de  $\Delta m_s$  medido se incluye en la incertidumbre de la masa seca  $m_s$ .

Humedad relativa en la muestra seca ( $f_9$ )

Cuando las muestras secas se extraen del horno, inmediatamente se colocan en el desecador y se pesan. Durante el periodo de tiempo en el que las muestras están expuestas al ambiente, éstas absorben agua, por tanto el valor de la masa seca se incrementa y el contenido de humedad cambia.

Para medir este efecto se colocó una muestra seca en la balanza y se midió el cambio de masa correspondiente en un periodo de al menos cinco minutos; a partir del cambio de masa medido se evalúa el efecto en el contenido de humedad de la muestra. En la Figura 9 se presenta el cambio de masa y de contenido de humedad en una muestra de arroz en un periodo de 5 minutos.

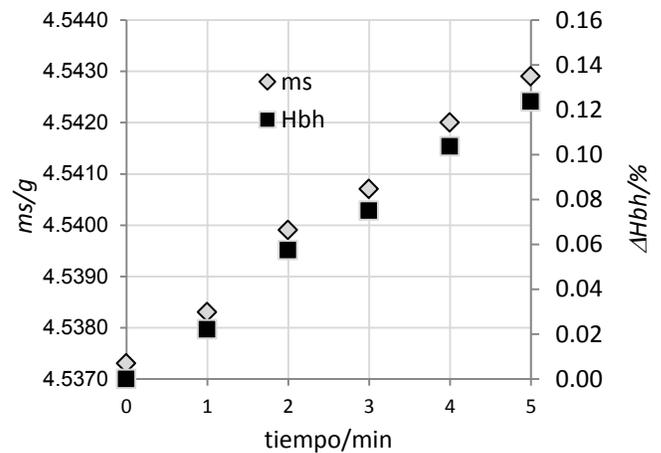


Fig. 9. Comportamiento de la masa seca de una muestra de arroz expuesta a las condiciones ambientales del laboratorio (22 %HR, 22 °C) por cinco minutos.

3.3 Propagación de la incertidumbre

De acuerdo a la GUM [8], la propagación de la incertidumbre aplicada al modelo de contenido de humedad se obtiene mediante la ecuación:

$$u(H_{bh}) = \sqrt{\left(\frac{\partial H_{bh}}{\partial m_h}\right)^2 u^2 m_h + \left(\frac{\partial H_{bh}}{\partial m_s}\right)^2 u^2 m_s + \left(\frac{\partial H_{bh}}{\partial m_R}\right)^2 u^2 m_R} \quad (3)$$

Donde  $\partial H_{bh}/\partial m_h$ ,  $\partial H_{bh}/\partial m_s$  y  $\partial H_{bh}/\partial m_R$  son los coeficientes de sensibilidad, dados por las ecuaciones (4), (5) y (6).

$$\frac{\partial H_{bh}}{\partial m_h} = \frac{(m_s - m_R)}{m_h^2} \cdot 100 \quad (4)$$

$$\frac{\partial H_{bh}}{\partial m_s} = -\frac{100}{m_h} \quad (5)$$

$$\frac{\partial H_{bh}}{\partial m_R} = \frac{100}{m_h} \quad (6)$$

$um_h$ ,  $um_s$  y  $um_R$  son las incertidumbres de  $m_h$ ,  $m_s$  y  $m_R$  respectivamente y se calculan mediante las ecuaciones (7), (8) y (9).

$$u(m_h) = \sqrt{u^2 f_1 + u^2 f_2 + u^2 f_3 + u^2 f_4} \quad (7)$$

$$u(m_s) = \sqrt{u^2 f_1 + u^2 f_2 + u^2 f_3 + u^2 f_4 + u^2 f_5 + u^2 f_6 + u^2 f_7 + u^2 f_8} \quad (8)$$

$$u(m_R) = \sqrt{u^2 f_1 + u^2 f_2 + u^2 f_3} \quad (9)$$

Al evaluar las diferentes fuentes de incertidumbre y al aplicar la propagación de incertidumbre a la ecuación (3) se obtienen los resultados que se muestran en la tabla 2.

El intervalo de medición de las muestras fue de 7 % a 20 % para granos de maíz blanco, maíz palomero, arroz, frijol negro y frijol pinto.

**Tabla 2.** Fuentes de incertidumbre para los diferentes granos medidor con el patrón de humedad en sólidos. Los valores de las fuentes de incertidumbre están dados en mg, mientras que la incertidumbre del contenido de humedad está dada en %.

Fuentes de incertidumbre		Maíz blanco	Maíz palomero	Arroz	Frijol negro	Frijol pinto
$m_h$	$uf_1/mg$	0.275	0.275	0.275	0.275	0.275
	$uf_2/mg$	0.058	0.058	0.058	0.058	0.058
	$uf_3/mg$	0.231	0.231	0.231	0.231	0.231
	$uf_4/mg$	4.330	1.270	2.309	1.212	0.751
	$um_h/mg$	4.345	1.321	2.338	1.266	0.834
$m_R$	$uf_1/mg$	0.275	0.275	0.275	0.275	0.275
	$uf_2/mg$	0.058	0.058	0.058	0.058	0.058
	$uf_3$	0.231	0.231	0.231	0.231	0.231
		$um_R/mg$	0.364	0.364	0.364	0.364
$m_s$	$uf_1/mg$	0.275	0.275	0.275	0.275	0.275
	$uf_2/mg$	0.058	0.058	0.058	0.058	0.058
	$uf_3/mg$	0.231	0.231	0.231	0.231	0.231
	$uf_5/mg$	4.367	2.162	3.093	0.808	1.640
	$uf_6/mg$	2.260	6.650	2.290	4.090	0.610
	$uf_7/mg$	5.760	2.916	5.000	0.870	1.150
	$uf_8/mg$	9.584	2.540	4.850	2.136	2.194
	$uf_9/mg$	4.734	2.540	1.963	4.734	2.483
	$um_s/mg$	13.106	8.393	0.275	6.727	3.936
	$uH_{bh}/\%$	0.17	0.11	0.17	0.13	0.08
	$U/\%$	0.34	0.22	0.34	0.26	0.16

#### 4. CONCLUSIONES

Se describe el establecimiento del Patrón de Humedad en Sólidos, que da trazabilidad a las mediciones que se realizan en el país.

Se identifican los factores de influencia y su contribución a la incertidumbre. La mayor contribución se debe a la masa seca del material.

Los resultados reportados en este trabajo se obtuvieron para granos de de maíz blanco, maíz palomero, arroz, frijol negro y frijol pinto, en el intervalo de 7 % a 20 % con una incertidumbre menor a 0.4 % ( $k=2$ ). La incertidumbre estimada es adecuada para la calibración de los medidores comerciales que se usan para medir el contenido de humedad en granos.

La metodología empleada en el establecimiento del patrón (sistema experimental de medición y evaluación de incertidumbres) se puede aplicar, con algunas variantes, a diferentes tipos de materiales y en amplio intervalo de contenido de humedad.

#### Contribuciones

Enrique Martines L., Implementó y caracterizó el sistema de medición, realizó las mediciones, el análisis de resultados y la escritura.

Leonel Lira C., Aportó ideas para evaluar la incertidumbre, apoyó en el análisis de resultados, en la escritura y en la corrección del artículo.

#### REFERENCIAS

- [1] F. Muñoz Acosta, Secado de la madera aserrada, Kurú, Revista Forestal (Costa Rica), Vol. 5 (13), 2008.
- [2] E. Martines-López, L. Lira-Cortes, Análisis y aplicación de las expresiones del contenido de humedad en sólidos, Simposio de metrología 2010, Querétaro México, 2010.
- [3] G.D. Lee, Grain Moisture Air-Oven Reference methods in the United-States, Weights & Measures Connection, Vol. 3 (6), pp 1-8, 2012.
- [4] ISO 712, Cereals and Cereal Products-Determination of Moisture Content-Routine Reference Method, 1998.
- [5] ISO 6540, Maize-Determination of moisture content (on milled grains and on whole grains), 1980.
- [6] C.T. Reh, A. Gerber, J. Prodolliet, G. Vuataz, Water content determination in green coffee-Method comparison to study specificity and accuracy, Food Chemistry 96, pp 423-430, 2006.
- [7] E. Martines-López, L., Lira Cortés, Evaluación de la incertidumbre de algunos factores de influencia en la determinación de contenido de humedad en granos, Simposio de Metrología, Querétaro México, 2008.
- [8] JCGM 100:2008, GUM 1995 with minor corrections, Evaluation of measurement data – Guide to the expression of the uncertainty in measurement, First edition September 2008, ©JCGM 2008.

# DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE UN HORNO HORIZONTAL PARA SECADO AL VACÍO

Martines López E., Licea Panduro D., Lira Cortés L.  
Centro Nacional de Metrología  
Km 4.5 Carretera a Los Cués, El Marqués Querétaro, CP.76246 Querétaro México  
Teléfono 442-2110500, ext.3420, correo electrónico: emartine@cenam.mx

**Resumen:** En la medición del contenido de humedad en sólidos, el secado al vacío es útil para obtener la masa seca de un material. Esta técnica generalmente se utiliza en hornos comerciales que tienen grandes volúmenes, son costosos y consumen grandes cantidades de energía. Dado que en muchos de los materiales que requieren secarse se utilizan muestras pequeñas, es suficiente utilizar un medio de secado de menor tamaño, lo cual reduce su consumo de energía.

Se presenta el diseño y construcción de un horno horizontal que opera en el intervalo de 30 °C a 100 °C y tiene una estabilidad de aproximadamente 0.05 °C. El horno tiene la ventaja de ocupar un volumen pequeño, consume una baja cantidad de energía y se puede utilizar para otras aplicaciones además del secado de muestras.

## 1. INTRODUCCIÓN

Uno de los métodos importantes para medir el contenido de humedad en materiales sólidos es el método gravimétrico, el cual tiene como base las mediciones de masa antes y después de secar una muestra. La masa seca se obtiene generalmente por secado de convección o al vacío.

El secado al vacío requiere controlar y medir la presión de vacío y la temperatura [1-9]; esta última es importante para asegurar que la temperatura de la muestra sea mayor que la temperatura de presión de vapor del agua (temperatura de ebullición) y así permitir su salida: este valor depende de la presión (vacío) alcanzada [10].

El secado al vacío generalmente se realiza en hornos comerciales los cuales son costosos, de gran volumen y consumen gran cantidad de energía.

Adicionalmente, las dimensiones de la cámara de prueba de los hornos comerciales (mayores a 20cm x20cmx20cm) permiten el ingreso de grandes cantidades de aire durante la manipulación de las muestras, el cual afecta el contenido de humedad del material a secar.

Dado que para medir el contenido de humedad de diversos materiales se requiere de muestras pequeñas, generalmente menores de 5 g, es

conveniente contar con un horno acorde al tamaño de las muestras.

Para contar con un horno de secado y obtener la masa seca de una muestra en condiciones de vacío, se diseñó y construyó un horno horizontal, que permite alojar una celda de vidrio en la que se coloca la muestra a secar. El horno opera desde aproximadamente 30 °C hasta 100 °C y alcanza una estabilidad de aproximadamente 0.05 °C.

Se presenta el diseño y construcción del horno, así como las pruebas de estabilidad obtenidos al vacío y a presión ambiente.

## 2. DESARROLLO

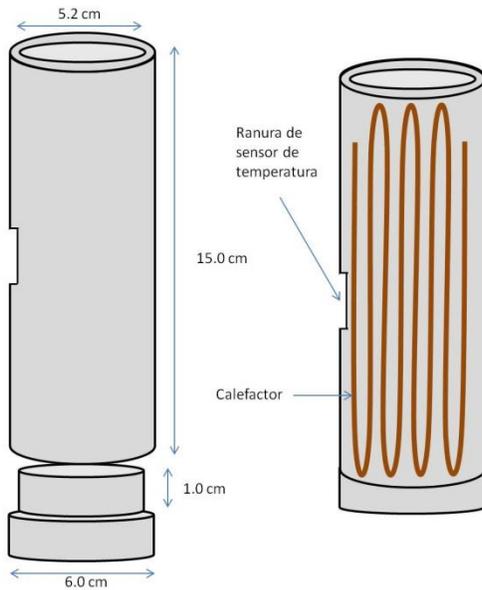
### 2.1 Diseño y construcción

El horno consta de una camisa (cavidad) de aluminio sobre la que se coloca un calefactor y un control de temperatura. Para la medición y control de temperatura se colocaron dos termómetros tipo pt100.

El horno se diseñó para contener una celda de vidrio de aproximadamente 15.0 cm de largo y 5.2 cm de diámetro y para controlar temperaturas en el intervalo de 30 °C a 100 °C.

La camisa donde se aloja la celda de vidrio está hecha de aluminio (por su alta conductividad térmica). En la Figura 1 se muestran las

dimensiones de la camisa, cuyo diseño incluye una ranura en el exterior en la cual se coloca un sensor de temperatura.



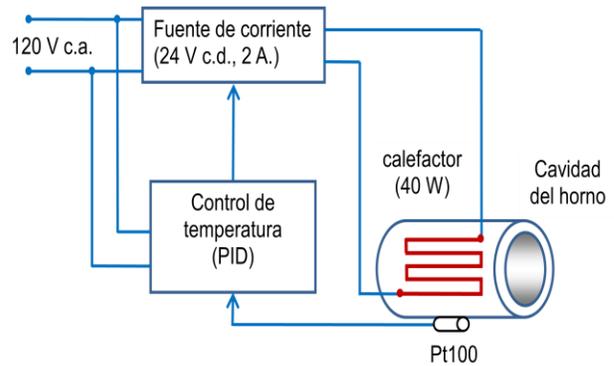
**Fig.1.** Esquema de camisa de aluminio para contener celda de secado y el calefactor.

El calefactor se construyó con cinta de níquel-cromo y se colocó en la parte exterior de la cavidad, según se muestra en la Figura 1. La configuración del calefactor se realizó para obtener una distribución uniforme de la temperatura en la cavidad de aluminio. El calefactor entrega una potencia aproximada de 40 W.

Para el control de temperatura se usa un calefactor, un sensor de temperatura (tipo pt100) colocado en la superficie de la camisa (el otro sensor se coloca en la ranura de la camisa), un control tipo PID (Proporcional Integral-Derivativo) [11], y una fuente de corriente de 24 V c.d. La salida en potencia se regula con un transistor de potencia que está comunicado con el controlador de temperatura.

El control PID tiene opciones para conectar diferentes tipos de termopares y RTDs (Resistance Temperature Devices, por sus siglas en inglés) y tiene una resolución de 0.01 °C.

En la Figura 2 se muestra un esquema del sistema de control de temperatura utilizado.



**Fig.2.** Sistema de control de temperatura del horno.

La cavidad (Figura 1) se aisló térmicamente con fibra de vidrio, posteriormente todas las partes del horno se ensamblaron, obteniendo como resultado el horno mostrado en la Figura 3.



**Fig.3.** El horno tiene dimensiones aproximadas de 19.0 cm x 21.0 cm x 13.5 cm y una masa de 2.8 kg.

En la figura 3 se muestra el horno y la celda de vidrio en la que se coloca la muestra de secado.

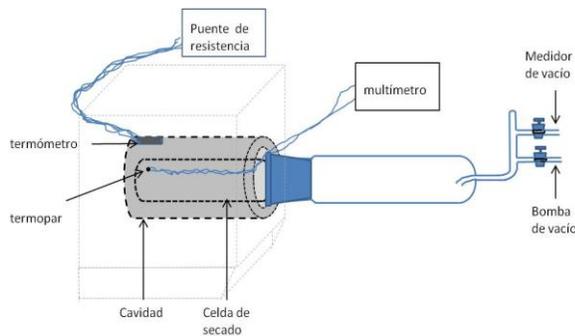
Durante el secado de la muestra una parte de la celda se mantiene fuera del volumen de control de temperatura (horno), debido a que en ella se agrega un desecante que evita la entrada de vapor de agua durante la manipulación de la muestra a secar.

La parte de la celda de secado que se encuentra fuera del horno contiene dos válvulas de vidrio: una

para conectar el medidor de presión de vacío y la otra para conectar a la bomba de vacío.

**2.2 Mediciones de los perfiles de temperatura**

Para obtener los perfiles de temperatura se realizaron dos pruebas diferentes: 1) medición de la temperatura de la camisa y 2) medición de la temperatura dentro de la celda de secado. En el primer caso la medición se realizó con un termómetro de resistencia de platino (Pt100) colocado en la ranura de la camisa de aluminio y se usó un puente de resistencia para realizar las mediciones. En el segundo caso, la medición se realizó con un termopar tipo T (y un multímetro digital) colocado dentro de una celda de vidrio (celda de secado); las mediciones de temperatura dentro de la celda se realizaron en condiciones de vacío y a presión ambiente. El arreglo experimental se muestra en la Figura 4.



**Fig. 4.** Arreglo experimental para realizar las mediciones de temperatura.

El termopar tipo T mide la temperatura de la camisa (emitida por radiación) en su condición al vacío y la temperatura del aire presente en la cavidad cuando se mide a la presión atmosférica.

Ambos termómetros se conectaron a una computadora mediante una tarjeta GPIB y un multiplexor para la adquisición de datos.

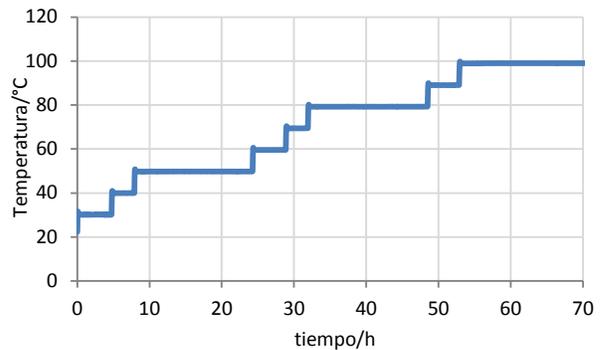
Las mediciones se realizaron en el intervalo de 30 °C a 100 °C.

**3. RESULTADOS**

**3.1. Temperatura de la cavidad**

El perfil de la temperatura medida en la superficie de la cavidad en el intervalo de 30 °C a 100 °C se muestra en la Figura 5.

Las mediciones se realizaron partiendo de la temperatura ambiente y posteriormente se puso en operación el horno a 30 °C, una vez que se alcanzaron valores estables se cambió la temperatura del horno a 40 °C. El proceso se repitió cada 10 °C hasta alcanzar la temperatura de 100 °C.



**Fig. 5.** Perfil de temperatura en la superficie de la camisa del horno.

El tiempo en el que el horno alcanzó la temperatura seleccionada del horno fue entre 5 y 10 minutos. Las menores variaciones con el tiempo en cada valor de temperatura se alcanzó en aproximadamente una hora después de alcanzar la temperatura de ajuste.

Los resultados de la estabilidad en temperatura se muestran en la Tabla 1, la cual se estimó de acuerdo a [12], como:

$$Est = \frac{t_{sup} - t_{inf}}{\sqrt{12}} \quad (1)$$

Donde  $t_{sup}$  es la temperatura superior registrado por el termómetro en un periodo definido de tiempo y  $t_{inf}$  es la temperatura inferior obtenida en ese periodo.

**Tabla 1.** Valores de estabilidad en la cavidad del horno en el intervalo de 30 °C a 100 °C.

t/°C	Estabilidad/°C
30	0.031
40	0.017
50	0.010
60	0.009
70	0.004

80	0.010
90	0.021
100	0.017

Los resultados que se muestran en la Tabla 1 se obtuvieron de mediciones realizadas en al menos una hora en cada valor de temperatura.

En la Figura 6 se muestra el comportamiento de la temperatura a 70 °C medida en superficie de la cavidad.

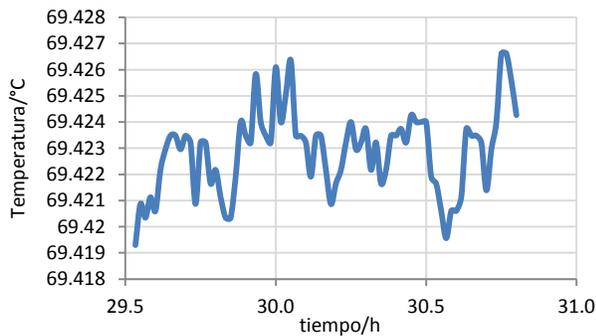


Fig. 6. Estabilidad del horno a 70°C en la cavidad.

### 3.2 Temperatura dentro de la celda de secado

Las mediciones de temperatura en la celda de secado se realizaron en condiciones de vacío y a presión ambiente. En la Figura 7 se muestra el perfil de temperatura medida en el intervalo de 30 °C a 100 °C, en ambas condiciones.

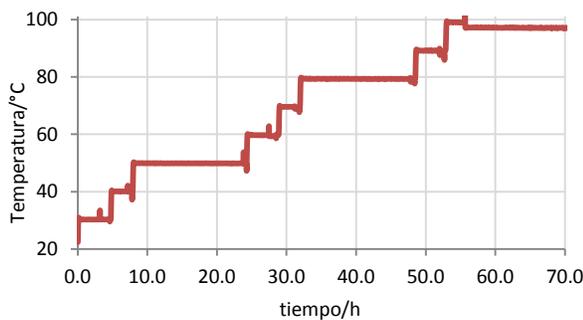


Fig. 7. Perfil de la temperatura al interior de la celda de secado.

Las mediciones de temperatura realizadas en la celda de secado se realizaron con un termopar colocado dentro de la celda y en las mismas condiciones que las realizadas en 3.1. Los picos

observados en la Figura 7 corresponden a los cambios de presión realizados en la celda.

#### 3.2.1 Mediciones en condiciones de vacío

La estabilidad de la temperatura dentro de la celda de secado se muestra en la Tabla 2. En esta tabla se observa que a la temperatura de 50 °C el valor de estabilidad fue de 0.050 °C, el cual es mayor que en los otros puntos medidos. Adicionalmente, se incluyen los valores de presión de vacío que se alcanzaron durante la medición de temperatura.

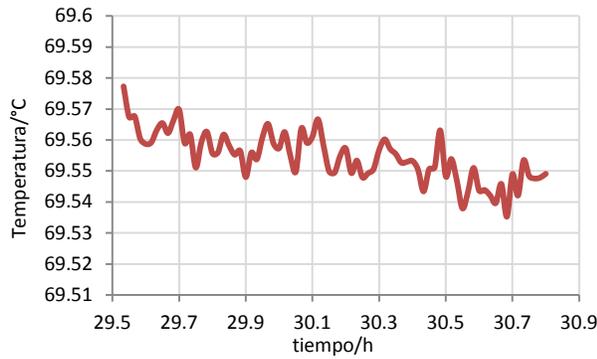
Tabla 2. Temperatura de la celda de secado (al vacío). El periodo de medida fue de al menos una hora.

t/°C	Estabilidad/°C	P <sub>vac</sub> /Pa
30	0.011	13.33
40	0.017	12.00
50	0.050	9.73
60	0.028	9.47
70	0.024	10.67
80	0.021	9.20
90	0.022	9.33
100	0.012	9.60

Los valores de estabilidad mostrados en la Tabla 2 en la mayoría de los casos son mayores que los obtenidos en la Tabla 1, lo cual se debe a posibles fugas térmicas en la celda de secado por mantener una parte expuesta al ambiente.

La medición de vacío se realizó con un medidor tipo Pirani calibrado. La presión de vacío alcanzada durante las mediciones se encuentra entre 9 Pa y 14 Pa, los cuales son adecuados en aplicaciones de secado [1-2, 4-9].

En la Figura 8 se presenta una gráfica de la estabilidad a aproximadamente 70 °C.

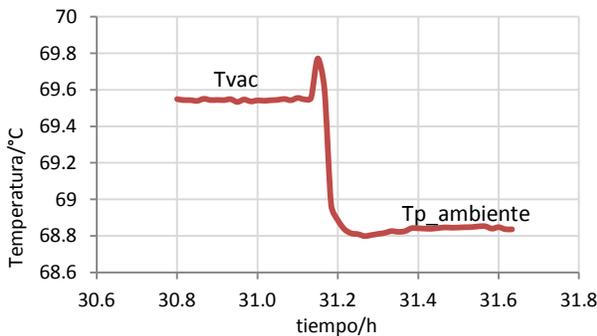


**Fig. 8.** Estabilidad de la temperatura dentro de la celda de secado a 70 °C.

No obstante que se observa una deriva en el comportamiento de la temperatura al interior de la celda de secado, la cual es menor que 0.04 °C, ésta no afecta al proceso de secado de la muestra si se mantiene una presión de vacío adecuada.

3.2.2 Mediciones a presión atmosférica

Las mediciones a presión atmosférica se realizaron al permitir el ingreso del aire del ambiente a la celda de secado, posteriormente se cerraron las válvulas. En la Figura 9 se muestra el comportamiento de la temperatura en condiciones de vacío ( $T_{vac}$ ) y a presión atmosférica ( $T_{p\_ambiente}$ ) en el interior de la celda de secado.

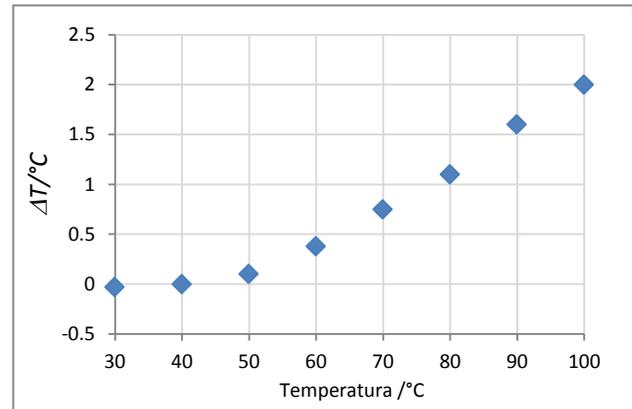


**Fig. 9.** Comportamiento de temperatura dentro de la cavidad en condiciones de vacío y a presión ambiente.

Se observa que al ingresar el aire a la celda se incrementa la presión y presenta un incremento (transitorio) en la temperatura, el cual puede explicarse mediante la primera ley de la termodinámica y la ley de gas ideal (compresión adiabática); posteriormente la temperatura disminuye debido a la transferencia de calor por

convección entre el aire que se encuentra en la celda de secado y el aire de la sección que se encuentra fuera de éste (ver Figura 4).

La diferencia de temperatura ( $\Delta T = T_{vac} - T_{p\_ambiente}$ ) entre la temperatura con vacío ( $T_{vac}$ ) y la temperatura sin vacío ( $T_{p\_ambiente}$ ) para los puntos medidos se muestra en la Figura 10.



**Fig.10.** Diferencia de temperatura al interior de la celda de secado en condiciones de vacío y a presión ambiente.

En esta Figura 10 se observa que la temperatura en condiciones de vacío es mayor que la temperatura medida cuando hay aire presente; la diferencia en ambas temperaturas se incrementa cuando se incrementa la temperatura del horno.

La temperatura  $T_{vac}$  es mayor debido a que en la condición en la que se mide (presión de vacío) el termopar mide la temperatura promedio de la camisa y la celda de secado colocada en el horno; mientras que a presión atmosférica existen fugas térmicas la parte de la celda expuesta al ambiente y por la diferencia de temperatura del aire.

4. CONCLUSIONES

Se construyó un horno de pozo seco que opera en el intervalo de 30 °C a 100 °C. Aunque el horno se construyó para realizar el secado de materiales sólidos, se puede utilizar para otras aplicaciones.

El horno se diseñó con una cavidad de volumen suficiente para contener una celda de vidrio, la cual se usará para el secado de granos al vacío. Las dimensiones de la cavidad permiten reducir el

tiempo en al menos 15 minutos para alcanzar la temperatura de secado.

La estabilidad de la temperatura al interior de una celda de vidrio (al vacío) colocada en la cavidad tiene una estabilidad menor a 0.05 °C en el intervalo de 30 °C a 100 °C, mientras que la estabilidad en la cavidad que contiene la celda es 0.031°C.

Se realizaron mediciones en la celda de secado en condiciones de vacío y a presión atmosférica, se encontró que la temperatura en vacío es mayor; la diferencia más grande se alcanzó a 100°C y tiene un valor de 2 °C.

La diferencia se debe a que parte de la celda de secado se encuentra fuera del horno lo que genera gradientes térmicos en la celda de secado.

#### Contribuciones

Enrique Martines L., Diseñó la cavidad, instaló los calefactores y aislante, realizó las mediciones y la escritura del artículo.

David Licea P., Diseñó e instaló el sistema de control de temperatura y ensabló el horno, además colaboró en la revisión del artículo.

Leonel Lira C., apoyó en la escritura y corrección del artículo.

#### Agradecimientos

Los autores agradecen al Dr. Edgar Méndez por sus valiosos comentarios.

#### REFERENCIAS

- [1] A. Cikić, I. Samardžić, A. Stonić, A contribution to the development of moisture measuring of vacuum-dried hygroscopic materials, 20, pp. 137-145, 2013.
- [2] C.T. Reh, A. Gerber, J. Prodolliet, G. Vuataz, Water content determination in green coffee-Method comparison to study specificity and accuracy, Food Chemistry 96, 2006, pp 423-430.
- [3] V.I. Malaryov, R.M. Proskuryakov, Analysis of heat and mass transfer in systems of dynamic thermovacuum hydrometry, Journal of Engineering Physics and Thermophysics, vol. 70. No. 5, 1997, pp 735-743.
- [4] ISO 712, Cereals and cereal products- Determination of moisture content-Reference method (2009).
- [5] ISO 6540:1980, Maize-Determination of moisture content (on milled grains and on whole grains).
- [6] ISO 711-1985 (E), Cereals and cereal products- Determination of moisture content (basic reference method).
- [7] ISO 1446:2001, Green coffee- Determination of the moisture (basic reference method).
- [8] ICC standard 109/1:1960 (revised 1976), Determination of the moisture content of cereals and cereal products (Basic reference method).
- [9] AOAC, International Method 925.09 b, Official Methods of Analysis of AOAC International, Determination of Moisture Content.
- [10] R. Hardy, ITS-90 formulations for vapour pressure, frost point temperature, dewpoint temperature and enhancement factors in the ranged -100 to +100 C, Proceedings of Third International Symposium of Humidity and Moisture; vol.1, 1998, pp. 214-222.
- [11] A. Creus Solé, Instrumentación industrial, Editorial Marcombo.
- [12] D. Licea Panduro, E. Méndez Lango, O, Ayala Lira, B. Castelán Domínguez., M. Marrón Oliver, B. I. Montaña Rodríguez, "Guía Técnica de Trazabilidad Metrológica e Incertidumbre de Medida en Caracterización Térmica de Baños y Hornos de Temperatura Controlada", rev. 02, CENAM, EMA, 2013.

## CUERPO-NEGRO DE PUNTO FIJO DE LA PLATA PARA PRUEBAS EXPERIMENTALES

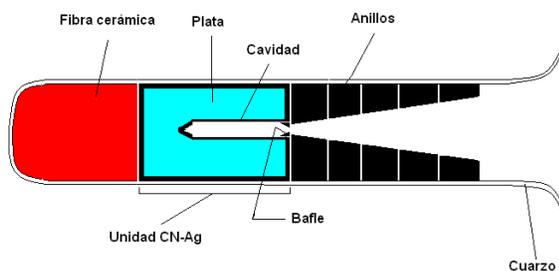
J. Efraín Hernández-López,  
Centro Nacional de Metrología de México (CENAM)  
Carretera a Los Cués km 4.5, El Marques, Querétaro. C.P. 76241, México  
Teléfono: 01-442-211 05 00 ext. 3417; e-mail: ehernand@cenam.mx

**Resumen:** En el manuscrito se presenta una unidad de cuerpo negro de la plata diseñada para realizar pruebas experimentales. La cavidad del cuerpo negro su forma geométrica es cilindro-cónica de 38 mm de longitud, radio del cilindro 1.6 mm y ángulo del cono 60°. La unidad tiene 130 gramos de plata. Se realizaron transiciones de fase líquido a sólido, con duración de dos horas, en dos cuerpos negros de punto fijo de la plata para dos configuraciones de celda, la menor desviación estándar en las mediciones es de 0.007 °C.

### 1. INTRODUCCIÓN

El laboratorio de termometría de radiación ha tenido durante varios años, como origen de trazabilidad de sus mediciones de temperatura de radiancia, una unidad de cuerpo negro de la plata (CN-Ag). La unidad CN-Ag está constituida por: una cavidad con un diámetro de su apertura de 13.5 mm y una longitud de 88 mm, un conjunto de baffles (la apertura menor tiene un diámetro de 1.5 mm y un crisol.

La unidad CN-Ag se encuentra en el interior de una celda. La celda consta de un tubo cilíndrico de cuarzo con diámetro interior de 50 mm y longitud de 48 cm; en el fondo del tubo la celda tiene fibra cerámica, enseguida la unidad CN-Ag y por último anillos de grafito, ver figura 1.



**Fig. 1.** Bosquejo simple de celda.

Para realizar la transición de fase de la plata, se coloca la celda (con la unidad CN-Ag en su interior) en un horno de tubo de calor. El sistema horno-

celda permite la realización experimental del punto fijo de solidificación de la plata.

El punto fijo de cuerpo negro de la plata (PFCN-Ag) se debe instalar (básicamente armar la celda y colocarla en el interior del horno) siempre que se proceda a realizar una transición de fase solidificación. Para solidificar, primero se inyecta energía térmica al metal que contiene la unidad CN-Ag, básicamente calentando toda la celda a una temperatura mayor a 1234 K, para llevar el metal a su fase líquida. Posteriormente se le extrae energía térmica, permitiendo que la celda alcance una temperatura menor a 1234 K, para producir su transición de fase líquido a sólido.

En el proceso de calibración de un termómetro de radiación de alta exactitud, el PFCN-Ag se utiliza para asociar un valor de señal del termómetro al valor de temperatura conocida de la transición de fase de solidificación de la plata. La Escala Internacional de Temperatura de 1990 (EIT-1990) [1] asigna el valor 1234.93 K a la transición de fase de solidificación de la plata.

Pruebas experimentales con el PFCN-Ag y un termómetro de radiación involucran efectuar varias transiciones de fase, cada una con duración desde 10 horas a varios días, cuando la unidad CN-Ag está un grado abajo de 1234.93 K.

Se diseñó y construyó una unidad CN-Ag de menor tamaño para pruebas experimentales. La unidad contiene menos metal, su tiempo para solidificar es de un par de horas; con las condiciones térmicas descritas en la sección 2.4. Dentro del laboratorio de termometría de radiación la unidad CN-Ag de menor

tamaño se le llamo mini-cavidad para el CN-Ag. Se usó el termómetro de radiación IKE-LP2 para realizar experimentos de solidificación con dos configuraciones de celda, ambas celdas con la mini-cavidad, se presentan los resultados de los experimentos.

**2. Descripción de la Unidad CN-Ag**

La unidad CN-Ag es completamente fabricada en grafito. El proveedor del grafito es Carbone of America Ultra Carbon Division, y lo comercializa como grafito UF4S. En la figura 2 se muestra una imagen con las partes que constituyen a la unidad: tapa, crisol, cavidad y un ajuste. La cavidad es un cilindro abierto en uno de sus extremos, y con el otro extremo cerrado por un cono con un ángulo de 60 °C. El diámetro interior del cilindro es de 3.2 mm y su longitud de 38 mm. El diámetro de la apertura de la mini-cavidad es aproximadamente 3 veces el diámetro del blanco del termómetro IKE-LP2 (en sus especificaciones lo identifica como *target diameter* [2]).



**Fig. 2.** Partes de la unidad CN-Ag: una cavidad cilíndrica, un crisol, ajuste y una tapa en cada extremo del crisol.

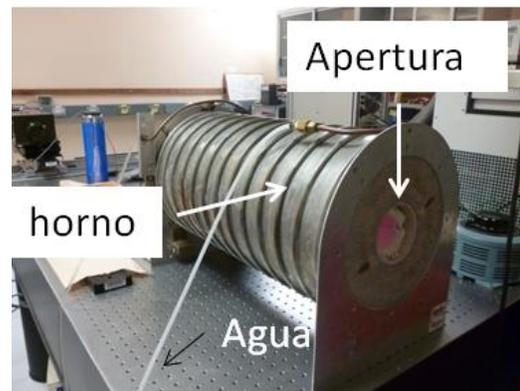
Su emisividad efectiva normal se determinó con el software STEEP3.22. El valor calculado por el programa, con emisividad superficial del grafito 0.85 [3] es de 0.99979; la emisividad efectiva se calculo para valores exactos, con cero incertidumbre.

El valor de emisividad efectiva de la mini-cavidad es ligeramente menor a la emisividad efectiva 0.99997 [4] de una cavidad con longitud 88 mm y diámetro de la apertura 1.5 mm.

**2.1 Llenado de la Unidad CN-Ag**

El proveedor de la plata es Alfa Aesar. La plata tiene presentación en granalla (shot en inglés) con un diámetro de granos entre 1 – 3 mm, y con una pureza de 6N que equivale a 99.9999%. La unidad requirió de 130 gramos de plata, aproximadamente un sexto de la cantidad de plata utilizada por otros laboratorios nacionales de metrología [4].

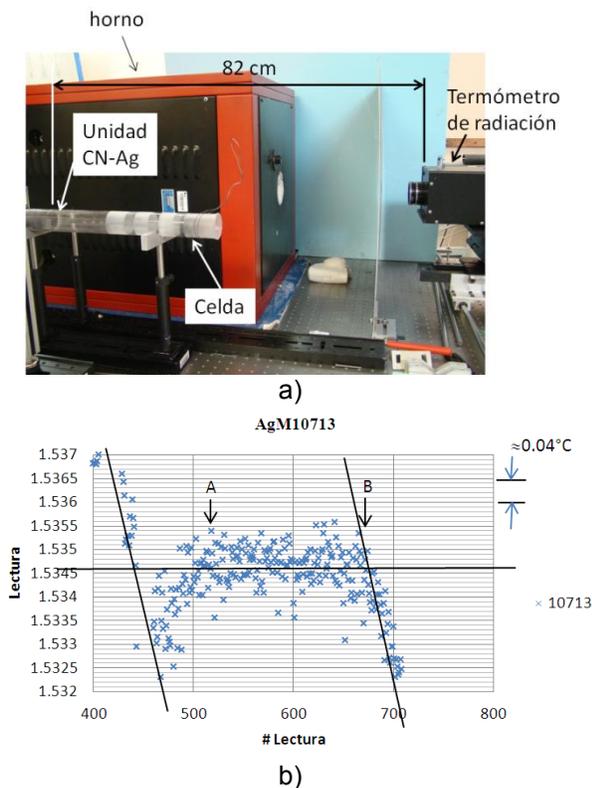
Se empleó un horno eléctrico para llenar la unidad con plata. En el llenado de la unidad el horno se utilizó en modo horizontal, como se muestra en la figura 3a. La unidad con la granalla de plata se colocó en un tubo de cuarzo que, una vez caliente, se giró un cuarto de vuelta cada 5 minutos. Esto permite que los granos de plata, a temperatura superior a su fusión, se disuelvan con mayor facilidad y se produzca un material homogéneo en el interior de la unidad. La plata sólida que envuelve a la cavidad se muestra en la figura 3b.



**Fig. 3.** a) Horno eléctrico empleado para colocar plata en el interior del crisol, y formar la unidad CN-Ag, b) la cavidad, fuera de la unidad, envuelta por plata.

## 2.2 Ensamble del PFCN-Ag

Para realizar la transición de fase se debe ensamblar y colocar en el interior del horno una celda con la unidad CN-Ag. Un tubo cilíndrico de cuarzo, con uno de sus extremos cerrado permanentemente y el otro abierto, contiene a la unidad en su interior (este arreglo, sin ningún otro accesorio, se le llamó celda elemental). La celda típica, que se ha reportado por otros Institutos Nacionales de Metrología [3,5], tiene fibra cerámica, anillos de grafito, un tubo de cuarzo y su propia unidad CN-Ag. En la figura 4a, se muestra la celda elemental a un lado del horno.



**Fig. 4.** a) Arreglo experimental: La celda elemental se instala dentro del horno, con una distancia apertura-termómetro de 82 cm. b) Evolución de solidificación del PFCN-Ag con unidad elemental. En el eje horizontal las lecturas se tomaron cada 30 segundos. Eje vertical es lectura del termómetro.

## 2.3 Termómetro IKE-LP2 y PFCN-Ag

Al alinear el termómetro de radiación, IKE-LP2, con el PFCN-Ag se debe lograr que el eje perpendicular central de la apertura de la cavidad coincida con el eje óptico del termómetro. Durante este proceso de alineación se observa la apertura de la cavidad a través del ocular del termómetro, y se desplaza el termómetro horizontal y verticalmente para colocar el centro de su campo de visión en el centro de la cavidad.

## 2.4 Realización de solidificación

### Condiciones Térmicas.

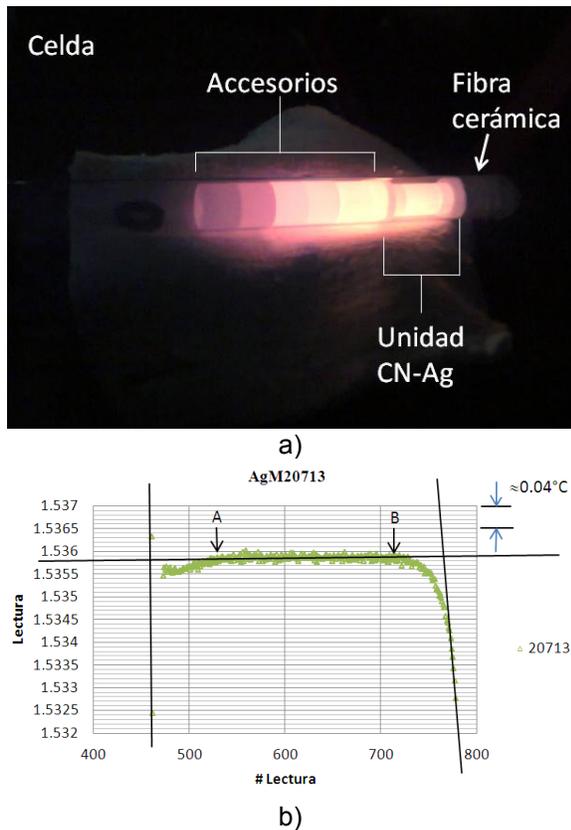
La celda con su unidad CN-Ag, está en el interior del horno. El termómetro ve la apertura de la cavidad que se encuentra a 82 cm de él. El metal que tiene la unidad CN-Ag está inicialmente en fase líquida, la temperatura de la cavidad se encuentra un grado arriba de la temperatura de solidificación de la plata, que es su temperatura inicial. Cuando el metal está en fase sólida, la cavidad tiene 2.5°C abajo de la temperatura de solidificación de la plata, su temperatura final.

Para solidificar el metal, la temperatura inicial de la cavidad se disminuyó al valor de 0.1°C arriba de la temperatura de solidificación de la plata, y después a la unidad CN-Ag no se le inyectó energía térmica con el horno por 5 segundos (básicamente se suspende el suministro de potencia eléctrica al calefactor del horno). Cuando transcurren los 5 segundos, el controlador de temperatura del horno se configuró a un valor tal que la temperatura de la cavidad sea su temperatura final.

## 3. RESULTADOS

El experimento se realizó a una distancia entre la apertura de la unidad y el termómetro de 82 cm. Una imagen de su configuración experimental se muestra en la figura 4a. El termómetro es un LP-2, marca IKE, y ve a través de una venta espectral aproximadamente de 10 nm, con su centro espectral en 910 nm; el termómetro ve un área de un círculo de aproximadamente 1 mm de diámetro (target).

Se realizaron experimentos de transición de fase líquido a sólido, con una celda elemental y con una típica. La celda típica, que se desarrolló en el laboratorio de termometría de radiación del CENAM, se muestra en la figura 5a. Las condiciones térmicas para realizar la solidificación están descritas en la sección anterior, y se aplicaron a ambas celdas.



**Fig. 5.** a) La celda típica caliente, se extrajo del horno, después de concluir el experimento de solidificación. b) Evolución de solidificación del PFCN-Ag con la celda típica. El eje horizontal representa el número de lectura (con 30 segundos entre cada lectura), y el eje vertical es lectura del termómetro.

La señal del termómetro durante la solidificación del metal se muestra en las figuras 4b y 5b, para las celdas elemental y típica, respectivamente. La desviación estándar de la señal, en el intervalo A-B es aproximadamente 0.060 °C y 0.007 °C, respectivamente.

La diferencia entre celda típica y la elemental, son los anillos de grafito que se encuentran al frente de

la unidad CN-Ag. El termómetro tiene un campo de visión [6] con un diámetro mayor al diámetro de la cavidad. Lo que ve el termómetro cuando se realiza la solidificación con las celdas (elemental y típica) es diferente. El termómetro ve la misma apertura de la cavidad para ambas celdas, diámetro de 3.2 mm, pero todo lo que se encuentra externamente a la apertura es distinto. Así que el entorno a la apertura, el área externa a la apertura de la cavidad, contribuye a la señal del termómetro. Eliminar los anillos de grafito en la celda típica, la convierte en una elemental, y aumenta la desviación estándar en la señal del termómetro.

#### 4. CONCLUSIONES

Se realizaron transiciones de solidificación con la unidad de cuerpo negro de la plata de menor tamaño, mini-cavidad. Se usó la unidad en dos celdas, típica y elemental, y se logró una señal del termómetro IKE-LP2 con una desviación estándar de 0.007°C con la celda típica. Los resultados permiten concluir que la mini-cavidad es adecuada para realizar experimentos de transición de fase de la plata.

Realizar los experimento con la mini-cavidad en las dos configuraciones, elemental y típica, permitió observar una diferencia en el valor promedio de las señales del termómetro, que equivale aproximadamente a 0.08°C. Actualmente en el laboratorio de termometría de radiación se llevan a cabo experimentos para reducir la diferencia en los promedios de la señal.

#### AGRADECIMIENTOS

El autor agradece al Dr. Daniel Cárdenas García por sus valiosas contribuciones en la redacción del artículo.

#### REFERENCIAS

[1] H. Preston-Thomas, "The International Temperature Scale of 1990 (IST-1990)", Metrologia 1990, pp 3-10.

[2] Especificaciones del termómetro IKE-LP2, "KE-Linearpyrometer LP2 Operating Instruction Calibration and Test Report". Nov. 1995.

- [3] M. Ohtsuka and R. E. Bedford, "Measurement of the thermodynamic temperature interval between the freezing points of silver and copper", *Temperature* 1982, pp 175-179.
- [4] G. Machin, H. Rodriguez, J. Valencia, "The comparison of the primary standard silver point blackbody cavities of NPL and CENAM", *Proceedings of TEMPMEKO 1999, The 7<sup>th</sup> International Symposium on Temperature and Thermal Measurements in Industry and Science*, pp 582-586.
- [5] K. Ali, "Consistency of the freezing temperature of silver and copper assigned by ITS-90", *Proceedings of TEMPMEKO 2004, The 9<sup>th</sup> International Symposium on Temperature and Thermal Measurement in Industry and Science*, pp 107-112.
- [6] J. E. Hernández-López, "Medición del Efecto de Tamaño de Fuente del Termómetro Patrón (IKE-LP2)", *platica para el seminario del Centro de Metrología de México (CENAM)*, 2013.

# OPTIMIZACIÓN DE UNA CÁMARA DE COMBUSTIÓN PARA UN CALORIMETRO DE REFERENCIA MEDIANTE ANÁLISIS NUMÉRICO

Eli Eduardo González<sup>1</sup>, Leonel Lira<sup>2</sup> y Alejandro Estrada<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto Tecnológico de Celaya, Av. Tecnológico y A. García Cubas S/N. CP 38010, Celaya, Gto.

<sup>2</sup>Centro Nacional de Metrología, km 4.5 Carretera a Los Cués, El Marqués Qro. C.P. 76246  
eli.gonzalez@iqcelaya.itc.mx; llira@cenam.mx; alest@iqcelaya.itc.mx

**Resumen:** Se presenta la optimización que se realizó con análisis numérico de una cámara de combustión bajo el criterio de maximizar la transferencia de calor bajo ciertas restricciones de operación. El diseño propuesto se compara contra las cámaras reportadas en la bibliografía [2,3,4], bajo ciertas condiciones de frontera e iniciales. El diseño propuesto con base en los resultados obtenidos, posee la menor temperatura a la salida de los gases residuos de la combustión.

## 1. INTRODUCCIÓN

Para la facturación del consumo de gas natural, es comercialmente importante determinar la cantidad de energía y los valores caloríficos superior (SCVs, por sus siglas en inglés) con exactitud. Actualmente, los SCVs se calculan sobre la base de cromatografía de gas de acuerdo con la norma ISO 6976 [1]. Los SCVs de la norma ISO 6976 para gases puros están basados en mediciones de 1930 y 1970. Para el metano, la incertidumbre que se indica es de 0.12% [2].

El metano es el principal constituyente del gas natural, determinar el valor de su SCV es importante, debido a que se usa en calorimetría de gas como un material de referencia para calibración. El SCV del metano se determinó por primera vez experimentalmente en 1848. Actualmente algunas instituciones desarrollan sus equipos para determinar el SCV del metano y otros gases. Por citar algunos de ellos está el GERG (Groupe Européen de Recherches Gazières) con una colaboración inter-institucional [2], el LNE (Laboratoire National de métrologie et d'essais) en Francia [3] y OFGEM (Office of Gas and Electricity Markets) por Dale et al. [4].

Debido a la importancia comercial y a un intento por mejorar la incertidumbre especificada en la norma ISO 6976 el CENAM (Centro Nacional de Metrología) junto con el ITC (Instituto Tecnológico de Celaya) están desarrollando un calorímetro de referencia para medir el poder calorífico del gas natural.

Un calorímetro está formado esencialmente por dos partes, la primera, una región limitada que contiene una masa de conocida capacidad calorífica, la

llamaremos "recipiente del calorímetro". La segunda es una superficie que encapsula la primera o el recipiente del calorímetro y tiene una temperatura uniforme y constante o al menos conocida, a la que llamaremos "camisa". El método en el cual se basa éste artículo es el denominado isoperibólico, el cual consiste en efectuar un incremento de temperatura en el recipiente del calorímetro, conteniendo un líquido agitado y se observa su evolución mientras la camisa se mantiene a una temperatura constante [5].

Las partes principales que componen el calorímetro a desarrollar son: a) "El quemador", que se encarga de suministrar y mezclar el oxidante y el combustible así como generar la flama. "La cámara de combustión" y "el intercambiador de calor", los cuales maximizan la transferencia de calor de los gases resultados de la combustión a un medio, agua en este caso.

B) "el recipiente del "calorímetro", es un recipiente que contiene algún fluido agitado generalmente agua, el cual se encarga de recibir y medir la transferencia de energía en forma de calor, generada por la flama. Otra de sus funciones es mantener una temperatura homogénea en el fluido. El quemador, la cámara de combustión y el intercambiador de calor están inmersos en el recipiente del calorímetro.

C) "La camisa" se encarga de generar el ambiente isoperibólico. Y es otro recipiente que tiene una temperatura uniforme y constante que engloba al recipiente del calorímetro.

Este artículo muestra el estudio térmico para obtener la máxima transferencia de calor, mediante análisis numérico de una de las partes principales

del calorímetro descritas arriba, la cámara de combustión.

**2. DISEÑO**

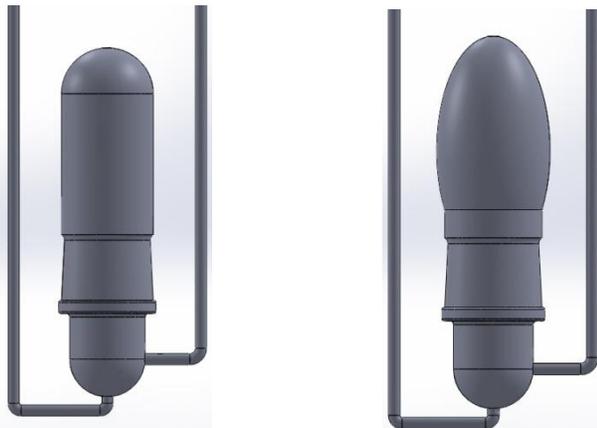
El diseño de la cámara de combustión propuesta contempla una cámara elíptica, debido a que el área de transferencia es mayor que la propuesta en la literatura por varios investigadores [2,3,4] una forma cilíndrica con tapa hemisférica.

El objetivo de éste artículo es demostrar que la temperatura de los gases a la salida es menor con respecto a la cámara cilíndrica con tapa hemisférica, mediante análisis numérico.

Para hacer ambas cámaras comparables, se estableció la misma altura y el mismo ancho como restricción de dimensión.

Simular todo el calorímetro requiere de un gran esfuerzo en recursos de cómputo y de largos tiempos de simulación. Por lo tanto el problema se simplificó al siguiente: El recipiente del calorímetro mantiene una temperatura uniforme en el fluido que contiene. Ya en operación, las paredes del quemador y la cámara de combustión al estar inmersos y en contacto con el fluido del recipiente del calorímetro, tendrán en teoría la misma temperatura. Por lo tanto se decidió establecer como un caso ideal, una temperatura uniforme en las paredes de ambos quemadores el propuesto y el de la literatura a 25 C. Que es la máxima temperatura que puede alcanzar debido a que es la temperatura constante a la que se mantiene la camisa en condiciones de operación.

La figura 1 muestra un esquema de las cámaras de combustión bajo análisis.



**Fig. 1.** Diseño de la cámara de combustión propuesta (lado derecho). Diseño de cámara de combustión publicada en la literatura (lado izquierdo).

**2.1. Ecuaciones gobernantes**

La interacción de flujo de fluidos, su transferencia de calor y otros procesos relacionados son descritos por las siguientes ecuaciones gobernantes:

La conservación de masa, o ecuación de continuidad que se puede escribir como:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{v}) = S_m \tag{1}$$

La ecuación 1 es la forma general de la ecuación de masa y es válida para flujos incompresible y compresible. El termino fuente  $S_m$  es la masa añadida a la fase continua de la segunda fase dispersa (por ejemplo la vaporización de gotas liquidas).  $\rho$  es la densidad y el vector  $\vec{v}$  es el campo de velocidades.

Describir el movimiento de flujo de fluidos se hace a partir de la ecuación de conservación de momento, en un marco de referencia inercial (no acelerado) está dada por:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \vec{v}) + \nabla \cdot (\rho \vec{v} \vec{v}) = -\nabla p + \nabla \cdot (\bar{\tau}) + \rho \vec{g} + \vec{F} \tag{2}$$

Donde  $p$  es la presión estática,  $\bar{\tau}$  es el tensor de esfuerzos, y  $\rho \vec{g}$  y  $\vec{F}$  son la fuerza de cuerpo gravitacional y las fuerzas de cuerpo externa, respectivamente.

La generación y transferencia de calor surge a partir de un balance de energía expresado como:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\rho e) + \nabla \cdot (\vec{v}(\rho e + p)) \\ = \nabla \cdot \left( k_{eff} \nabla T - \sum_j h_j \vec{J}_j + (\bar{\tau}_{EFF} \cdot \vec{v}) \right) + S_h \end{aligned} \tag{3}$$

De izquierda a derecha en la ecuación 3 el primer término es la acumulación de energía en el volumen de control debido a la energía interna ( $e$ ), la transferencia de energía neta por el flujo de fluido, la transferencia de energía debido a la conducción, la difusión de especies y la disipación viscosa.  $S_h$  es el termino fuente de calor volumétrica, Incluye el calor de reacción química y cualquier otra fuente.

**2.2. Solución**

El problema a resolver implica combustión, movimiento de fluidos y transferencia de calor, además de una geometría complicada. Por lo tanto se decidió utilizar un código comercial para la solución de las ecuaciones que a continuación se describen.

Debido a que intervienen reacciones químicas la ecuación de difusión se transforma en la ecuación de conservación de especies químicas, ecuación 3, en donde  $Y_i$  es la fracción de masa local de cada especie, que el código predice a través de la solución de una ecuación de difusión-convección para la  $i$ -ésima especie.

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho Y_i) + \nabla \cdot (\rho \vec{v} Y_i) = -\nabla \cdot \vec{J}_i + R_i + S_i \quad (3)$$

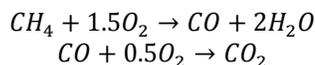
$R_i$  es la rapidez neta de producción de especies  $i$  por reacción química y  $S_i$  es la rapidez de creación por adición de la fase dispersa más cualquier fuente definida por el usuario. Una ecuación de esta forma se resuelve para  $N - 1$  especies donde  $N$  es el número total de especies químicas en la fase fluido presente en el sistema.

En la ecuación 3,  $\vec{J}_i$  es el flujo de difusión de especies  $i$ , el cual surge debido a los gradientes de temperatura y concentración de especies. El código usa la aproximación llamada ley de Fick, para modelar la difusión de masa debido a la concentración de gradientes, bajo lo cual el flujo de difusión se puede escribir como:

$$\vec{J}_i = -\left(\rho D_{i,m} + \frac{\mu_\tau}{Sc_\tau}\right) \nabla Y_i - D_{T,i} \frac{\nabla T}{T} \quad (4)$$

En la ecuación 4,  $D_{i,m}$  es el coeficiente de difusión de masa para especies  $i$  dentro de la mezcla, y  $D_{T,i}$  es el coeficiente de difusión térmico.  $Sc_\tau$  es el número de Schmidt turbulento ( $\frac{\mu_\tau}{\rho D_t}$  donde  $\mu_\tau$  es la viscosidad turbulenta y  $D_t$  es la difusividad turbulenta).

La rapidez de reacción que aparece como término fuente en la ecuación 3, el código comercial la asume para ser controlada por la turbulencia. Por lo tanto los cálculos de la cinética química de Arrhenius se evitan. La cinética química que se utilizó para la solución es una reacción de dos pasos:



La ecuación de energía se reacomoda para resolver la entalpia total y por lo tanto se tiene:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho H) + \nabla \cdot (\rho \vec{v} H) = \nabla \cdot \left(\frac{k_t}{c_p} \nabla H\right) + S_h \quad (5)$$

$S_h$  es el término de disipación viscosa. Los términos de conducción y difusión de especies de la ecuación de energía se combinan en el primer término sobre el lado derecho de la ecuación 5, donde la entalpia total, se define como la suma de la fracción de masa y entalpia para la  $j^{th}$  especie.

$$H = \sum_j Y_j H_j \quad (6)$$

$H_j$  se define como:

$$H_j = \int_{T_{ref,j}}^T c_{p,j} dT + h_j^0(T_{ref,j}) \quad (7)$$

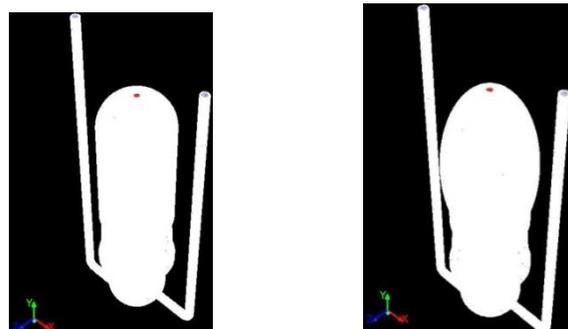
donde  $h_j^0(T_{ref,j})$  es la entalpia de formación de especies  $j$  en la temperatura de referencia  $T_{ref,j}$ .

Las ecuaciones mostradas son las que resuelve el código comercial mediante el método de volumen finito.

**2.3. Mallado**

La discretización de los elementos se realizó en ICEM, una extensión del software ANSYS exclusivo para mallado. Ambos modelos fueron mallados con elementos tetraédricos y prismáticos, con un tamaño máximo de elemento de 1 mm y 0.5 mm en la zona de reacción.

Se establecieron dos dominios uno fluido en el cual ocurre la combustión y uno sólido que representa el material del quemador, vidrio pyrex para éste caso. La figura 2 muestra la discretización del quemador, la cámara de combustión y el dominio fluido.



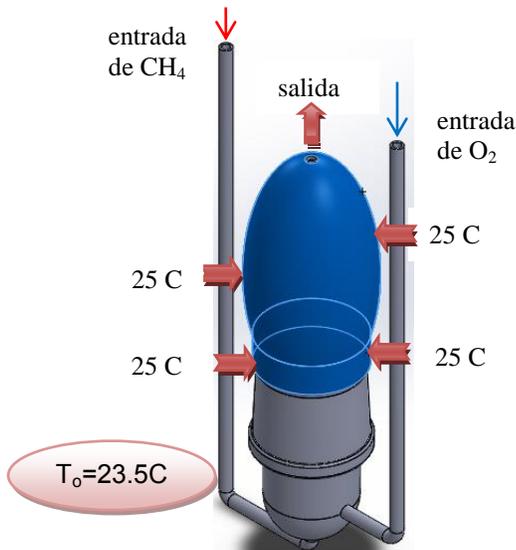
**Fig. 2.** Discretización del quemador. Lado derecho propuesto y lado izquierdo de la literatura.

**2.4. Condiciones de frontera e iniciales**

El flujo de combustible se estableció de  $76 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ , el flujo de oxidante que es alrededor de 3 veces el del combustible así como las condiciones de frontera e iniciales se obtuvieron de artículos publicados [2,6].

Las fracciones másicas que se establecieron son de 0.9 para metano y el oxígeno, con una temperatura de entrada de  $23.5 \text{ }^\circ\text{C}$  para ambos.

Se estableció como condición de frontera en la pared externa de ambas cámaras un valor de temperatura de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  superficie de color azul, que se muestra en la figura 3.



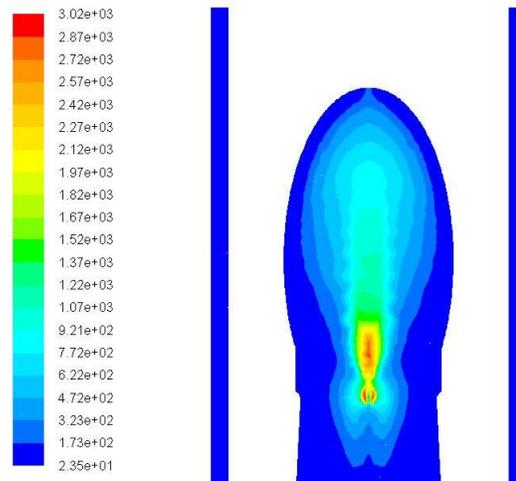
**Fig. 3.** Modelo analizado mediante simulación numérica con las condiciones de frontera e iniciales.

**3. RESULTADOS**

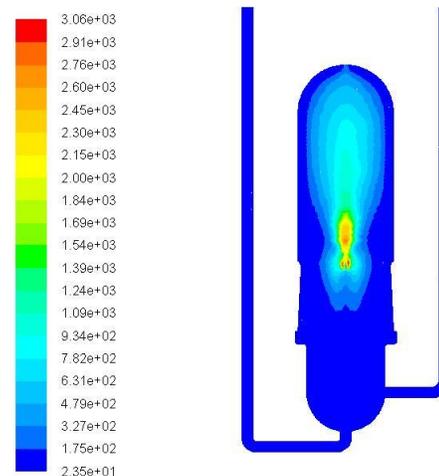
El resultado como era de esperarse, al incrementar el área superficial de la cámara elíptica la transferencia de calor es mayor y por lo tanto la temperatura de los gases a la salida de la cámara elíptica resultado de la combustión es menor que en la cámara cilíndrica de tapa hemisférica.

El área exterior de la cámara elíptica expuesta en el medio a disipar el calor es de  $169.65 \text{ cm}^2$  por el otro lado el área de la otra cámara de combustión es de  $159.94 \text{ cm}^2$ . Manteniendo la misma altura y el mismo ancho para ambas cámaras como restricción. La figura 4 y 5 muestra la distribución de temperaturas obtenidas del análisis numérico por la

cámara elíptica y la publicada en la literatura respectivamente. Y se observa como la temperatura máxima alcanzada en la cámara elíptica es menor que en la publicada por otros autores.

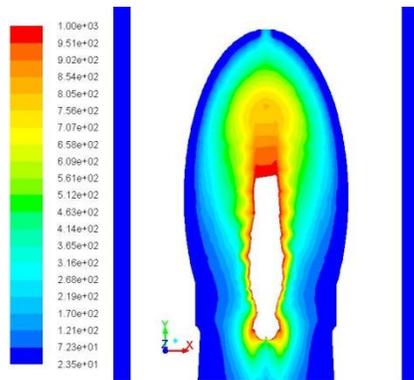


**Fig. 4.** Distribución de temperatura en Celsius. Cámara elíptica.

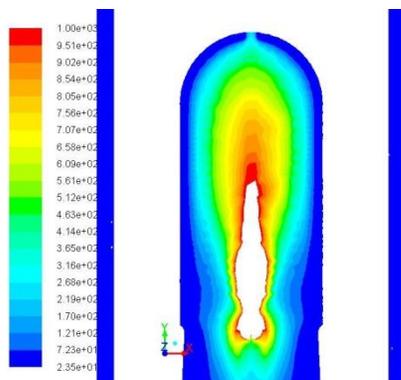


**Fig. 5.** Distribución de temperatura en Celsius. Cámara publicada en la literatura.

La figura 6 muestra los perfiles de temperatura para la cámara de combustión elíptica, la cual genera una temperatura promedio en los gases residuos de la combustión a la salida de  $138.65 \text{ }^\circ\text{C}$ .



**Fig. 6.** Distribución de temperatura en Celsius. Temperaturas mayores a 1000 C están en blanco.



**Fig. 7.** Distribución de temperatura en Celsius. Temperaturas mayores a 1000 C están en blanco.

La figura 7 muestra los perfiles de temperatura de la cámara cilíndrica con tapa hemisférica. La cual los gases residuo de la combustión tienen una temperatura promedio a la salida de 154.78 C.

#### 4. DISCUSIÓN

En base al criterio establecido, la menor temperatura de los gases a la salida de la cámara de combustión, es la propuesta en éste artículo, la cual se muestra en la figura 6.

Para complementar los resultados falta realizar un estudio sobre los gradientes de temperatura que generan las cámaras al estar inmersas en el recipiente del calorímetro que en principio contendrá agua.

Y analizar el efecto que tiene el agua en las paredes de ambas cámaras, debido a que realmente no permanecerán en una temperatura uniforme, de 25°C.

#### 5. CONCLUSIONES

La cámara de combustión óptima con base en el criterio de menor temperatura de los gases residuos de la combustión para el calorímetro de referencia es la cámara elíptica.

La simulación numérica es útil cuando las geometrías y los fenómenos que rigen el modelo físico son complicados. Si bien los resultados no son exactos proporcionan tendencias y aproximaciones de la situación real.

Es necesario validar los resultados experimentalmente.

Se demuestra como la simulación numérica ayuda en el desarrollo de equipos dedicados a la medición de magnitudes. Como es el caso presentado específicamente en la medición de energía para el diseño de un calorímetro isoperibólico.

#### Contribución de los autores

EEG, realizó las simulaciones, análisis de resultados y redacción, LLC apporto ideas, análisis de resultados, revisión, AE apporto ideas, análisis de resultados, revision

#### REFERENCIAS

- [1] ISO 6976, *Natural Gas-Calculation of Calorific Values, Density, Relave Density and Wobbe Index from Composition*. International Standard ISO 6976, 2nd edn., 1995-12-01, corrected and reprinted 1996-02-01
- [2] P. Schley, M. Beck, M. Uhring, S. M. Sarge, J. Rauch, F. Haloua, J.-R Filtz, B. Hay, M. Yakoubi, J. Escande, A. Benito, P.L. Cremonesi. *Measurements of the Calorific Value of Methane with the New GERG Reference Calorimeter*. *International Journal of Thermophysics* (2010) 31:665-679. Springer.
- [3] F. Haloua, B. Hay and J.-R. Filtz. *New French reference calorimeter for gas calorific value measurements*. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 97 (2009) 2, 673-678. Akadémiai Kiadó, Budapest.
- [4] Andrew Dale, Christopher Lythall, John Aucott, Courtney Sayer. *High precision calorimetry to determine the enthalpy of combustion of*

*methane*. Thermochemica Acta 382 (2002) 47-54. Elsevier.

- [5] Hobert C. Dickinson. *combustion calorimetry and the heats of combustion of cane sugar, benzoic acid, and naphthalene*. Bulletin of the Bureau of Standards. Washington, July 16, 1914.
- [6] Frédérique Haloua, Jean-Noël Ponsard, Ghislain Lartigue, Bruno Hay, Clotilde Villiermaux, Emilie Foulon, Murès Zaréa. *Thermal behaviour modelling of a reference calorimeter for natural gas*. International Journal of thermal Sciences 55 (2012) 40-47. Elsevier.
- [7] ANSYS (2011). ANSYS FLUENT 14.0 *User's Guide*. © 2011 SAS IP. Inc.
- [8] ANSYS (2011). ANSYS ICEM CFD 14.0 *User's Guide*. © 2011 SAS IP. Inc.

# PATRÓN DE MEDICIÓN DE LA CONDUCTIVIDAD TÉRMICA DE MATERIALES SÓLIDOS CONDUCTORES

Oscar J. González R., Leonel Lira C., Saúl García D., Edgar Méndez L.  
*Laboratorio de Propiedades Termofísicas*  
*Centro Nacional de Metrología*  
 Km 4,5 Carretera a Los Cués, Municipio El Marqués, Querétaro  
 Tel. 442-2110500, ext. 3416, [ogonzale@cenam.mx](mailto:ogonzale@cenam.mx)

**Resumen:** Con el patrón se mide la conductividad térmica de materiales sólidos conductores con valores entre (20 a 440)  $W m^{-1} K^{-1}$  en muestras cilíndricas de 19.1 mm de diámetro y en temperatura de (30 a 800) °C. 2 % a 5 % del valor medido como incertidumbre expandida con un nivel de confianza de al menos 95 % aproximadamente

El patrón opera con un método que se conoce como de barras cortadas, el cual consiste en determinar la conductividad térmica de un material mediante el uso de un material de referencia al establecer un estado permanente de flujo de calor longitudinal en el sistema. Se presenta el modelo analítico para determinar la conductividad térmica de sólidos conductores, la instrumentación que se utiliza y la evaluación de las principales fuentes de incertidumbre.

## 1. INTRODUCCIÓN

Actualmente en los diferentes sectores industriales como el automotriz, el cerámico, metalúrgico, vidriera, etc., así como en todos los procesos donde ocurren intercambios de energía, en particular de calor, se emplean materiales con los que se busca un uso eficiente de la energía.

Para estos materiales se tiene la necesidad de conocer el valor de sus propiedades termofísicas, una de ellas es la conductividad térmica, que representa su capacidad para conducir calor.

Para cubrir esta necesidad el Centro Nacional de Metrología desarrollo el patrón de medición de la conductividad térmica de sólidos conductores, se presentan una breve explicación del principio de medición, la manera de realizar las mediciones y la evaluación de su incertidumbre.

## 2. PRINCIPIO DE MEDICIÓN

Para determinar la conductividad térmica de sólidos conductores se utiliza la técnica de flujo de calor longitudinal en estado permanente [1]. El patrón opera con un método que se conoce como de barras cortadas [2], el cual consiste en determinar la conductividad térmica de un material mediante el uso de un material de referencia al establecer un estado permanente de flujo de calor en el sistema, (esto se logra colocando una fuente de calor en un

extremo del sistema y en el extremo opuesto mantener un sumidero de calor) figura 1.



**Fig. 1.** Esquema del método de barras cortadas

El sistema está formado por dos barras de un material de referencia con conductividad térmica conocida y la barra del material de interés a medir.

### 2.1. Modelo matemático

Para determinar la conductividad térmica se considera el problema de transferencia de calor [3] en régimen de conducción, el principio consiste en generar una diferencia de temperatura a lo largo de la barra compuesta, entonces mediante mediciones de temperatura y longitud es posible determinar la conductividad térmica del material bajo estudio por la siguiente relación:

$$q = -\lambda A \frac{dT}{dz} \quad (1)$$

Si el área trasversal de los materiales es la misma y solo se presentan flujos de calor axial (unidimensional), se obtiene:

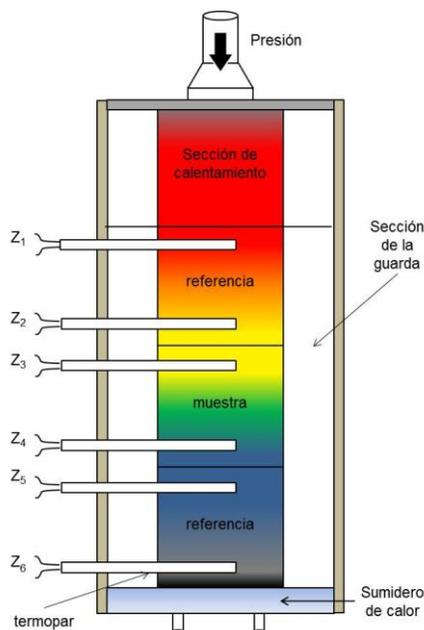
$$\lambda_M = \frac{Z_4 - Z_3}{T_4 - T_3} \left[ \frac{\lambda_{R1}}{2} \left( \frac{T_2 - T_1}{Z_2 - Z_1} \right) + \frac{\lambda_{R3}}{2} \left( \frac{T_6 - T_5}{Z_6 - Z_5} \right) \right] \quad (2)$$

$\lambda_M$  Conductividad térmica de la muestra,  $Z_{1-6}$  y  $T_{1-6}$  posición y temperatura de cada termopar y  $\lambda_{R1}$  y  $\lambda_{R3}$  Conductividad térmica del material de referencia.

Además, si las distancias entre los termopares de cada barra son iguales y el material de referencia es el mismo, se obtiene:

$$\lambda_M = \frac{\lambda_R}{2} \left( \frac{\Delta T_1 + \Delta T_3}{\Delta T_2} \right) \quad (3)$$

donde,  $\lambda_M$  es la conductividad del material bajo medición,  $\lambda_R$  es la conductividad del material de referencia,  $\Delta T_1$  y  $\Delta T_3$  son las diferencias de temperatura en cada una de las barras de referencia y  $\Delta T_2$  es la diferencia de temperatura en la barra bajo estudio.



**Fig. 2.** Esquema del método de barras cortadas. ( $Z_1 \dots Z_6$  posición de los termopares)

**2.2. Criterios de diseño**

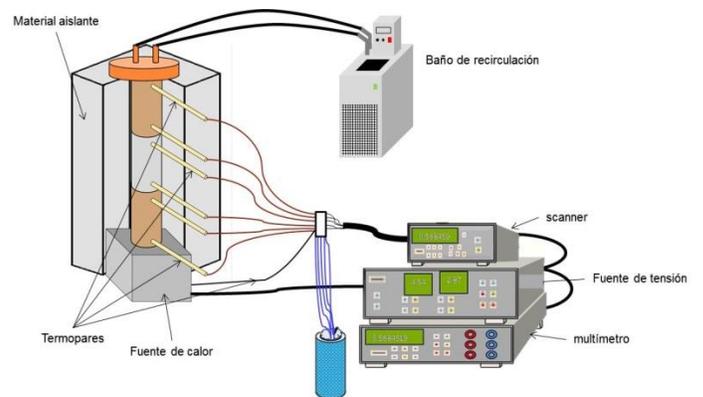
Los criterios de diseño del sistema de barras cortadas para medir la conductividad térmica de solidos conductores, se obtuvieron mediante un análisis térmico [4] [5], el cual permito conocer la

distribución de temperatura en el sistema, calcular los flujos de calor de forma axial y radial, para diferentes condiciones de operación.

**2.3. Experimental**

El patrón está formado por un sistema de medición que consta de termopares tipo T, la fuerza electromotriz de cada termopar [6] se mide con un multímetro de alta exactitud (8 ½ dígitos) auxiliado por un scanner. Se desarrolló un programa de adquisición de datos para su control, registro y lectura. Además de los siguientes elementos:

- a). Una fuente de calor con la cual se alcanza temperaturas de hasta 800 °C.
- b) Una fuente fría (sumidero de calor) el cual consta de una placa de cobre por la que circula un fluido (etilen-glicol) por medio de un baño de temperatura controlada el cual mantiene la temperatura entre -10 °C y 60 °C.
- c) El material de referencia, que son barras de cobre de alta pureza (99.999%).



**Fig. 3.** Operación del patrón de sólidos conductores

Para iniciar la prueba se coloca la muestra entre en el material de referencia, se usa grasa de vacío para mejorar el contacto térmico. Se colocan los termopares en cada una de las barras, la fuente de calor se coloca en un extremo y la fuente fría en el extremo contrario, se cubre todo el sistema con material aislante. Se considera que el sistema está en estado permanente al observar que la temperatura de cada termopar es constante en el tiempo. Cuando se alcanza este estado, se toman los valores y se utilizan para determinar la

conductividad térmica del material a través de la ecuación 4.

**2.4. Análisis de incertidumbre**

A partir de la ecuación para determinar la conductividad térmica del material bajo estudio ecuación 3, el mensurando es la  $\lambda_M$  la cual depende de  $\lambda_R, \Delta T_1, \Delta T_2, \Delta T_3$  entonces:

$$\lambda_M = f(\lambda_R, \Delta T_1, \Delta T_2, \Delta T_3) \quad (4)$$

Ahora la función para la estimación de la incertidumbre [7] será:

$$\mu\lambda_M = \sqrt{\left(\frac{\partial\lambda_M}{\partial\lambda_R}\right)^2 u\lambda_R^2 + \left(\frac{\partial\lambda_M}{\partial\Delta T_1}\right)^2 u\Delta T_1^2 + \left(\frac{\partial\lambda_M}{\partial\Delta T_2}\right)^2 u\Delta T_2^2 + \left(\frac{\partial\lambda_M}{\partial\Delta T_3}\right)^2 u\Delta T_3^2}$$

Se calculan cada uno de los coeficientes de sensibilidad y sustituyendo valores en la ecuación anterior:

$$\mu\lambda_M = \sqrt{\left(\frac{\Delta T_3 - \Delta T_1}{\Delta T_2}\right)^2 u\lambda_R^2 + \left(-\frac{\lambda_R}{\Delta T_2}\right)^2 u\Delta T_1^2 + \left(-\frac{\lambda_R}{\Delta T_2^2}(\Delta T_3 - \Delta T_1)\right)^2 u\Delta T_2^2 + \left(\frac{\lambda_R}{\Delta T_2}\right)^2 u\Delta T_3^2}$$

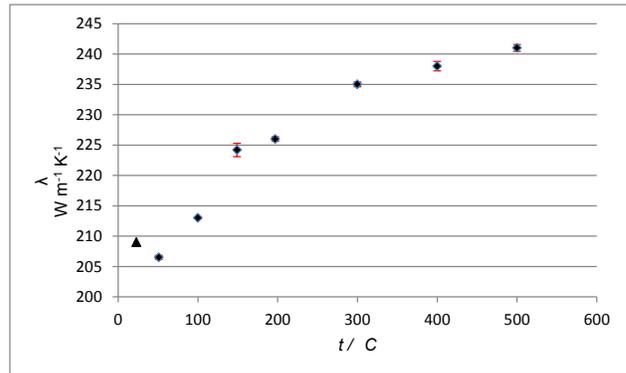
Realizando el cálculo de incertidumbre, se obtienen los valores y se muestran en la tabla 1.

**Tabla 1. Valores de incertidumbre**

Fuente de incertidumbre	valor	Coficiente de sensibilidad	valor	$U^2$
$u\lambda_R$	8.02	$\left(\frac{\Delta T_3 - \Delta T_1}{\Delta T_2}\right)$	$3.8 \times 10^{-2}$	$8.9 \times 10^{-2}$
$u\Delta T_1$	$1.2 \times 10^{-5}$	$\left(-\frac{\lambda_R}{\Delta T_2}\right)$	$-5.7 \times 10^1$	$4.5 \times 10^{-7}$
$u\Delta T_2$	$2.3 \times 10^{-5}$	$\left(-\frac{\lambda_R}{\Delta T_2^2}(\Delta T_3 - \Delta T_1)\right)$	-2.1	$2.3 \times 10^{-9}$
$u\Delta T_3$	$2.3 \times 10^{-5}$	$\left(\frac{\lambda_R}{\Delta T_2}\right)$	$5.7 \times 10^1$	$1.8 \times 10^{-6}$
			$U_C$	$3.0 \times 10^{-1}$

**3. RESULTADOS**

En las figuras 4 se presenta el resultado del valor de la conductividad térmica de un material solido conductor a diferentes temperaturas, con su respectiva incertidumbre. Se midieron varios materiales [8] y los resultados obtenidos experimentalmente están dentro de los valores publicados en la literatura [9].



**Fig. 4. ▲ Valor de la conductividad térmica del Aluminio 209 W/m·K**

**4. CONCLUSIONES**

Se midió la conductividad térmica de materiales sólidos conductores con una incertidumbre menor al 5 %. Los valores experimentales de la conductividad térmica coinciden con los valores de la literatura.

El sistema de barras cortadas no es adecuado para medir materiales de conductividad térmica pobre del orden de la unidad y menor debido a que el error de diseño es muy grande.

**Contribuciones de los autores**

O.J.G.R diseño del sistema, medición de muestras, análisis de resultados y escritura del artículo. L.L.C criterios de diseño, estudio paramétrico, análisis de resultados, edición del escrito. S.G.D diseño de fuente de calor, medición de muestras. E.M.L. revisión la declaración del patrón y su edición.

**REFERENCIAS**

- [1] ASTM C 177 “Standard Method for Steady-state Heat flux measurement and thermal transmission properties by means of the guarded-hot-plate apparatus.
- [2] ASTM E1225-99 “Standard Test Method for thermal conductivity of solids by the guarded comparative longitudinal heat flow technique”.
- [3] N. Ozisik, Heat Conduction, John Wiley and Sons, 1980.
- [4] Lira, E. Méndez, O. González. “Medición de la Conductividad Térmica de Materiales Sólidos Conductores,” Simposio de Metrología 2008, CENAM, Qro.

- [5] L. Lira, E. Méndez, O. González, "Thermal Conductivity Measurements of Conductive Solid Materials by Cut Bar Method", *Thermal Conductivity* 30, 2010, pp. 563-577
- [6] ASTM E220 "Test method for calibration of thermocouples by comparison techniques.
- [7] Guía para la expresión de la Incertidumbre de las mediciones equivalente a Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAP, IUPAC, OIML (1995).
- [8] L. Lira, S. García, E. Méndez, E. González. "Conductividad Térmica de Metales", Simposio de Metrología 2010, CENAM, Qro.
- [9] Touloukian, Y.S., Ho C. Y. Eds. *Thermophysical Properties of Matter*, 13 vols., plenum press, New York, 1977.

# PATRÓN NACIONAL DE HUMEDAD EN GASES

Jesús A. Dávila P, Leonel Lira C.  
 Centro Nacional de Metrología (CENAM)  
 km 4.5 Carretera a Los Cués, El Marqués C. P. 76246, Querétaro, México.  
 +52 442 2110500 ext. 3395, [jdavila@cenam.mx](mailto:jdavila@cenam.mx)  
 +52 442 2110500 ext. 3314, [llira@cenam.mx](mailto:llira@cenam.mx)

**Resumen:** El Patrón Nacional de Humedad en Gases es el origen de la trazabilidad de las medidas de humedad relativa en el país. Su declaración fue en el año 2000 con un intervalo de operación desde 10 %HR hasta 95 %HR con incertidumbres de 0.2 %HR a 1.5 %HR. En el año 2013 se caracterizó un nuevo sistema de generación de humedad que opera con el método de dos presiones y dos temperaturas con el que se obtuvieron intervalos de operación desde 1 %HR hasta 95 %HR, con incertidumbres de  $\pm 0.15$  %HR a  $\pm 1.5$  %HR ( $k=2$ ). Se presentan los principios físicos y el modelo asociado para determinar el valor de humedad relativa por el método de dos presiones y dos temperaturas, el cálculo de incertidumbre del patrón y resultados en la actualización del Patrón Nacional de Humedad.

## 1. INTRODUCCIÓN

La humedad es una de las magnitudes que más se mide y controla en la industria, por lo que es necesario dar confiabilidad a estas mediciones. Los principales sectores usuarios son la industria farmacéutica, alimentos, automotriz, aeronáutica, almacenadores y comercializadores de materia prima, distribución y comercialización de gas natural y laboratorios de calibración.

El Centro Nacional de Metrología (CENAM) como Laboratorio Nacional tiene la misión de establecer, mantener y desarrollar los patrones nacionales de medición en el nivel de exactitud más alto posible y compararlos con los de otros laboratorios nacionales, a fin de lograr que éstos sean equivalentes entre sí, buscando un reconocimiento mutuo de mediciones.

El Patrón Nacional de Humedad en Gases (CNM-PNE-8) es el origen de la trazabilidad de las medidas de humedad relativa en el país. Su declaración fue en el año 2000 con un intervalo de operación desde 10 %HR hasta 95 %HR con incertidumbres de 0.2 %HR a 1.5 %HR con un nivel de confianza de aproximadamente 95 %.

En el año 2013 se caracterizó un nuevo sistema de generación de humedad con el que se obtuvieron intervalos de operación desde 1 %HR hasta 95 %HR, con incertidumbres de  $\pm 0.15$  %HR a  $\pm 1.5$  %HR ( $k=2$ ).

En este trabajo se presentan los principios físicos y el modelo asociado para determinar el valor de humedad relativa por el método de dos presiones y dos temperaturas, el cálculo de incertidumbre del patrón y resultados en la actualización del Patrón Nacional de Humedad.

## 2. DESARROLLO

### 2.1 Definiciones

Razón de masas ( $r$ )

Se define como la masa de vapor de agua ( $m_w$ ) por unidad de masa de aire seco ( $m_g$ ), es decir:

$$r = \frac{m_w}{m_g} \quad (1)$$

Humedad Relativa ( $HR$ )

La humedad relativa es el cociente de la fracción molar de vapor de agua contenida en un gas con la máxima fracción molar de vapor de agua que puede contener ese gas (saturación) a una temperatura dada.

$$HR = \frac{x}{x_s} \quad (2)$$

A partir de la ley de presiones parciales, también se puede expresar en términos de presiones de vapor de agua,

$$HR = \frac{e(T)}{e_s(T)} \quad (3)$$

Donde  $e(T)$  es la presión parcial de vapor de agua,  $e_s(T)$  es la presión de saturación de vapor de agua.

**2.2 Descripción del Patrón Nacional de Humedad.**

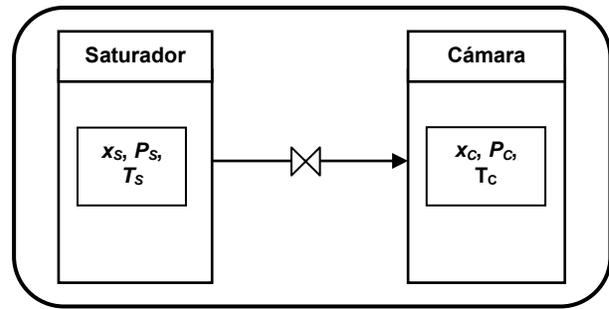
La generación de humedad en un sistema basado en el método de dos presiones y dos temperaturas, no requiere mediciones directas del contenido de vapor de agua del gas; la humedad generada se calcula de mediciones de presión y temperatura.

El generador de humedad de dos presiones es un sistema que consta principalmente de una fuente de aire a alta presión, un sistema de saturación de vapor de agua, una válvula de expansión y una cámara de prueba.

El método consiste en saturar aire a alta presión (aproximadamente 1.5 MPa) en un saturador de vapor de agua, el cual se encuentra a temperatura y presión controladas, posteriormente el aire saturado pasa a través de una válvula de expansión, la cual reduce isotérmicamente la presión de la mezcla de aire y vapor de agua hasta aproximadamente la presión atmosférica. Finalmente el aire pasa a una cámara de prueba con temperatura controlada. Las mediciones de presión y temperatura en el saturador y en la cámara, permiten calcular el valor de humedad relativa en la cámara de prueba.

**2.3 Ecuación de la humedad relativa para un generador de humedad por dos presiones y dos temperaturas.**

La manera de determinar la Humedad Relativa con este sistema de generación se explica a partir de la figura 1.



*Fig. 1. Esquema de un generador de humedad por dos presiones*

Del esquema anterior, en el saturador se tiene una mezcla de aire con vapor de agua, donde el vapor de agua se describe por la fracción molar de vapor de agua  $x_s$  la cual está a una presión  $P_s$  y a temperatura  $T_s$ , esta mezcla circula hacia la cámara de prueba a través de una válvula de expansión, la cual reduce la presión de forma adiabática hasta aproximadamente la presión atmosférica  $P_c$  a temperatura  $T_c$ . Por conservación de masa, la fracción molar de vapor de agua en la cámara  $x_c$  es igual a  $x_s$ .

$$x_s = x_c \quad (4)$$

La ecuación 5 se escribe en términos de fracciones parciales de vapor de agua

$$\frac{e(T_s)}{P_s} \approx \frac{e(T_c)}{P_c} \quad (5)$$

De las ecuaciones 2 y 4 y 5 se obtiene la ecuación 6.

$$HR \approx \frac{P_c}{P_s} \frac{e(T_s)}{e(T_c)} \quad (6)$$

Finalmente, la ecuación 7 describe la humedad relativa en un generador de humedad por dos presiones y dos temperaturas.

$$HR = \frac{P_c}{P_s} \cdot \frac{e_s(T_s)}{e_c(T_c)} \cdot \frac{f_s(P_s, T_s)}{f_c(P_c, T_c)} \quad (7)$$

en donde:

$P_c$  es la presión de la cámara, en Pa  
 $P_s$  es la presión del saturador, en Pa

$T_s$  temperatura del saturador, en K  
 $T_c$  temperatura de la cámara, en K  
 $e_s(T_s)$  es la presión de saturación de vapor a la temperatura del saturador, en Pa  
 $e_c(T_c)$  es la presión de vapor a la temperatura de la cámara de prueba, en Pa  
 $f_s$  es el factor de corrección a la temperatura y presión de saturación, 1 (Pa/Pa)  
 $f_c$  es el factor de corrección a la temperatura y presión de la cámara de prueba 1 (Pa / Pa)

$a_2$	$1.954263612 \times 10^1$
$a_3$	$-2.737830188 \times 10^{-2}$
$a_4$	$1.6261698 \times 10^{-5}$
$a_5$	$7.0229056 \times 10^{-10}$
$a_6$	$-1.8680009 \times 10^{-13}$
$a_7$	2.7150305

El valor de  $HR$  en un generador de humedad de dos presiones estará determinado principalmente por el cociente de presión en la cámara y la presión en el saturador.

En un generador de humedad por dos temperaturas, el valor de  $HR$  estará determinado principalmente por el cociente de la presión de vapor de agua a la temperatura del saturador y la presión de vapor a la temperatura de la cámara de prueba.

**2.4 Cálculo de la presión de saturación de vapor de agua**

Las primeras ecuaciones para el cálculo de presión de saturación de vapor de agua fueron realizadas por Wexler[1]. Estas ecuaciones fueron modificadas por Hardy[2] con el fin de hacerlas compatibles de acuerdo a la Escala Internacional de Temperatura de 1990 (EIT-90), que es la escala de temperatura vigente. El cálculo de la presión de vapor de agua se obtiene con la ecuación 8.

$$e(T) = \exp\left(\sum_{i=0}^6 a_i T^{i-2} + a_7 \ln T\right), \text{ en Pa} \quad (8)$$

Para el cálculo de la presión de vapor de agua en los sistemas de generación de humedad se usan los coeficientes reportados por Hardy[2]; los coeficientes  $a_i$  para el intervalo de 273.15 K a 373.15 K se presentan en la tabla 1.

**Tabla 1.** Coeficientes  $a_i$  para el cálculo de presión de vapor de agua en el intervalo de 273.15 K a 373.15 K

$a_i$	Hardy (1998)
$a_0$	$-2.8365744 \times 10^3$
$a_1$	$-6.028076559 \times 10^3$

En la tabla 2 se presentan los coeficientes  $a_i$  para el intervalo de 173.15 K a 273.15 K.

**Tabla 2.** Coeficientes  $a_i$  para el cálculo de presión de vapor de agua en el intervalo de 173.15 K a 273.15 K.

$a_i$	Hardy (1998)
$a_0$	0
$a_1$	$-5.8666426 \times 10^3$
$a_2$	$2.232870244 \times 10^1$
$a_3$	$1.39387003 \times 10^{-2}$
$a_4$	$-3.4262402 \times 10^{-5}$
$a_5$	$2.7040955 \times 10^{-8}$
$a_6$	0
$a_7$	$6.7063522 \times 10^{-1}$

**2.5 Factor de corrección**

Los factores de corrección  $f(P,T)$ , son factores usados para tomar en cuenta el comportamiento no ideal del vapor de agua cuando se mezcla con otros gases. Los factores de corrección se calculan con la ecuación 9 (Hardy[2]).

$$f(P,T) = \exp\left[\alpha\left(1 - \frac{e}{P}\right) + \beta\left(\frac{P}{e} - 1\right)\right] \quad (9)$$

Donde

$P$  es la presión en hPa.  
 $\alpha$  y  $\beta$  están definidas por las ecuaciones 10 y 11.

$$\alpha = \sum_{i=0}^3 A_i t^i \tag{10}$$

Donde

$A_i$  son un conjunto de coeficientes definidos en la tabla 3.

$t$  es el valor de temperatura  $t$ , en °C.

$$\beta = e^{\sum_{i=0}^3 B_i t^i} \tag{11}$$

Donde el conjunto de coeficientes  $B_i$  está definido en la tabla 3.

**Tabla 3.** Conjunto de coeficientes  $A_i$  y  $B_i$  para el cálculo de  $f(P,T)$

$i$	$A_i$	$B_i$
0	$3.53624 \times 10^{-4}$	-10.7588
1	$2.9328363 \times 10^{-5}$	$6.3268134 \times 10^{-2}$
2	$2.6168979 \times 10^{-7}$	$-2.5368934 \times 10^{-4}$
3	$8.5813609 \times 10^{-9}$	$6.3405286 \times 10^{-7}$

### 2.6 Eficiencia del saturador

El modelo para calcular la humedad relativa en un sistema de generación de humedad por dos presiones y dos temperaturas considera que la eficiencia de saturación de vapor de agua es 1.

El porcentaje de eficiencia de saturación de vapor de agua se define con la ecuación 10 (Quinn [3]).

$$\% Sat = \frac{r}{r_s} \cdot 100 \tag{10}$$

Donde  $r$  es la razón de masa de la mezcla de gas y vapor de agua en el saturador,  $r_s$  es la razón de masa de la mezcla del gas y vapor de agua en su condición de saturación.

El porcentaje de saturación de vapor de agua se puede escribir en términos de presión parcial y presión total de acuerdo a la ley de Dalton (Quinn[3]).

$$\% Sat = \frac{P - e(T_s)}{P - e(T_d)} \cdot 100 \tag{11}$$

Para el análisis del porcentaje de saturación en un sistema de saturador de vapor de agua de un generador de humedad de dos presiones y dos temperaturas se considera  $P$  como la presión en el saturador ( $P_s$ ),  $e(T_s)$  la presión de vapor de agua a la temperatura del saturador, y  $e(T_d)$  la presión de vapor de agua a la temperatura de punto de rocío en el saturador. En un saturador con eficiencia 1, los valores de  $e(T_s)$  y  $e(T_d)$  son iguales.

$e(T_d)$  en un generador de humedad por dos presiones está dada por la ecuación 12 Huang[4].

$$e(T_d) = e(T_s) \cdot \frac{P_c}{P_s} \tag{12}$$

Sustituyendo 12 en 11, se obtiene la ecuación 13 que describe la eficiencia del saturador de vapor de agua en un generador de humedad por dos presiones y dos temperaturas.

$$ef_{sat} = \frac{P_s - e(T_s)}{P_s - e(T_s) \cdot \frac{P_c}{P_s}} \tag{13}$$

### 2.7 Análisis de incertidumbre para la humedad relativa

La incertidumbre en humedad relativa para un generador de humedad por dos presiones se calcula al aplicar propagación de incertidumbres a la ecuación (7). El desarrollo que se presenta a continuación está basado en la Guía para la Expresión de Incertidumbres, propuesta por el BIPM, ISO/1993 [5].

De este modo la incertidumbre asociada a la ecuación (7) está descrita por la ecuación (14) [6].

$$u(HR) = \sqrt{\left(\frac{\partial HR}{\partial P_s} \cdot uP_s\right)^2 + \left(\frac{\partial HR}{\partial P_c} \cdot uP_c\right)^2 + \left(\frac{\partial HR}{\partial e(T_s)} \cdot ue(T_s)\right)^2 + \left(\frac{\partial HR}{\partial e(T_c)} \cdot ue(T_c)\right)^2 + \left(\frac{\partial HR}{\partial f(P_s, T_s)} \cdot uf(P_s, T_s)\right)^2 + \left(\frac{\partial HR}{\partial f(P_c, T_c)} \cdot uf(P_c, T_c)\right)^2} \tag{14}$$

Donde  $uP_s$  es la incertidumbre de la medición de  $P_s$ ,  $uP_c$  es la incertidumbre de la medición de  $P_c$ ,  $ue(T_s)$  es la incertidumbre debido al cálculo de  $e(T_c)$ ,  $ue(T_s)$  es la incertidumbre debido al cálculo

de  $e(T_S)$ ,  $u_f(P_S, T_S)$  es la incertidumbre debida a la aproximación de  $f(P_S, T_S)$ ,  $u_f(P_C, T_S)$  es la incertidumbre debida a la aproximación de  $f(P_C, T_C)$ . La incertidumbre por efecto de eficiencia en el saturador se considera de acuerdo a la ecuación 15.

$$u_{ef}(HR) = \frac{HR - HR_C}{\sqrt{3}} \quad (15)$$

Donde  $HR$  es el valor de humedad relativa calculado con 7,  $HR_C$  es el valor de humedad relativa corregido por efecto de eficiencia en el saturador. La incertidumbre expandida para este sistema es:

$$U_{exp} = k \cdot \sqrt{u(HR)^2 + u_{ef}(HR)^2} \quad (16)$$

donde  $k = 2$  para un nivel de confianza aproximado a un 95%

### 3. RESULTADOS

En la tabla 4 se muestra un conjunto de valores de presión y temperatura medidos con los sistemas de generación de humedad y el resultado del cálculo de humedad relativa para cada conjunto.

**Tabla 4.** Resultado de HR para un conjunto de valores de presión y temperatura en los sistemas de generación de humedad.

Ps / kPa	Pc / kPa	ts / °C	tc / °C	%HR
157	81	-30	22	1
827	81	22	22	10
272	81	22	22	30
135	81	22	22	60
85	81	22	22	95

La incertidumbre estimada de estos valores se presenta en la tabla 2. Se consideran los valores de incertidumbre de medida de las mediciones de temperaturas y presiones en los sistemas de generación de humedad correspondientes. Las mediciones de presión y temperatura involucradas en el cálculo de humedad relativa tienen trazabilidad a patrones nacionales.

La incertidumbre expandida combinada se calcula con 16. Los resultados de la incertidumbre  $u_{ef}$  y la

incertidumbre expandida combinada del Patrón Nacional de Humedad se muestran en la tabla 5.

**Tabla 5.** Incertidumbre expandida del Patrón Nacional de Humedad en Gases para algunos valores de humedad relativa ( $k=2$ ).

Punto de prueba / %HR	$u_{ef}$ / %HR	$u_c(HR)$ / %HR	$U_{exp}$ / %HR
1	0.1E-3	0.08	0.16
10	2E-2	0.09	0.18
30	0.12	0.25	0.5
60	0.15	0.39	0.78
95	0.1	0.73	1.5

### 4. CONCLUSIONES

Se presentaron los fundamentos de los sistemas de generación de humedad por el método de dos presiones y dos temperaturas.

El modelo para los sistemas de generación se obtiene de primeros principios a partir de leyes de gases ideales por lo que los métodos de generación de humedad por dos presiones y dos temperaturas se consideran primarios.

Se presentó el análisis de incertidumbre para los sistemas de generación de humedad. Se incluye la fuente de incertidumbre por efecto de eficiencia de saturación.

Los valores de incertidumbre son consistentes con los obtenidos en el establecimiento del Patrón Nacional de Humedad en el año 2000.

#### Contribuciones de los autores

Jesús A. Dávila P, realizó las mediciones y caracterización del sistema de generación de humedad, el cálculo de incertidumbre, escribió el artículo.

Leonel Lira C., aportó ideas y realizó la revisión del artículo.

### REFERENCIAS

[1] Wexler, A. "Vapor Pressure Formulations for Water in range 0 °C to 100 °C". A revision, J. Res. Nat. Bur. Stand. 77A, 671-677, 1973.

[2] Hardy, B. "ITS-90 Formulations for vapor pressure, frostpoint temperature, dewpoint

temperature, and enhancement factors in the range -100 to +100 °C”.

[3] F. C. Quinn, “The most common problem of moisture / humidity measurement and control”,

[4] Huang, P. “Determining uncertainties of Relative Humidity, Dew/Frost temperature, and Mixing Ratio in a Humidity Standard Generator”, Third International Symposium on Humidity and Moisture, London, UK, 1998.

[5] JCGM 100:2008, GUM 1995 with minor corrections, Evaluation of measurement data — Guide to the expression of the uncertainty in measurement, First edition September 2008, ©JCGM 2008.

[6] Martinez – Lopez E., 2006 “Evaluation of the uncertainty for the two-pressure humidity generator used as National Humidity Standard of Mexico”, 5th International Symposium on Humidity and Moisture.

# CAPACIDADES DE MEDICIÓN DE CONDUCTIVIDAD TÉRMICA EN EL CENTRO NACIONAL DE METROLOGÍA

L. Lira-Cortés, Saúl García D., Oscar González R., Eli González D.<sup>2</sup>

Centro Nacional de Metrología, km 4.5 Carretera a Los Cués, El Marqués Qro. C.P. 76246

<sup>2</sup>Instituto Tecnológico de Celaya, Av. Tecnológico y A. García Cubas S/N. C.P. 38010, Celaya, Gto. 2110500 ext. 3414 llira@cenam.mx

**Resumen:** La conductividad térmica es una propiedad de los materiales y representa su capacidad para conducir calor cuando está sometido a un gradiente de temperatura. Es una propiedad muy importante en los procesos que intercambian calor y permite calcular la distribución de temperaturas en dichos sistemas con fines de diseñarlos, construirlos, operarlos o simularlos.

Se presentan las capacidades de medición de conductividad térmica. Las mediciones se realizan con el Patrón Nacional de Conductividad Térmica, y los sistemas de medición de: materiales de construcción, sólidos conductores y fluidos, los dos primeros utilizan un aparato de placa caliente con guarda, el segundo un instrumento de barras concéntricas cortadas y el último un aparato de hilo caliente. Se presenta los principios de medición y las principales características de cada uno de los sistemas de medición.

## 1. INTRODUCCIÓN

La conductividad térmica es una propiedad de transporte, que depende de estado y de la estructura de la materia; atómica y molecular.

La ley de Fourier, define la conductividad térmica como:

$$\lambda \equiv - \frac{q_x}{\frac{\partial T}{\partial x}} \quad (1)$$

Donde  $\lambda$  es la conductividad térmica,  $q_x$  es el flujo

de calor por unidad de área en la dirección  $x$  y  $\frac{\partial T}{\partial x}$

es el gradiente de temperatura en la dirección  $x$ . Esto indica que para un gradiente de temperatura establecido el flujo de calor por conducción se incrementa conforme se incrementa la conductividad térmica.

La conductividad térmica de un sólido puede ser más de cuatro órdenes de magnitud mayor que la de un gas. Esto se debe a las grandes diferencias en el espaciado intermolecular para los dos estados. Sin embargo, dentro de los mismos materiales sólidos existen algunos con muy baja conductividad térmica, denominados aislantes y pueden ser fibras o polvos, en donde el material sólido está finamente disperso a través de un espacio de aire. Estos sistemas se caracterizan por una conductividad térmica efectiva, debido a que la transferencia de calor a través de estos sistemas

aislantes puede incluir varios modos de transferencia de energía térmica, conducción a través del material sólido, conducción o convección a través del aire en los espacios huecos e intercambio de radiación entre las superficies de la matriz sólida. [1]

El cuidado del medio ambiente y la búsqueda de sistemas más eficientes, han generado la aplicación de normas para regular y optimizar la transferencia de energía térmica en diversos materiales que componen, desde una casa, un edificio, una nave industrial hasta vehículos automotores, aeroespaciales o procesos industriales.

Por ejemplo, el valor de conductividad térmica del material es importante en el diseño de un sistema habitacional, de autopartes que operan a altas temperaturas, en nuevos materiales que ayuden a disipar la energía térmica.

## 2. MEDICIÓN DE CONDUCTIVIDAD TÉRMICA

A causa de los distintos tipos de materiales cuyo valor de conductividad térmica se encuentra en un amplio intervalo de valores, incluso varios órdenes de magnitud se han establecido diferentes equipos para determinar su valor, por ejemplo para sólidos aislantes el Aparato de Placa Caliente con Guarda (APCG), para materiales sólidos conductores el método de barras cortadas y para fluidos la técnica del hilo caliente. Los principios y métodos sobre los que se basan estas técnicas y aparatos se describen en este artículo.

El diseño de todos los sistemas de medición se basa en la ecuación de conservación de energía, que para transferencia de energía térmica por conducción está dada por:

$$\frac{1}{\alpha} \frac{\partial T(r, T)}{\partial t} \equiv \nabla^2 T(r, t) + g(r, t) \quad (2)$$

Donde  $\alpha = \lambda/\rho C_p$  es la difusividad térmica,  $\lambda$  es la conductividad térmica,  $\rho$  es la densidad y  $C_p$  es la capacidad calorífica,  $T(r, T)$  es el campo de temperatura,  $r$  es la posición,  $t$  es el tiempo y  $g(r, t)$  es el término fuente de generación de calor.

En el caso de métodos estacionarios y si no existe generación de calor, se reduce a la ecuación de Poisson:

$$\nabla^2 T(r, t) \equiv 0 \quad (3)$$

Ecuaciones que son fundamentales para la medición de la conductividad térmica ya sea por técnicas transitorias o de estado permanente.

En el laboratorio de Propiedades Termofísicas del Centro Nacional de Metrología (CENAM) se han desarrollado cuatro sistemas de medición de conductividad térmica que permiten medir distintos tipos de materiales en diferentes condiciones. Tres equipos son para medir materiales sólidos y un equipo para fluidos. Los equipos para sólidos emplean un método de estado permanente y el equipo de fluidos un método en estado transitorio.

**2.1. Patrón Nacional de Conductividad Térmica CNM-PNE-16**

El CENAM desarrolló y mantiene el Patrón Nacional de Conductividad Térmica (ver figura 1) para materiales aislantes el cual se basa sobre un método primario de medición de conductividad térmica en estado permanente, que esta instrumentado en un aparato de placa caliente con guarda (APCG).

El APCG consta de dos placas frías y una placa caliente, esta última formada por secciones concéntricas, una para la medición del flujo de calor y la otra de guarda. Las placas frías se construyen con serpentines para que fluya el líquido refrigerante, que proviene de un baño termostático que permite mantener a una temperatura controlada dichas placas.



**Fig. 1. Patrón Nacional de Conductividad Térmica.**

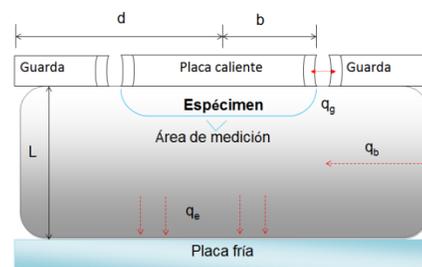
En el espacio en la placa caliente y las frías se coloca la muestra de material bajo medición. La conductividad térmica ( $\lambda$ ) se determina de los valores de diferencia de temperatura entre las placas ( $\Delta T$ ), el espesor del material ( $L$ ) y el flujo de calor efectivo en la dirección axial ( $q_e$ ), todo en estado permanente:

$$\lambda = \frac{q_e L}{A \cdot \Delta T} \quad (4)$$

Con este aparato se pueden realizar mediciones de materiales con valor de conductividad térmica entre  $0.03 \text{ W K}^{-1}\text{m}^{-1}$  y  $0.17 \text{ W K}^{-1}\text{m}^{-1}$ , con espesores menores a 47 mm, en un intervalo de temperatura de  $-5 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  con una incertidumbre relativa de  $\pm 2\%$  con un factor de cobertura  $k = 2$ . [2]

En el caso ideal, el flujo de calor es en una dimensión a través de la muestra, desde la placa caliente a través de la placa fría en la dirección axial.

En la figura 2 se muestra los flujos de calor conductivos que están presentes en un APCG;  $q_e$ , es el flujo de calor efectivo,  $q_g$  es el flujo de calor entre la placa caliente y la guarda y  $q_b$  es el calor que transfiere al exterior por el borde de la muestra. Las dimensiones son  $L$  el espesor de la muestra,  $b$  el radio del área de medición y  $d$  el radio de la guarda.



**Fig. 2. Flujos de calor conductivos presentes en un**

*APCG.*

Se realizaron varios estudios y caracterización del APCG, entre los cuales están:

- El estudio del efecto de borde  $q_b$ , para obtener criterios de diseño y parámetros para evaluar el error teórico de un APCG [3].
- Un estudio de la distribución de temperatura en el plato caliente y la guarda teórico y experimental [4].
- Un estudio de la transferencia de calor anular  $q_g$ , que muestra que la conducción de calor axial es el principal proceso de transporte [5].
- Estudios del efecto del material que se coloca en la guarda del APCG [6].

El Patrón Nacional es el origen de la trazabilidad de las mediciones de Conductividad Térmica de materiales aislantes.

**2.2. Patrón de medición de conductividad térmica para materiales de construcción**

Como complemento al patrón nacional de conductividad térmica se diseñó y construyó el patrón de medición de conductividad térmica para materiales de construcción (ver figura 3) que funciona bajo el mismo principio que el Patrón Nacional de Conductividad Térmica. Los criterios de diseño son los mismos que se utilizaron para el desarrollo del APCG. Una ventaja que proporciona éste sistema de medición es su capacidad de medición para espesores desde 50 mm hasta 200 mm. Éste consta de 3 placas circulares de aluminio 6061 seleccionado por su bajo peso y alta conductividad térmica de 609 mm de diámetro. Unidas por pernos de nylacero seleccionado por su alta resistencia y baja conductividad térmica, los cuales están empotrados a soportes de acero inoxidable los cuales se desplazan de forma vertical lineal por medio de cuatro barras roscadas, movidas por un sistema de poleas y un motor eléctrico con una relación de engranes para transmitir el par necesario a las barras roscadas. El motor a su vez se controla por un variador de frecuencia para seleccionar una velocidad lineal de desplazamiento vertical en las placas conveniente. Toda la instrumentación se controla mediante LabView desde una PC.

Este patrón permite medir materiales con valor de conductividad térmica entre  $0.2 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$  y  $1.0 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$ , con espesores desde 50 mm hasta 200 mm, en un intervalo de temperatura de  $-5 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  con

una incertidumbre relativa de  $\pm 4 \%$  con un factor de cobertura  $k = 2$ .

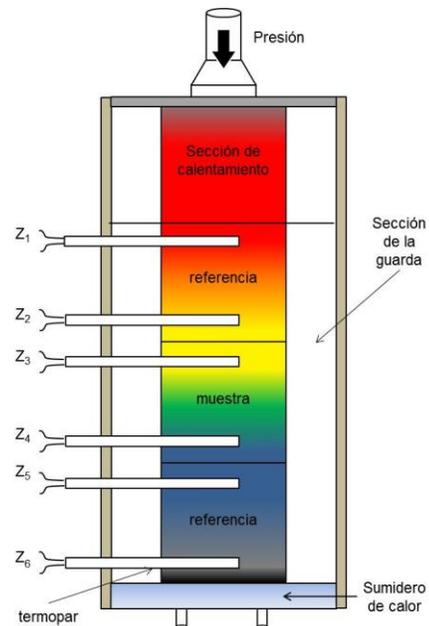
Este patrón de medida da trazabilidad a las mediciones de conductividad térmica de materiales de construcción.



**Fig. 3.** APCG para materiales de construcción.

**2.3. Patrón de medida para materiales sólidos conductores**

Para determinar la conductividad térmica de sólidos conductores se utiliza la técnica de flujo de calor longitudinal en estado permanente [7]. El patrón opera con un método que se conoce como de barras cortadas [8], el cual consiste en determinar la conductividad térmica de un material mediante el uso de un material de referencia al establecer un estado permanente de flujo de calor en el sistema.



**Fig. 4.** Esquema del método de barras cortadas

El patrón está formado por dos barras de un material de referencia con conductividad térmica conocida y la barra del material de interés a medir. En un extremo de la barra compuesta se coloca una fuente de calor y en el extremo opuesto se tiene un sumidero de calor, como se muestra en la figura 4.

Para determinar la conductividad térmica se considera el problema de transferencia energía térmica por conducción en estado permanente [9], el análisis inicia a partir de la ecuación general de conducción. Si se considera que sólo existe flujo unidimensional se obtiene la ecuación de Fourier:

$$q = -\lambda A \frac{dT}{dZ} \quad (5)$$

Dado que el área trasversal de los materiales es la misma y las barras de referencia son del mismo material, el flujo de calor radial a través de la barra compuesta se puede ignorar y por lo tanto sólo se presentan flujos de calor axial (unidimensional), se obtiene:

$$\lambda_M = \frac{Z_4 - Z_3}{T_4 - T_3} \left[ \frac{\lambda_{R1}}{2} \left( \frac{T_2 - T_1}{Z_2 - Z_1} \right) + \frac{\lambda_{R3}}{2} \left( \frac{T_6 - T_5}{Z_6 - Z_5} \right) \right] \quad (6)$$

donde  $Z_i - Z_{i-1}$ , es la distancia entre los termopares en cada una de las barras,  $T_i - T_{i-1}$  es la diferencia de temperaturas en cada barra con  $i=2,4,6$  y  $\lambda_R$  es la conductividad térmica de cada barra de referencia.

Además, si las distancias entre los termopares de cada barra son iguales y el material de referencia es el mismo, se obtiene:

$$\lambda_M = \frac{\lambda_R}{2} \left( \frac{\Delta T_1 + \Delta T_3}{\Delta T_2} \right) \quad (7)$$

donde  $\lambda_M$  es la conductividad del material bajo medición,  $\lambda_R$  es la conductividad del material de referencia,  $\Delta T_1$  y  $\Delta T_3$  son las diferencias de temperatura en cada una de las barras de referencia y  $\Delta T_2$  es la diferencia de temperatura en la barra bajo estudio.

El intervalo de medida es de  $20 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  a  $440 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , en muestras cilíndricas de 19.1 mm de diámetro y longitudes de 2 cm hasta 15 cm. De 30 °C a 500 °C en temperatura, con una incertidumbre del 5 % del valor medido como incertidumbre expandida con un nivel de confianza de 95 % aproximadamente. El patrón de medida de

conductividad térmica de sólidos conductores da trazabilidad a las mediciones de esta magnitud, que se realizan en el país.

### 3. Patrón de medida de conductividad térmica de fluidos simples.

El método transitorio del hilo caliente es un método absoluto para la medición de la conductividad térmica de gases, líquidos, nano-fluidos y sólidos. Los dos factores que hacen único este método son su gran variedad de aplicaciones y su baja incertidumbre. El método puede alcanzar incertidumbres menores de 2 % en gases, líquidos y sólidos [9].

Este método se basa sobre la observación el incremento de temperatura de un alambre delgado de platino inmerso en el fluido bajo prueba, cuando a ese se le hace circular una corriente eléctrica, figura 5.

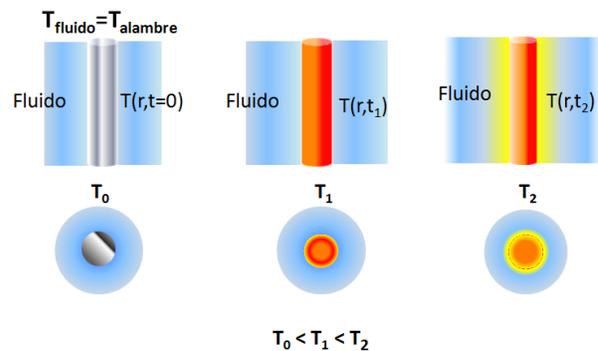
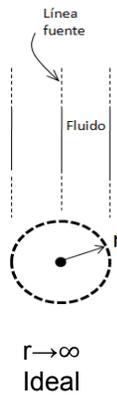


Fig. 5. Esquema del incremento de temperatura en el alambre.

#### 3.1. Modelo físico

La teoría del método transitorio del hilo caliente se deduce de la figura 6. Una línea fuente de calor, de longitud infinita, en posición vertical, con capacidad calorífica cero y conductividad térmica infinita se sumerge en un fluido denso isotrópico de tamaño infinito que tiene propiedades independientes de la temperatura y se encuentra en equilibrio térmico con el fluido en  $t=0$ . Si la transferencia de energía de la línea fuente a través de fluido es sólo por el modo de conducción, se resuelve la ecuación de energía(2) y se obtiene la ecuación de trabajo de la técnica [10]



**Fig. 6.** Arreglo experimental ideal.

Para conocer el incremento de temperatura de la línea fuente para tiempos mayores que cero,  $t > 0$ , se resuelve entonces la ec. 2, cuya solución es [9]:

$$\Delta T(r_a, t) = \frac{q}{4\pi\lambda} \ln \frac{4\alpha t}{r_a^2 C} \quad (8)$$

Así, si se mide el incremento de temperatura del alambre,  $\Delta T_a$ , y se grafica contra el logaritmo natural del tiempo,  $\ln t$ , la conductividad térmica se determina entonces como [12]:

$$\lambda = \frac{q}{4\pi m} = \frac{q}{4\pi} \frac{d(\ln t)}{d(\Delta T_a)} \quad (9)$$

Donde  $q$  es el calor por unidad de longitud del alambre en  $W\ m^{-1}$ ,  $m$  es la pendiente de la línea recta, la cual equivale a  $d(\ln t)/d(\Delta T_a)$  en  $K^{-1}$ .

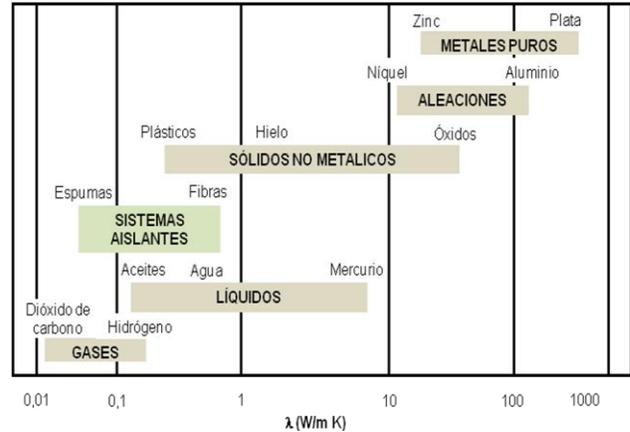
El alcance de medición del patrón en conductividad térmica es de  $0.2\ W\ m^{-1}\ K^{-1}$  a  $0.6\ W\ m^{-1}\ K^{-1}$ , opera a condiciones ambientales y tiene una incertidumbre relativa de 6 % del valor determinado con  $k=2$ .

#### 4. DISCUSIÓN

La medición de la conductividad térmica es muy importante para mejorar la eficiencia energética de los sistemas actuales donde ocurran transferencia de energía térmica, dado el universo de materiales y substancia que se emplean en dichos sistemas, es necesario utilizar distintas técnicas de medición y en amplios intervalos de temperatura para ofrecer estos valores a los diseñadores, desarrolladores, fabricantes, investigadores y usuarios de estos equipos.

Con los desarrollos presentados, el CENAM ayuda a diversos sectores de la sociedad a cubrir una pequeña parte de universo de mediciones que son necesarias para esos sectores.

El universo de necesidades de medición lo podemos ejemplificar en la siguiente figura:



**Fig 7.** Escala de conductividad térmica para diversos materiales a temperatura y presión normales

En la figura 7 se puede apreciar que esta escala está cubierta de forma parcial por los sistemas desarrollados hasta la fecha en los laboratorios de propiedades termofísicas del CENAM. La región que no se encuentra cubierta por los patrones desarrollados y mantenidos por el CENAM es la región de sólidos no metálicos, es decir en el intervalo de conductividad térmica de  $1\ a\ 10\ W\ m^{-1}\ K^{-1}$

Aún nos falta un largo camino por recorrer como que todos nuestros patrones de medida sean primarios, que nuestros patrones permitan medir a altas temperaturas, en el caso de fluidos también a altas presiones. Así, como diseñar patrones de medición para fluidos complejos, metales líquidos y nuevos materiales y nano materiales.

#### 5. CONCLUSIONES

Se describen los patrones de medida desarrollados y mantenidos en el CENAM para la medición de la conductividad térmica en materiales sólidos aislantes, sólidos pobres conductores, sólidos conductores y fluidos, indicando claramente los alcances de medición de cada uno de ellos.

Una tarea a realizar es extender los alcances de los patrones de medida a altas temperatura y altas presiones y a bajas temperaturas.

Se mencionan los patrones de medida ha desarrollar en el futuro inmediato, como son la medición de conductividad térmica de materiales aislantes a altas temperaturas (aislantes industriales), el sistema primario para sólidos conductores, el sistema para fluidos complejos, así como investigar y desarrollar otras técnicas para metales-líquidos, nano fluidos, nano partículas y en general para nuevos materiales.

### AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a los revisores por sus comentarios y sugerencias que realizaron a este artículo.

### Contribuciones de los autores

LLC Criterios de diseño, análisis de resultados y revisión de cada una de las técnicas, SGD desarrollo y mantenimiento de los APCG y técnica transitoria, análisis de resultados y redacción, OGR desarrollo y mantenimiento de patrón de sólidos conductores, redacción, EGD realización de planos, fabricación de piezas, discusión de operación de los patrones y redacción.

### REFERENCIAS

- [1] Frank P. Incropera, David P. DeWit. "Fundamentals of Heat and Mass Transfer". Fourth edition. John Wiley & Sons. 1996.
- [2] Declaración del Patrón Nacional de Conductividad Térmica de materiales sólidos aislantes, Diario Oficial de la Federación del 2 de febrero del 2007.
- [3] L. Lira-Cortes, E. Méndez-Lango, "Estudios de Transferencia de calor en un APCG", Simposio de Metrología 2006.
- [4] L. Lira-Cortes, J. Xamán, E. Méndez, "Estudio de la distribución de temperaturas en las placas de un APCG". ENME-2007.
- [5] L. Lira-Cortes, E. Méndez-Lango, "Medición de la Conductividad Térmica de Materiales Aislantes en CENAM", ENME-2007.
- [6] L. Lira-Cortes, E. Méndez-Lángo, "Efecto en el valor medido de conductividad térmica de un material por el material utilizado en la guarda en un APCG". Simposio de Metrología 2006.
- [7] ASTM C 177 "Standard Method for Steady-state heat flux measurement and thermal transmission properties by means of the guarded-hot-plate apparatus.
- [8] ASTM E1225-99 "Standard Test Method for thermal conductivity of solids by the guarded comparative longitudinal heat flow technique".
- [9] N. Ozisik, Heat Conduction, John Wiley and Sons, 1980.
- [10] Marc J. Assael, Konstantinos D. Antoniadis, William A. Wakeham "Historical evolution of the transient hot-wire technique", Int J Thermophys (2010) 31:1051-1072.
- [11] C. A. Nieto de Castro, "Absolute measurements of viscosity and thermal conductivity of fluids", JSME International Journal, Series II, Vol. 31, No. 3, 1988.
- [12] H. S. Carslaw y J. C. Jaeger, "Conduction of heat in solids", 2<sup>nd</sup>. Ed., Oxford University Press, 1959.

## CARACTERIZACIÓN DE UN BAÑO TERMOSTÁTICO

L. Lira-Cortés, R. Tinoco-Quintero, O. González-Rodríguez, S. García-Duarte  
 Centro Nacional de Metrología, km 4.5 Carretera a Los Cués, El Marqués Qro. C.P. 76246  
 llira@cenam.mx

**Resumen:** Se describe el proceso experimental para obtener los perfiles de temperatura de un baño refrigerante termostático comercial.

Se muestran sus características de estabilidad, reproducibilidad y gradientes térmicos, para conocerlos y mejorar sus características.

Este baño es un auxiliar en la construcción del calorímetro para medir el poder calorífico del gas natural, por lo que es importante tener su caracterización y en su caso mejorar su desempeño.

**Key Words:** Baño termostático, gradientes térmicos, caracterización de un baño.

### 1. INTRODUCCIÓN

En los laboratorios de Propiedades Termofísicas del Centro Nacional de Metrología (CENAM), está en desarrollo un sistema para medir el poder calorífico del gas natural mediante un calorímetro. Un auxiliar importante en el diseño y construcción de un calorímetro para la medición del poder calorífico del gas natural, es el baño termostático donde se colocará la cámara de combustión para transferir la energía al líquido que se encuentra en el baño. Por esta razón es necesario tener muy bien caracterizado el baño que se empleará y en su caso mejorar su desempeño para alcanzar las características necesarias en el calorímetro. El método consiste en registrar valores de temperatura en el centro del baño con un termómetro de referencia fijo y monitorear vertical y horizontalmente el área de trabajo con un conjunto de termopares en una determinada configuración. Se observan las diferencias de temperatura entre los termómetros en cada posición donde se colocan y se determinan las características que presenta el baño, como estabilidad, repetibilidad y los gradientes de temperatura que el baño aporta.

### 2. Equipos

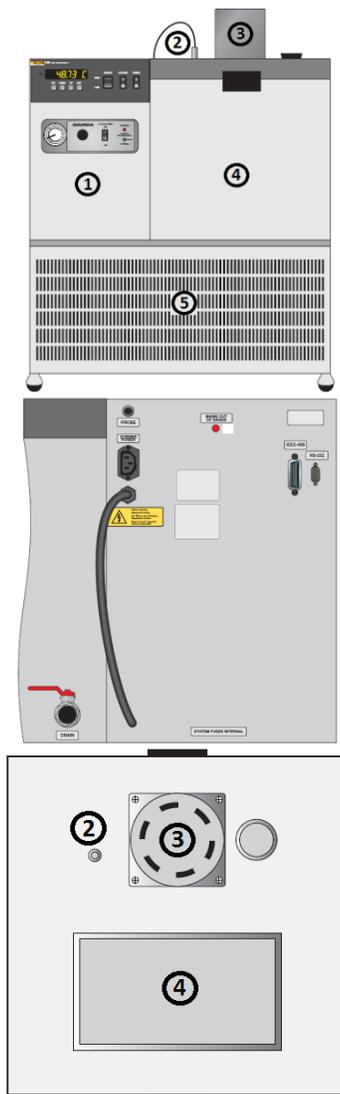
El baño que se utilizó en la caracterización es un baño refrigerante Termostático comercial marca Hart Scientific modelo 7061, similar al que se ocupará para medir la transferencia de energía de la cámara de combustión y según sus especificaciones, tiene las características que se muestran en la tabla 1.

**Tabla 1.** Especificaciones según el fabricante para el modelo 7061.

Rango de operación	-60°C a 110°C
Precisión	±1.0°C
Estabilidad	±0.002°C a 0°C (metanol) ±0.0015°C a 25° (agua)
Uniformidad	±0.005°C a 0°C (metanol) ±0.003°C a 25°C (agua)
Potencia del calentador	500 y 1000 Watt
Área del Tanque	36 cm largo x 25 cm ancho x 30 cm profundidad
Capacidad del Taque	44.9 litros

En el baño se pueden utilizar líquidos como: agua, etilenglicol, metanol, y aceite mineral.

En la figura 1 se muestra una imagen del baño termostático y sus principales componentes.



**Fig. 1.** Diagrama del Baño Hart Scientific 7061 (vista frontal, trasera y superior). 1) Control, 2) Termómetro de control, 3) Motor del agitador, 4) Tanque, 5) Sistema de calentamiento y enfriamiento.

### 2.1. Termómetro de referencia

Para tomar la temperatura de referencia al centro del baño se utilizan los siguientes instrumentos:

Lector de precisión marca Automatic Systems Lab., modelo F250 con certificado de calibración CNM-CC-420-084/2012.

Termómetro de Resistencia de Platino marca Automatic Systems Lab. (RTD), modelo T100-450 con certificado de calibración CNM-CC-420-084/2012.

### 2.2 Termopares

Las temperaturas del baño (excepto la de referencia) se miden con termopares encapsulados en tubos capilares de vidrio. Son del tipo T, calibre 24.

### 2.3 Selector de Canales

Para seleccionar el termopar a medir se utilizan 2 selectores de canales Selector Switch Low Thermal marca Guidline, modelo 9145A10.

### 2.4 Multímetro

El instrumento para medir la fuerza electromotriz es un multímetro de 8 ½ dígitos marca Agilent, modelo 34584 con certificado de calibración CNM-CC-410-345/2013.

## 3. Desarrollo

### 3.1 Construcción de termopares

Los termopares tipo T se seleccionaron debido al intervalo de medición que cubren y a su tamaño, ya que no son tan grandes como para afectar, de manera significativa, la estabilidad y el flujo de calor dentro del baño.

Los termopares usados, fueron fabricados en el laboratorio de Propiedades Termofísicas donde se desarrolla el proyecto y la calidad de soldadura fue evaluada con microscopio teniendo como criterio una unión homogénea representada por la formación de una esfera al unir los dos metales que conforman el termopar.

### 3.2. Diseño del experimento

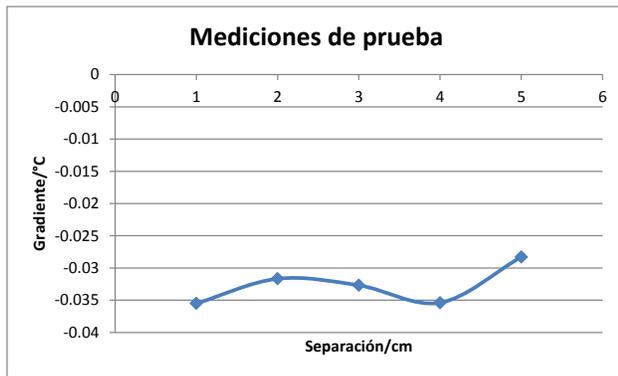
Para iniciar la caracterización, se debe comparar un punto de referencia contra los demás puntos del espacio de trabajo. Para el punto de referencia se elige el centro del espacio de trabajo debido a que es el lugar donde se colocará la celda del calorímetro. La posición y cantidad de los demás puntos se determinó realizando mediciones a partir del centro del espacio de trabajo a una profundidad de 15 cm como indica la figura 2. La prueba se realizó midiendo la temperatura con los termopares a diferentes distancias y los resultados se muestran en la gráfica 2.



**Fig. 2.** Diagrama de pruebas de medición. Mediciones realizadas hasta 15 cm de separación.

De acuerdo a la figura 2 se midió a una distancia de 1 cm hasta 15 cm con respecto a la referencia (RTD).

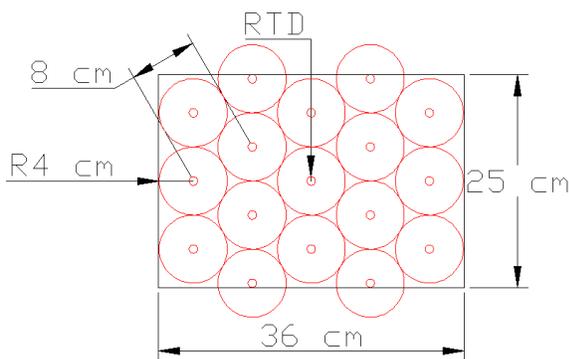
La siguiente gráfica representa los resultados de las pruebas:



**Gráfica 1.** Gradientes en los primeros 5 cm.

En una distancia alrededor de 4 cm con respecto al RTD, el gradiente es casi constante por lo que se determinó el uso de 16 termopares para cubrir el área de trabajo.

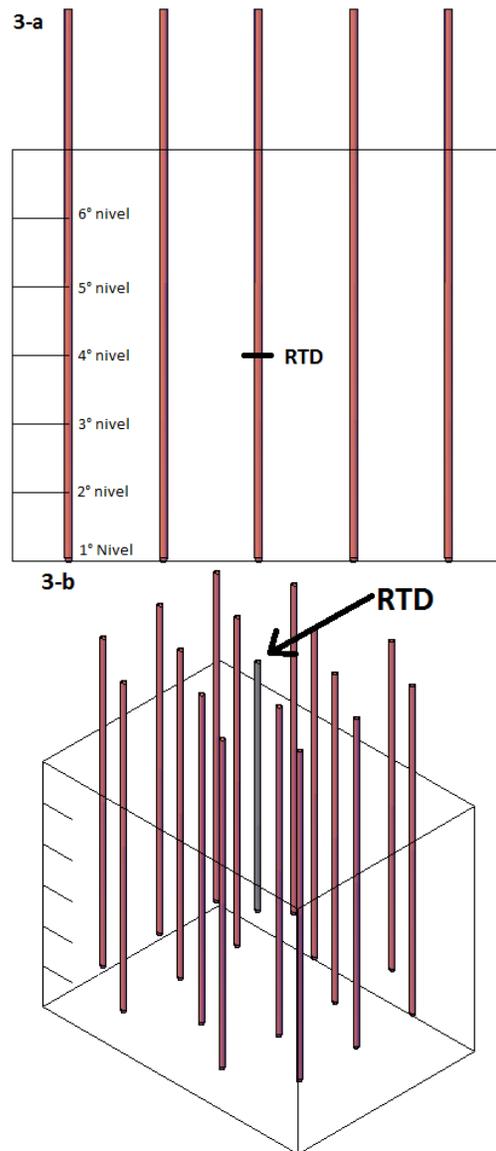
La distribución final de los 16 Termopares junto con el termómetro (RTD) de referencia se muestra en la figura 3.



**Fig. 3.** Distribución de Termopares.

En la imagen, 36 y 25 representan las dimensiones del área de trabajo dentro de la tina del baño (36 cm x 25 cm), R4 representa el radio (4 cm) donde se supuso que no cambia la temperatura de acuerdo a las mediciones de la prueba.

Una vez realizada la distribución de termopares en la superficie, se determina los niveles de medición considerando que la profundidad del tanque es de 30 cm, se consideran 6 niveles con 5 cm de separación comenzando desde el fondo del baño como lo muestra las figuras 3-a y 3-b.



**Fig. 3-a y 3-b.** Distribución de termopares y RTD dentro de la tina del baño considerando la profundidad de 30 cm.

### 3.3. Experimento

Los termopares necesitan de un punto de hielo como referencia, por lo cual, cada selector switch tiene un termopar fijo que está en dicho punto. Los 16 termopares se conectan a los selectores de modo que, para un selector; 9 termopares son para la caracterización del baño y el 10 es el punto de hielo, y para el segundo selector 7 termopares son para la caracterización y el termopar 8 sirve de referencia en el punto de hielo.

El líquido utilizado en el baño es agua. Cuando el baño permanece estable a una temperatura de 25 °C medida con el RTD en su posición, al centro del área de trabajo a una profundidad media, se colocan los termopares encapsulados en el primer nivel al fondo del baño, se espera a que alcancen la estabilidad térmica con el medio. Una vez estables, se mide cada termopar con el selector de canales y el multímetro. Las mediciones se realizan cada 10 minutos hasta tener 10 datos de cada termopar, entonces se vuelven a repetir las mediciones, una segunda vez en la misma profundidad. Después se cambian al segundo nivel y se vuelven a repetir los dos conjuntos de mediciones, y así sucesivamente hasta haber registrado los datos de cada nivel, siempre manteniendo el RTD en su posición de referencia (indicado en las figuras 3-a y 4).

En la figura 4 se muestra la disposición de los termopares en un nivel y a qué selector están conectados.

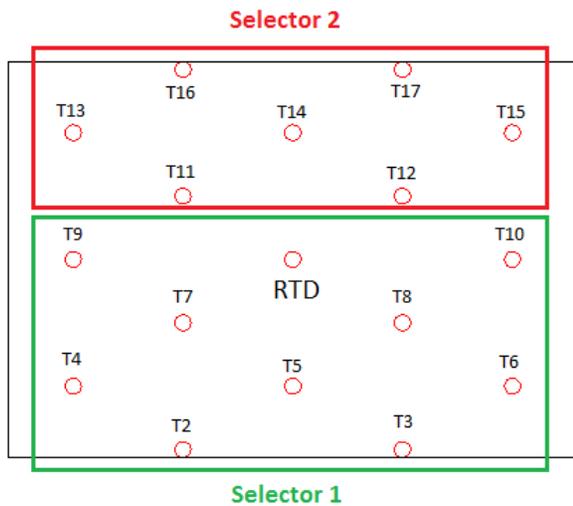


Fig. 4. Imagen de la posición de los termopares.

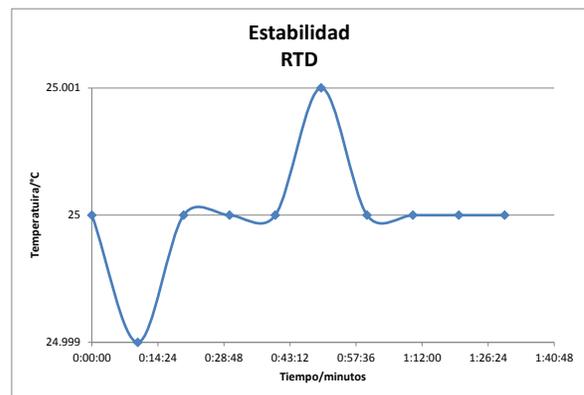
Se muestra que los termopares T2 al T10 están en el selector número 1 y los termopares del T11 al T17 están colocados en el selector 2.

### 4. RESULTADOS

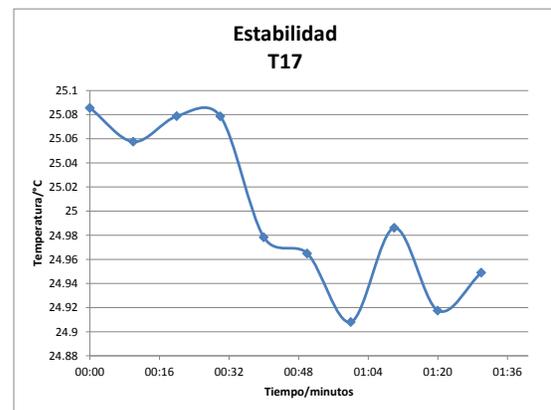
Dado que para los fines del calorímetro las mediciones se realizan en aproximadamente en 100 minutos, nuestras mediciones se realizaron en ese intervalo de tiempo.

#### 4.1 Estabilidad

La estabilidad del baño en el punto de referencia se muestra en la gráfica 2, para el peor de todos los casos que se tienen registrados, se mide con el termómetro de resistencia de platino.



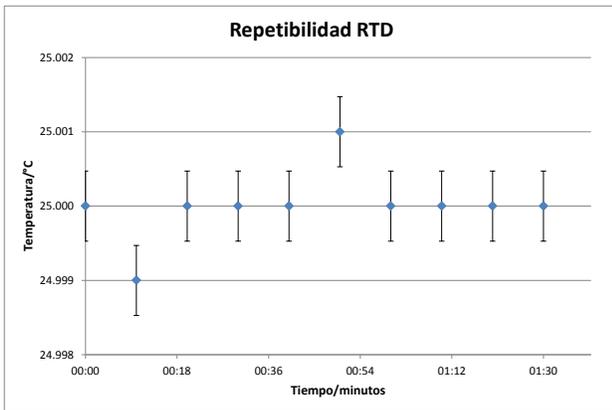
Gráfica 2. Estabilidad del baño en el punto de referencia.



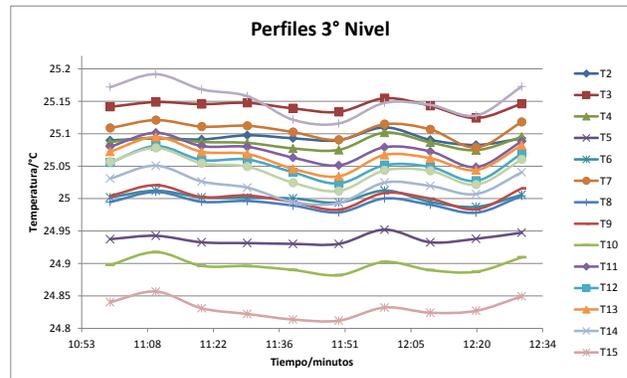
Gráfica 3. Estabilidad del termopar 17.

#### 4.2 Repetibilidad

En la gráfica 4 se presentan los resultados de la repetibilidad bajo condiciones del laboratorio para el punto de referencia con la incertidumbre estimada.

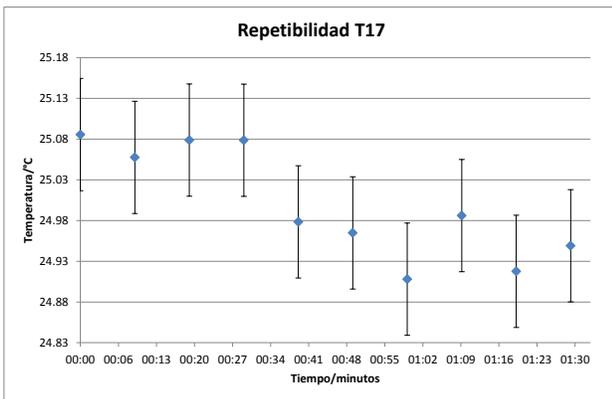


**Grafica 4.** Repetibilidad en el punto de referencia.

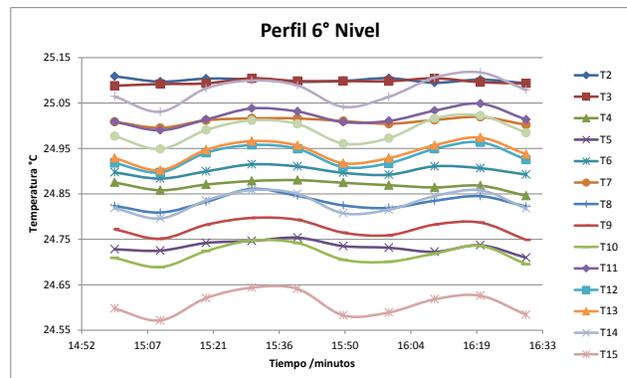


**Grafica 7.** Perfil de temperatura para los 16 termopares en el nivel 3.

En la gráfica 5 se presenta la repetibilidad del termopar 17.



**Gráfica 5.** Repetibilidad del termopar 17.



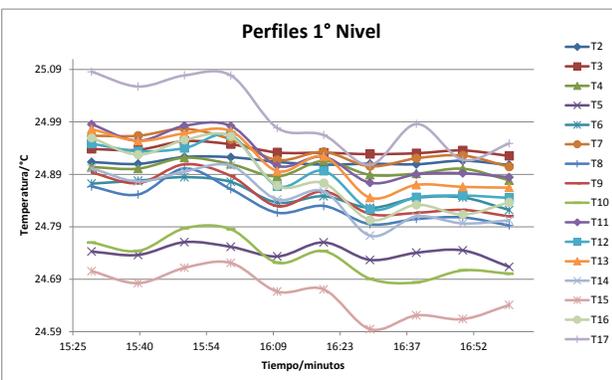
**Grafica 8.** Perfiles de temperatura para los 16 termopares en el nivel 6.

**4.3 Perfiles de temperatura**

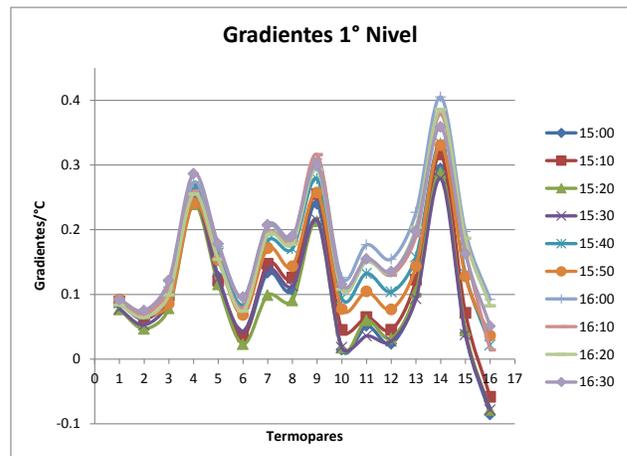
En las gráficas de 6 a 8 se muestran tres perfiles de temperatura en el baño a distintos niveles.

**4.4 Gradientes de temperatura**

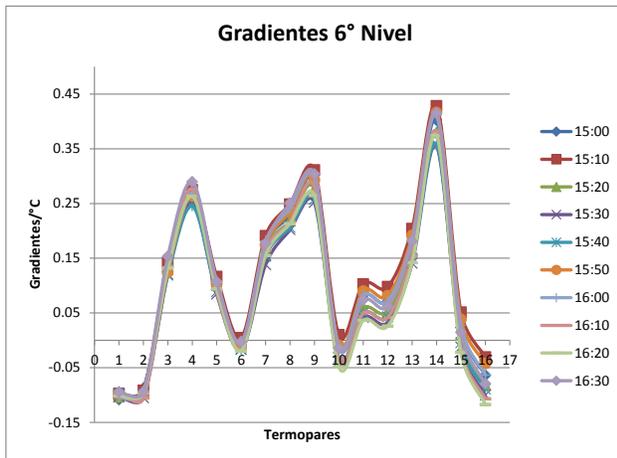
En las siguientes graficas se muestran los gradientes horizontales y verticales en las distintas posiciones:



**Grafica 6.** Perfiles de temperatura para los 16 termopares en el nivel 1.

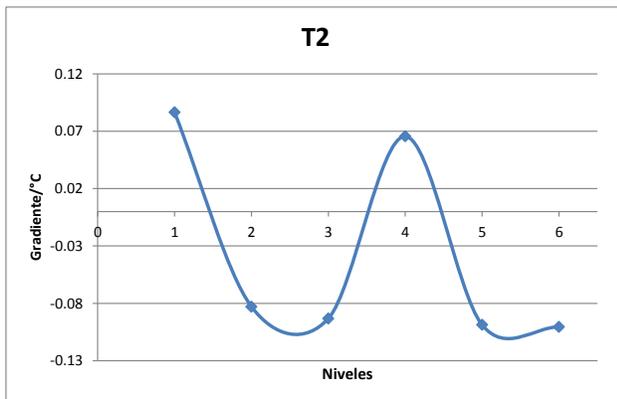


**Grafica 9.** Gradientes horizontales del nivel 1.

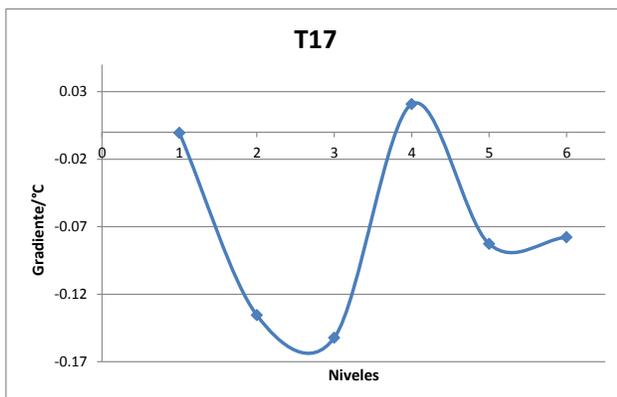


**Grafica 10.** Gradientes horizontales del nivel 6.

En las siguientes graficas se muestran los gradientes verticales de dos termopares



**Grafica 11.** Gradientes verticales del termopar 2, en los diferentes niveles.



**Grafica 12.** Gradientes verticales del termopar 17, en los diferentes niveles.

En las gráficas se concluye que los gradientes horizontales son muy grandes, el máximo gradiente registrado es de 0.66 °C presentado en el segundo

nivel y el mínimo es de 0.4 °C que se presenta en los niveles 3 y 4 que representan el centro del baño. Se tiene que trabajar en reducir estos gradientes para mejorar la uniformidad térmica del área de trabajo, esta es una condición necesaria para la celda de combustión.

Aunque los gradientes verticales son mucho menores (aproximadamente 0.2 °C) también es necesario reducirlos.

### 5. CONCLUSIONES

Se caracterizó el baño termostático comercial para conocer su desempeño; evaluando sus perfiles de temperatura, estabilidad, repetibilidad y gradiente térmico, se observa que no cumple con las especificaciones del fabricante. Para su empleo con el calorímetro es necesario definir una zona donde se colocará la cámara de combustión, caracterizarla y disminuir los gradientes en ella, es decir, la variación de la temperatura en el baño termostático durante las mediciones del poder calorífico debe ser  $\leq 0.01$  m°C.

Este ejercicio cumple con el propósito de mostrar que es necesario diseñar un baño para fines específicos del calorímetro o realizar algunas mejoras al dispositivo comercial para que se pueda emplear con el calorímetro.

### Contribución de los autores

LLC Planteamiento, análisis de resultados, revisión, RTQ mediciones y redacción OGR Fabricación y calibración de termopares, uso de equipo, SGD uso de equipo, aportación de ideas, análisis de resultados.

### REFERENCIAS

- [1] Frank P. Incropera, David P. DeWitt. "Fundamentals of Heat and Mass Transfer". Fourth edition. John Wiley & Sons. 1996.
- [2] Guía Técnica de Trazabilidad Metroológica e Incertidumbre de Medida en Caracterización Térmica de Baños y Hornos de Temperatura Controlada, CENAM-EMA, Noviembre 2012
- [3] Publicación Técnica CNM-MET-PT-007, "Termopares", CENAM, 1997.

## QUANTUM KEY DISTRIBUTION WITH APPLICATIONS

Luis A. Lizama-Pérez, J. Mauricio López and E. De Carlos-López  
Time and Frequency Division, Centro Nacional de Metrología, Carr. a los Cués Km. 4.5,  
Municipio El Marqués, Querétaro C.P.76246, México  
Tel.: +001-52-(442) 211-0543  
E-mail: llizama@cenam.mx

**Abstract:** The Centro Nacional de Metrología, CENAM, generates and distributes the official time for Mexico. Among its most demanded services stands the synchronization by internet. Some of those applications, like electronic signature, rely on the fact that the time stamps distributed by CENAM have not been modified by a hacker. There are commercial equipment time servers that distribute time stamps through internet by using mathematical encryption like RSA or similar. However this "classical" encryption is not complete secure against sophisticated hacking attacks. In order to develop advanced techniques for time stamping distribution by internet, CENAM has developed a new Quantum Key Distribution (QKD) algorithm that resist the most advanced hacking attacks as the Photon Number Splitting (PNS) attack and the Intercept-Resend with Faked States (IRFS) attack.

### 1. INTRODUCTION

This work has been motivated by an effort from the Centro Nacional de Metrología, CENAM, to develop new secure cryptographic methods to protect its time stamp dissemination service over the Internet for critical application. The time stamps distributed at CENAM are linked to the Coordinated Universal Time UTC(CNM). Nowadays, methods used to protect such data are supported on mathematical cryptographic algorithms which provided useful security services for data, at least for the time being. In the process to produce and distribute time stamps, the UTC(CNM) time scale, which is defined by a 1 pps (pulse per second) signal produced in terms of the atomic clocks ensemble of CENAM [1], is first converted to an electronic digital signal that is then released, as a synchronization signal, over the Internet by time servers. The time stamps delivered by CENAM play a main role in the security of the Information Technologies (IT) used to validate digital transactions. Particularly, the electronic trading process requires that such time stamps must be used to validate the electronic transactions performed over the Internet by the Network Time Protocol (NTP). This process has been binded to the national tax collector organization called Servicio de Administración Tributaria (SAT) in Mexico. Most of the main techniques used today related with the electronic authentication services, as the Rivest-Shamir-Adleman (RSA) method, are supported on mathematical problems as the integer factorization, whose highly computational complexity has not yet proved. However, it is unknown if the integer factorization problem could be solved by deterministic algorithms as it was demonstrated for the primality problem although it was considered to

be unsolvable deterministically. Due to the strategic role of the CENAM's time stamps on a number of critical applications, we are also interested in securely distribute the UTC(CNM) by means of a photonic signal over dedicated fiber connections. Quantum Cryptography has emerged as a branch of the Quantum Information field and it has been developed to gain a maturity technological level. As it was stated by Charles Bennett and Gilles Brassard in [2], the security of Quantum Cryptography is not supported on high complex computational problems but instead in a physical principle from the Quantum Physics known as the Heisenberg uncertainty principle. The Heisenberg principle establishes that, even with the most advanced measuring system, non-commuting observables cannot be simultaneously measured with arbitrary low uncertainties. This peculiar property of the Quantum Physics can be used to detect the presence of an eavesdropper who increases the noise level of the communication channel when she intercepts the quantum states. At least theoretically, Quantum Cryptography has been demonstrated to be secure when single photonic sources are used. However, in recent years it has been shown several attacks that exploit technological vulnerabilities to break the security of Quantum Key Distribution (QKD) systems. In such attacks the eavesdropper exploits imperfections of the QKD experimental realization, as the detector system, so that the original quantum states are faked by the eavesdropper and the receiver detects the light pulses generated by Eve who remain hidden in the channel. So far, the most successful attack to QKD is the Intercept-Resend with Faked States (IRFS) attack that uses bright pulses to blind the photonic detectors. We also discuss the security of the ack-QKD protocol in

presence of the PNS attack, perhaps the most difficult attack in QKD systems which are implemented with attenuated coherent states. In practice, the security of a QKD system relies not only on quantum mechanical principles, but it also significantly relies on the physical implementation of the protocol. Nowadays, technological detector loopholes of QKD systems have been demonstrated, and some successful attacks that exploit vulnerabilities of the Avalanche Photo Diodes (APD) have been performed. The ideal quantum scenario has been continuously reduced, thus requiring QKD protocols to be general device-independent. In Ref. [3], we introduced a novel QKD protocol that uses weak coherent states and active basis measurement, capable of detecting such eavesdropping activity independently of the optical hardware implementation details. The ack-QKD protocol is a generalization of the well-known BB84. The main difference between them is that the ack-QKD protocol uses parallel and non-orthogonal states instead of non-orthogonal states as BB84. A single Quantum-flow based protocol defines a unique photonic gain because each bit is obtained from a unique non-orthogonal state. Frequently, the security of weak coherent BB84 implementations is supported on the capability to detect deviations in the photonic gain in presence of the eavesdropper. By contrast, in a double Quantum-flow based protocol the quantum states prepared by Alice are parallel and non-orthogonal and a secret bit can be derived from a single state (parallel or non-orthogonal) as usual, but also from the combination of two quantum states: parallel or non-orthogonal. Alice transmits two consecutive quantum states to Bob each time to distill one secret bit. As a result, Bob obtains a distribution of single detection events (one detector click) and double detection events (two consecutive detector clicks). Thus, in a double Quantum-flow based protocol two photonic gains are produced: the photonic gain of single detection events and the photonic gain of the double detection events.

## 2. QUANTUM FLOWS

A Quantum flow based protocol is a generalization of the BB84. In Q protocols, Alice prepares and sends consecutively  $m$  quantum states to Bob who measures them using the same basis measurement. The  $m$  qubits are series of *parallel* or *non-orthogonal* states and they form a structure that we call ' $m$ -qubit' where  $m > 1$ . If  $m = 1$ , the quantum states are the usual *non-orthogonal* states of the

BB84:  $\{\mathbf{Z0}, \mathbf{Z1}, \mathbf{X0}, \mathbf{X1}\}$ . The *parallel* states sent by Alice conform the *parallel* Quantum flow while the *non-orthogonal* states constitute the *non-orthogonal* Quantum flow. The *parallel* and *non-orthogonal* Quantum flows are randomly interleaved by Alice. Due to the inherent losses of any QKD system (on the channel and the detectors),  $m$  quantum photonic gains are produced in the detector system for  $i$ -detection events at Bob's side, where  $i = 1, \dots, m$ . The main security advantage of this approach is that *parallel* and *non-orthogonal* states cannot be discriminated under the usual quantum basis measurement, thus the eavesdropper cannot take control of the  $n$  photonic gains simultaneously. We will use the notation  $mQ$  to denote the  $m$  basis measurements of a Quantum-flow protocol, so if  $m = 2$  the basis measurements are  $\mathbf{X}$  and  $\mathbf{Z}$ . In the three-Quantum flow protocol (3Q)  $m = 3$  and the measurement bases are  $\mathbf{X}$ ,  $\mathbf{Y}$  and  $\mathbf{Z}$ .

We call ack-QKD to the 2Q protocol [8] which is the simplest Quantum-flow based protocol. The ack prefix is intended to denote that the second measurement acts as the acknowledgment of the previous measurement. The ack-QKD protocol is a double Quantum-flow based protocol. This means that it codifies one classical bit using two quantum states. Such encoding can be done by means of *non-orthogonal* or *parallel* states (See Figure 1). Alice chooses randomly between sending a pair of *parallel* or *non-orthogonal* states. In this context, we call bi-qubit to the pair of quantum states, *parallel* or *non-orthogonal*. Now, we summarize the ack-QKD protocol (see Figure 1):

1. Alice chooses randomly between sending a *non-orthogonal* bi-qubit or a *parallel* bi-qubit. If she chooses a *non-orthogonal* bi-qubit she must pick up randomly one of the following states:  $\{(\mathbf{X0}, \mathbf{Z0}), (\mathbf{X0}, \mathbf{Z1}), (\mathbf{X1}, \mathbf{Z0}), (\mathbf{X1}, \mathbf{Z1})\}$ , where the order between states  $\mathbf{X}$  or  $\mathbf{Z}$  is also chosen randomly. If she chooses a *parallel* bi-qubit she must select at random a bi-qubit from the set:  $\{(\mathbf{X0}, \mathbf{X0}), (\mathbf{X1}, \mathbf{X1}), (\mathbf{Z0}, \mathbf{Z0}), (\mathbf{Z1}, \mathbf{Z1})\}$ . Then, she prepares the bi-qubit and sends it to Bob.
2. Bob selects randomly the measurement bases  $\mathbf{X}$  or  $\mathbf{Z}$  to measure the incoming bi-qubit.
3. Bob announces over the public channel his basis measurement and he also reveals whether the outcome he obtained is a double detected event (two matching 2M, or two non-matching 2nM), a single detected event (S-1 or S-2) or a lost bi-qubit (2L).
4. In analyzing such results Alice tells Bob which cases must be discarded.

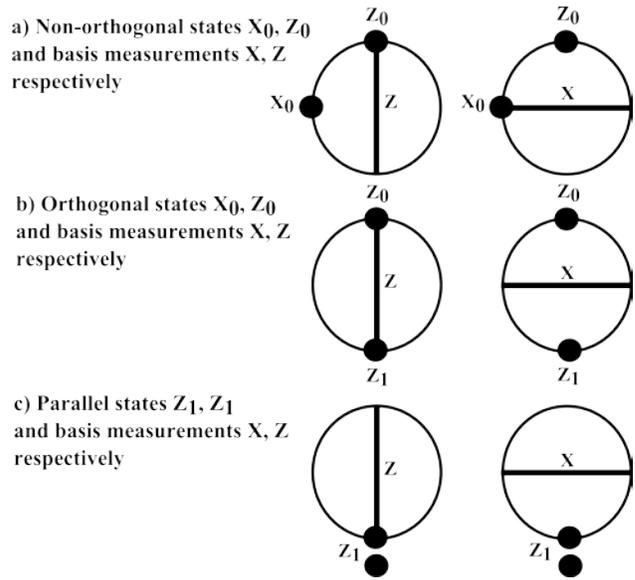
### 3. THE INTERCEPT RESEND WITH FAKED STATES (IRFS) ATTACK

In the Intercept Resend attack the eavesdropper measures each photonic pulse sent by Alice and she replaces it with another pulse prepared in the quantum state that she has already measured. Eve succeeds 50% of the times in measuring the pulse in the correct basis measurement while Bob chooses half of the times the same basis as her, thus she generates a QBER of  $50\% \cdot 50\% = 25\%$ . Faked States attack is an Intercept Resend (IRFS) attack where Eve is not interested in reconstruct the original states, but in producing instead light pulses that will be detected by Bob in a way that is controlled by her while not setting off any alarms. The legitimate parties can be fooled if the eavesdropper exploits imperfections of their optical system, so that they will assume that they are detecting the original quantum states while they are in fact detecting light pulses generated by Eve. These light pulses are called faked states (see Ref. [4]). In fact, if active basis measurement is used, Bob measures the faked states in the same basis of Eve half of the times. To install faked states, Eve can exploit some weaknesses of Bob's detector as time-shift or quantum blinding [4-7].

We define the Quantum Photonic Error Gain (QPEG or simply  $\Delta Q$ ) as the deviation from the reference photonic gain that is caused by Eve's apparatus at Bob's receiver station when she performs the eavesdropping attack. Using the photonic gain model of [8], it is possible to establish if the eavesdropper can fulfill simultaneously the conditions  $\Delta Q_{(+,+)}=0$  and  $\Delta Q_{(\pm,\mp)}=0$  where the symbols  $(+,+)$  and  $(\pm,\mp)$  denote the double and single detection events, respectively. To see that, let the eavesdropper to adjust freely  $\eta_{BT}$  and  $\eta_{ET}$  which are the overall efficiencies at calibration time and at running time of the QKD system, respectively. The Eve's goal is to make  $\Delta Q_{(+,+)}_{AB}=\Delta Q_{(+,+)}_{EB}$  and  $\Delta Q_{(\pm,\mp)}_{AB}=\Delta Q_{(\pm,\mp)}_{EB}$  simultaneously. Here, the sub-indices AB y EB denote the absence and the presence of the eavesdropper. Thus, we get the following equations system:

$$2(e^{-\mu\eta_{BT}} - Y_0)(Y_0 + 1 - e^{-\mu\eta_{BT}}) = (e^{-\mu\eta_{ET}} - Y_0)(Y_0 + 1 - e^{-\mu\eta_{ET}}) \quad (1)$$

$$(Y_0 + 1 - e^{-\mu\eta_{BT}})^2 = (Y_0 + 1 - e^{-\mu\eta_{ET}})^2 \quad (2)$$

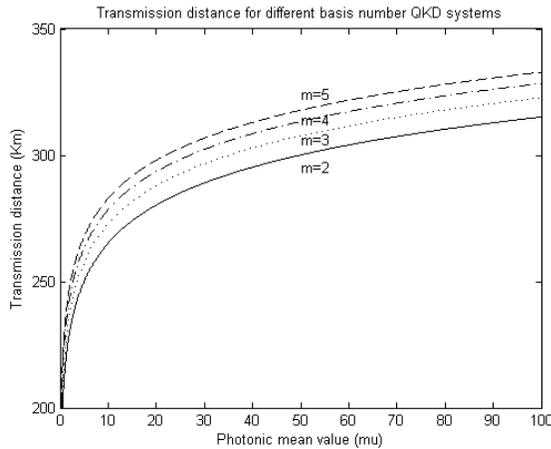


**Fig. 1** The qubits are illustrated as black dots in the bi-dimensional Bloch sphere representation. In a) the non-orthogonal states are right-angled in the sphere, in b) the orthogonal states are drawn diametrically opposed and in c) the identical (or parallel) states occupy the same place in the sphere. The measurement bases **X** and **Z** are depicted as horizontal and vertical lines, respectively. We present in a) an example of the bi-qubits used in the ack-QKD protocol, while in b) and c) we sketch the other possibilities for placing the pair of states in the sphere. In b) we address the case of orthogonal states. Parallel states are illustrated in c) that can be introduced in the protocol to produce secret bits as in the case of non-orthogonal states depicted in a).

Which cannot be achieved in practice because it yields a negative value (for typical parameters  $\eta_{BT}=10^{-3}$ ,  $\mu = 0.1$  and  $Y_0 \sim 10^{-5}$ ) where  $\mu$  is the mean value of the photonic source and  $Y_0$  is the background noise. This led us to the general condition for an  $m$ -gain channel:

$$\eta_{BT} = \frac{\ln(1 - (Y_0 + 1)(1 - \sqrt[m]{2})/\sqrt[m]{2})}{-\mu} \quad (3)$$

where  $m$  is the number of photonic gains in the channel. Figure 2 shows the cases  $m = 2...5$ . Thus, although the eavesdropper takes the control of the channel (by means of  $\eta_{BT}$  and  $\eta_{ET}$ ) she cannot hide the attack. Figure 2 shows the  $m = 2...5$  photonic gains.



**Fig. 2** The transmission distance as a function of the photonic mean value for a multiple channel gain  $m$ .

Also, we have computed that in the ack-QKD protocol when Eve tries  $QBER(+,+) = 0$  she produces  $QBER(\pm, \mp) = 1/2 - 2^{-3/2}r$ . Conversely, if Eve makes  $QBER(\pm, \mp) = 0$  she produces  $QBER(+, +) = 1/2 - 2^{-3}r$ , where  $r = (e^{-\mu\eta ET} - Y_0) / (e^{-\mu\eta BT} - Y_0)$  where QBER denotes the Quantum Bit Error rate.

**4. THE PHOTON NUMBER SPLITTING (PNS) ATTACK**

In the BB84 protocol [2], the quantum states that Alice sends to Bob correspond ideally to single photons. However, due to perfect single photon sources are not technologically available yet, many QKD implementations use laser pulses which are attenuated to a very low level. In average, these laser pulses contain a very small number of photons, typically around 0.2 photons per pulse distributed according to a Poissonian distribution. In other words, most pulses actually contain no photons, few pulses only contain just one photon, and only a very small amount of pulses contain 2 or more photons. If a pulse contains more than one photon, Eve can get from it the extra photons and transmit the remaining single photon to Bob. Eve can store the photons she obtained from the multi-photonic pulses and wait until Bob reveals the basis measurements he has applied. Then Eve can measure the photons she stored by using the same basis measurement as Bob did. In this way she obtains information about the key without being noticed by Alice and Bob. This

is called the Photon Number Splitting (PNS) attack [9].

To overcome the PNS attack a few protocols have been developed to be PNS resistant. Some of them are: Decoy QKD, SARG04, the Differential Phase Shift DPSK, and Coherent One Way COW. One of the most promissory alternatives is the Decoy QKD. In this protocol Alice prepares a set of quantum states in addition to the typical states of the BB84 protocol. These extra states are called decoy states. Decoy states are used only with the purpose to detect the eavesdropping activity, rather than establishing the key. In order to produce the decoy states, Alice randomly uses different mean photon numbers on the photonic source. For example, she could send the first pulse with a mean photonic pulse of  $\mu = 0.1$ , the second pulse with  $\mu = 0.4$ , the third pulse with  $\mu = 0.05$ , etc. Each different mean photon number has its own probability of producing more than one photon in the corresponding pulse. The mean photon numbers are the only difference between the decoy states and the standard BB84 states. Therefore, Eve cannot distinguish a decoy state from a quantum key related state and the only information she gets is the number of photons in a pulse. Thus, decoy states can be introduced to secure the BB84 protocol against PNS attacks, while allowing high key rates. Same as BB84 protocol, Decoy QKD method establishes a single photonic gain in the quantum channel. Unfortunately, the Decoy QKD can be successfully attacked if Eve is able to adjust the gain of the quantum channel in order to set the QBER to zero. However, the ack-QKD protocol is simultaneously immune to a PNS attack and changes on the gain of the quantum channel. The ack-QKD protocol is resistant to the PNS attack according to the following:

- 1) In the PNS attack the eavesdropper blocks the 1-photon states but she stores the multi-photon states allowing at least one photon to reach Bob's detection system.
- 2) Eve cannot substitute the quantum channel because she cannot adjust simultaneously the multiple channel gain QPEG, from single and double detection events. As a consequence, Eve is forced to measure the 1-photon states, from single and double states in order to guess the quantum states sent by Alice. In measuring the single states, *parallel* and *non-orthogonal*, the eavesdropper produces  $QBER = 0.25$  (as in the BB84). On the other side, in measuring the double (non-empty) states, *parallel* and *non-orthogonal* Eve produces  $QBER = 0.5$ .

- 3) The QBER from the multi-photonic *non-orthogonal* states decrease a half for each copy of quantum states in Eve's memory. By contrast, the multi-photonic *parallel* states do not contribute to increase the QBER because Bob reveals the basis measurements he used. The security of the ack-QKD protocol relies on Eve's impossibility to mount a channel substitution attack without being detected and because the eavesdropper produces a QBER=0.5 in the 1-photon double (non-empty) states, *parallel* and *non-orthogonal*.

By substituting the channel, Eve can adjust one of the two gains, single or double (non-empty) states, but she produces a QBER in the other gain. This contrasts with other PNS resistant methods in which Eve blocks the 1-photon states but she is capable to mount a channel substitution to adjust the photonic gain. Thus, in the ack-QKD the presence of Eve in the channel cannot remain undetectable.

When the PNS attack is applied to the ack-QKD protocol, the eavesdropper captures at least one photon of the multi-photon states (*parallel* and *non-orthogonal*) and she waits for Bob's announcements about the measurement bases he has used in order to apply the same measurements on her stored states. At Bob's side a distribution over the following sifting instances is obtained: (2M), (2nM), (S-1), (S-2) and (2L), where each one may come from *parallel* or *non-orthogonal* states but only Alice knows those results. After Bob announces both the measurement bases (**X** or **Z**) and the sifting instances, Eve performs the measurements using the same measurement bases and she gets the same bits from the multi-photonic single sifting instances: (S-1) and (S-2), *parallel* and *non-orthogonal*. Also, the eavesdropper obtains the same results from the (2M) measurements of the *parallel* and (a half of the) *non-orthogonal* multi-photonic states. However, she cannot obtain the secret bits from the 1-state (S-i) and (2M) sifting instances because the eavesdropper cannot distinguish between *parallel* and *non-orthogonal* states. To get the secret bits, Eve blocks the 1-photon states which include single and double detection events from *parallel* and *non-orthogonal* states. In doing that, Eve introduces an error gain in the photonic gain of the single and double detection events. Then, Eve performs a channel substitution increasing the transmittance of the channel. The fiber channel transmittance between Alice and Bob is computed as  $T_{AB}=10^{-\alpha l/10}$  where  $\alpha$

is the loss coefficient measured in dB/km and the length  $l$  is measured in km. Also, the local transmittance at Bob's side  $\eta_B$  is computed as  $t_B \eta_D$  where  $t_B$  is the internal transmittance of optical components and  $\eta_D$  is the quantum efficiency of Bob's detectors. Then, the overall transmission and detection efficiency at Bob's side  $\eta_{BT}$  is computed as  $\eta_{BT}= t_B \eta_D T_{AB}$  [8].

However, in replacing  $T_{AB}$ , Eve can adjust the photonic gain of the single detection events or the double detection events, but no both simultaneously. In contrast, Alice uses the double matching detection events (2M) and the (S-i) sifting instances which are compatible with the states she prepared to verify corresponding photonic gains, *parallel* and *non-orthogonal*. After the eavesdropper blocks the 1-photon states, she performs a channel substitution to adjust the transmittance of the channel  $T_{AB}$ . However, this activity produces error gains in the single and double detection events that are verifiable by Alice.

The QPEG after Eve blocks the 1-photon states can be written as  $\Delta Q = Q1$  where  $Q1$  is the gain of the 1-photon states and it must be computed for the single and the double detection events. The error gain is  $\Delta Q(+, +)=Q1(+)^2=Q1^2$  and  $\Delta Q(\pm, \mp) = Q1(+)\cdot Q1(-)$  for double detection events and single detection events, respectively, where  $Q1(+)= (Y0 + \eta - Y0\eta) \cdot \mu e^{-\mu}$ ,  $Q1(-) = \mu e^{-\mu\eta} - Y0$ , where  $\eta$  is the transmittance of the channel and the detectors at Bob's side of the 1-photon states and  $Y0$  is the background noise according to [14]. To remain hidden in the channel, the eavesdropper must adjust the transmittance  $T_{AB}$  to achieve the two reference photonic gains  $Q(+, +)$  and  $Q(\pm, \mp)$  for the double detection events and single detection events, respectively. Since  $Q(+, +) \neq Q(\pm, \mp)$ , Eve can adjust  $T_{AB}$  to  $Q1^2$  or  $Q1\cdot Q(-)$  but not both simultaneously. In other words, she cannot fulfill the conditions  $\Delta Q(+, +) = 0$  and  $\Delta Q(\pm, \mp) = 0$ , thus the attack becomes detectable. If the eavesdropper adjusts  $T_{AB}$  so that it produces a photonic deviation in one or in both gains she will introduce a detectable QBER to the system. As a consequence, Eve knows that she must not change  $T_{AB}$  otherwise she will be detected. Now, the QBER that Eve produces is obtained according to the relation  $(0.5Q_0+0.5^2Q_1+0.5^3Q_2+\dots)/(Q_0+Q_1+Q_2+\dots)$  because the QBER of single detection events is  $0.5^2$  as in the BB84. In contrast, in absence of the attack the QBER of the system is given by  $(0.5Q_0 + ed (Q_1+Q_2+ Q_3\dots))/(Q_0+Q_1+Q_2+\dots)$  where  $ed$  is the

detection error [14]. Since the probability to get a (compatible) matching measurement from the *non-orthogonal* double detection events is  $0.5^2$ , we derived the error rate of the *non-orthogonal* double detection events as  $(0.5(Q_0+Q_1)+0.5^2Q_2+0.5^3Q_3+\dots)/(Q_0+Q_1+Q_2+\dots)$  because the QBER from the multi-photonic *non-orthogonal* states decrease a half for each copy of quantum states in Eve's memory. By contrast, the multi-photonic *parallel* states do not contribute to increase the QBER because Bob reveals the basis measurements he used. In the 3Q protocol we get the *non-orthogonal* double detection QBER according to the following relation  $(0.5(Q_0+Q_1+Q_2)+0.5^2Q_3+0.5^3Q_4+\dots)/(Q_0+Q_1+Q_2+\dots)$ .

## 5. CONCLUSIONS

This work constitutes the first step to establish a Quantum Key Infrastructure to distribute securely time stamps by the Centro Nacional de Metrología, CENAM, Time and Frequency Division, of México. Derived from its research on quantum technologies, CENAM will deploy the Time Stamp Secure Transfer Laboratory by optical fiber where the technique developed in this work will be applied to enhance the security of the access services to the Official Time of México. This service has sensitive applications such as the Electronic Signature, banking, security and telecommunications. On the other hand, about 20,000 computers in México use the CENAM synchronization service through the Network Time Protocol (NTP); most of them in turn synchronize other networks so they have an important multiplier effect. CENAM-NTP servers synchronize about 10 million NTP devices daily and the number of direct synchronization requests is steadily growing. While many of such requests are not related to sensitive applications, few of them perform synchronization for security purposes and they are the main object of the Quantum Time Distribution we have initiated with this work.

We have discussed the security of the *ack-QKD* protocol with *parallel* and *non-orthogonal* states in presence of the Photon Number Splitting (PNS) attack which is detected firstly by means of the Quantum Photonic Error Gain ( $\Delta Q$ ) of the protocol but also by the QBER caused by the eavesdropper. The PNS attack is detectable because the eavesdropper cannot perform a channel substitution without being detected, so  $\Delta Q \neq 0$  or QBER  $\neq 0$ . We emphasize that the *ack-QKD* protocol does not require additional hardware other than the BB84 protocol hardware and it can be implemented mostly at the high level as a software application.

## ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to thank to Centro Nacional de Metrología, CENAM for the support in developing this research.

## REFERENCES

- [1] J.M. López-Romero and N. Díaz-Muñoz, "Progress in the generation of the UTC(CNM) in terms of a virtual clock", *Metrologia* **45** (2008), pp S59-S65.
- [2] C. H. Bennett, G. Brassard, et al., "Quantum cryptography: Public key distribution and coin tossing," in Proceedings of IEEE International Conference on Computers, Systems and Signal Processing, vol. 175, p. 8, New York, 1984.
- [3] L. Lizama, J. M. Lopez, E. D. C. López, and S. E. Venegas-Andraca, "Enhancing quantum key distribution (qkd) to address quantum hacking," *Procedia Technology*, vol. 3, pp. 80–88, 2012.
- [4] V. Makarov and D. R. Hjelm, "Faked states attack on quantum cryptosystems," *Journal of Modern Optics*, vol. 52, no. 5, pp. 691–705, 2005.
- [5] V. Makarov and J. Skaar, "Faked states attack using detector efficiency mismatch on sarg04, phase-time, dpsk, and ekert protocols," *Quantum Information & Computation*, vol. 8, no. 6, pp. 622–635, 2008.
- [6] L. Lydersen, C. Wiechers, C. Wittmann, D. Elser, J. Skaar, and V. Makarov, "Hacking commercial quantum cryptography systems by tailored bright illumination," *Nature photonics*, vol. 4, no. 10, pp. 686–689, 2010.
- [7] I. Gerhardt, Q. Liu, A. Lamas-Linares, J. Skaar, C. Kurtsiefer, and V. Makarov, "Fullfield implementation of a perfect eavesdropper on a quantum cryptography system," *Nature communications*, vol. 2, p. 349, 2011.
- [8] X. Ma, B. Qi, Y. Zhao, and H.-K. Lo, "Practical decoy state for quantum key distribution," *Physical Review A*, vol. 72, no. 1, p. 012326, 2005.
- [9] V. Scarani, A. Acin, G. Ribordy, and N. Gisin, "Quantum cryptography protocols robust against photon number splitting attacks for weak laser pulses implementations," *arXiv preprint quant-ph/0211131*, 2002.

# TRAZABILIDAD EN TIEMPO Y FRECUENCIA USANDO EL MÉTODO DE CALIBRACIÓN POR DIFERENCIA DE FASE

Liz C. Hernández F., y Gustavo Chaparro O.  
Instituto Nacional de Metrología de Colombia  
Avenida Carrera 50 No. 26 – 55 Interior 2  
(571) 2542222 – lhernandez@inm.gov.co

**Resumen:** Los patrones nacionales de tiempo y frecuencia de los institutos nacionales de metrología que son miembros del Sistema Interamericano de Metrología (SIM) podrían obtener trazabilidad al Sistema Internacional (SI) de unidades mediante el método de comparación internacional en tiempo real denominado el tiempo de la red SIM (SIMTN) [1]. En este documento se presenta el método usado por el Instituto Nacional de Metrología de Colombia (INM) para mantener la trazabilidad de sus patrones internos y evaluar la incertidumbre de medición con que se reportan los resultados de calibración.

## 1. INTRODUCCIÓN

Desde el año 2008 dentro del laboratorio de tiempo y frecuencia del Instituto Nacional de Metrología de Colombia (INM) se han realizado proyectos de automatización con el fin de progresar en la capacidad de medición y calibración (CMC).

Antes del año 2008 los métodos de calibración eran dispendiosos, dado que los datos eran registrados manualmente cada hora o se registraba un dato por día. Con el reto de desarrollar un sistema automático de medición sincronizado a la hora legal de la República de Colombia que permitiera generar trazabilidad a los patrones internos del laboratorio, se crearon dos proyectos de automatización usando el software LabVIEW®. El primer proyecto consistió en un comparador de fase de hasta ocho señales de frecuencia simultáneas. Y el segundo en una aplicación para cálculos automáticos de error, inestabilidad (varianza de Allan) e incertidumbre.

Teniendo como referencia la escala de tiempo del SIM (SIM Time Scale – SIMT) [2], la importancia de éste proceso de automatización radica en que constituye la primera etapa de la creación de una escala de tiempo promediada nacional SIMT(INM) mediante el método de medición de bases de tiempo por diferencia de fase. Adicionalmente, se realizó una estimación de la incertidumbre mínima que el laboratorio puede ofrecer para el servicio de calibración aplicando el método mencionado.

En el presente trabajo se realiza una descripción de cada una de las aplicaciones y una comparación de resultados de calibración interna desde el año 2008 hasta el año 2014 para dos patrones, uno con oscilador de rubidio y otro con oscilador de cuarzo.

## 2. COMPARADOR DE FASE DE HASTA OCHO SEÑALES DE FRECUENCIA SIMULTÁNEAS

La aplicación fue desarrollada con LabView Real-Time, haciendo uso de un chasis NI PXI-1031, de un controlador NI PXI-8195 y un digitalizador NI PXI-5105 de ocho (8) canales a una velocidad de 60 MS/s (mega-muestras por segundo). En la aplicación se adquieren en tiempo real las señales de frecuencia de los osciladores conectados y se ejecuta la medición de fase con respecto a una frecuencia patrón (ver fig. 1) [3].

### 2.1. Descripción de la aplicación

#### Variables de procedimiento de adquisición:

- Sincronización:

La adquisición se ejecuta sincronizada a la hora legal colombiana obtenida de un servidor de tiempo del laboratorio del INM mediante interfaz RS-232.

- Intervalo de adquisición (*gate time* en inglés):

Es un (1) segundo, debido a que corresponde a la resolución de visualización de la hora legal.

#### Variables de entrada:

Se puede seleccionar desde uno (1) hasta siete (7) osciladores bajo prueba. De ésta manera, agregando el oscilador patrón, se obtiene la comparación simultánea de ocho (8) señales de frecuencia.

#### Variables de salida:

El resultado del valor de la medición de fase se expresa en unidades de tiempo (segundo – s –), y el símbolo de la *i*-ésima medición de fase es:

$$x_i = \text{Medición de fase} \quad (1)$$

### 2.2. Entorno de la aplicación

La figura 1 contiene un ejemplo durante la ejecución de la aplicación, en la cual se observa lo siguiente:

- Lado derecho:
  - Arriba: Indicador numérico del valor  $x_i$  por segundo.
  - Abajo: Señales de frecuencia de 10 MHz.
- Lado izquierdo:
  - Arriba: Hora en la que se efectúa la medición  $x_i$ .
  - Abajo: Histórico de valores  $x_i$  adquiridos.

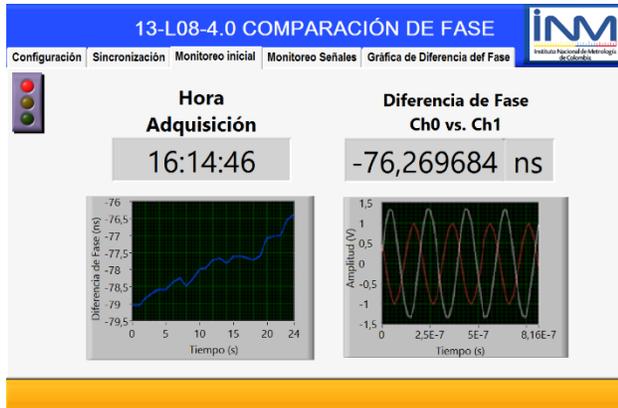


Fig. 1. Ejemplo de medición de fase

### 3. CÁLCULOS AUTOMÁTICOS EN TIEMPO Y FRECUENCIA

#### 3.1. Descripción de la aplicación

**Desviación fraccional de frecuencia:** (*frequency offset* en inglés) se calcula en el dominio del tiempo como [4]:

$$f_{of} = \frac{-\Delta t}{T} \tag{2}$$

donde  $\Delta t$  es la diferencia entre las mediciones de fase,  $x_i$ , y  $T$  es el intervalo de medición entre dos  $x_i$  consecutivos.

$$\Delta t = x_{i+1} - x_i \tag{3}$$

**Varianza de Allan:** Análisis estadístico no clásico que se refiere a una serie de mediciones tomadas durante largos periodos de tiempo, para la caracterización de osciladores de precisión. La ecuación es [4]:

$$\sigma_y^2(\tau) = \frac{1}{2(N-2)} \sum_{i=1}^{N-2} (y_{i+1} - y_i)^2 \tag{4}$$

Donde:

- $y_i$  : mediciones de  $f_{of}$ , por tanto:
 
$$y_i = f_{of} \tag{5}$$

Usando las ecuaciones (2), (3) y (5) en (4) se obtiene  $\sigma_y^2(\tau)$  en el dominio del tiempo:

$$\sigma_y^2(\tau) = \frac{1}{2(N-2m)(m\tau_0)^2} \sum_{i=1}^{N-2m} (x_{i+2m} - 2x_{i+m} + x_i)^2 \tag{6}$$

Donde:

- $N$  : número de datos  $x_i$  espaciados  $\tau_0$ .
- $\tau$  : tiempo de observación  $m\tau_0$ .
- $\tau_0$  : intervalo de tiempo entre lecturas.
- $m$  :  $2^n$  cálculos posibles.

**Incertidumbre expandida:** La única componente de incertidumbre es la desviación de Allan,  $\sigma_y(\tau)$ , que se asocia a la estabilidad de un oscilador. Con un factor de cobertura de 2 para una distribución normal, se obtiene:

$$U(\tau) = 2(\sigma_y(\tau)) \tag{7}$$

#### 3.2. Entorno de la aplicación

En la figura 2 se observan los resultados para un conjunto de 600 datos, que corresponden a la medición de fase de un oscilador de cuarzo con respecto a un oscilador patrón de Cesio.

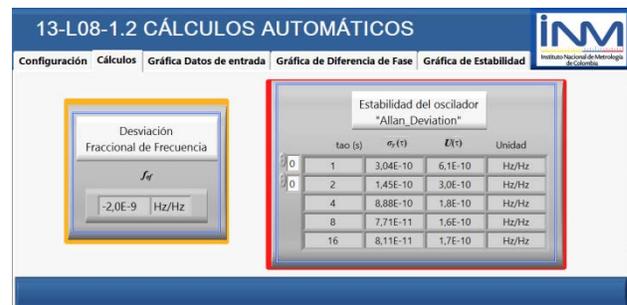


Fig. 2. Ejemplo de cálculos automáticos

### 4. CAPACIDADES DE MEDICIÓN Y CALIBRACIÓN USANDO EL MÉTODO DE CALIBRACIÓN POR DIFERENCIA DE FASE

Para estimar la incertidumbre estándar [5] de la desviación fraccional de frecuencia asignable al Patrón Nacional (Pat) de tiempo y frecuencia, se toma como referencia la escala de tiempo del NIST - SIMT(NIST), dado que es la más estable de las participantes en la escala SIMT, y tiene trazabilidad al UTC – *Coordinated Universal Time*.

**4.1. Incertidumbre estándar de la desviación fraccional de frecuencia asignable al (Pat)**

La expresión de la incertidumbre estándar combinada por trazabilidad del patrón es:

$$u(f_{of-Pat}) = \sqrt{A+B+C} \tag{8}$$

Donde:

$$A = \sigma_y^2(\tau)_{Pat-NIST} \tag{9}$$

$\sigma_y^2(\tau)_{Pat-NIST}$  es la varianza de Allan del Pat con respecto a SIMT(NIST).

$$B = \left[ \frac{(f_{of(Pat-NIST)})}{\sqrt{3}} \right]^2 \tag{10}$$

$f_{of(Pat-NIST)}$  es la  $f_{of}$  del Pat con respecto a SIMT(NIST).

$$C = u^2(f_{of-NIST}) \tag{11}$$

$u(f_{of-NIST})$  es la incertidumbre estándar de la  $f_{of}$  de SIMT(NIST) (ver ítem 4.1.2).

**4.1.1. Desviación fraccional de frecuencia del (Pat) y su incertidumbre asociada**

De los registros del SIMTN se puede concluir que la  $f_{of}$  y la estabilidad ( $\tau$  aproximado de un día) de la escala SIMT(INM) con respecto a SIMT(NIST) son:

$$\left| f_{of(Pat-NIST)} \right| < 10^{-13} \tag{12}$$

$$\sigma_y(21 \text{ h } 20 \text{ min})_{Pat-NIST} < 2.0 \times 10^{-13} \tag{13}$$

**4.1.2. Incertidumbre estándar asignable a la escala de tiempo del NIST – SIMT(NIST)**

Los valores D, E y F de la expresión de la incertidumbre combinada se obtienen con base en la circular T publicada por el BIPM [6].

$$u(f_{of-NIST}) = \sqrt{D+E+F} \tag{14}$$

Donde:

$$D = \sigma_y^2(\tau)_{NIST-UTC} \tag{15}$$

$\sigma_y^2(\tau)_{NIST-UTC}$  es la varianza de Allan de SIMT(NIST) con respecto al UTC.

$$E = \left[ \frac{(f_{of(NIST-UTC)})}{\sqrt{3}} \right]^2 \tag{16}$$

$f_{of(NIST-UTC)}$  es la  $f_{of}$  de SIMT(NIST) con respecto al UTC.

$$F = u^2(f_{of-BIPM}) \tag{17}$$

$u(f_{of-BIPM})$  es la incertidumbre estándar de la  $f_{of}$ .

Analizando los datos de tres meses diferentes (Octubre a Diciembre de 2013) de la circular T publicada por el BIPM se calculó:

$$\sigma_y(5 \text{ días})_{NIST-UTC} < 1.3 \times 10^{-15} \tag{18}$$

$$\left| f_{of(NIST-UTC)} \right| < 4 \times 10^{-15} \tag{19}$$

$$u(f_{of-BIPM}) = 1.2 \times 10^{-14} \tag{20}$$

Como el tiempo que emplea el laboratorio para adquisición de datos de una calibración es de 24 horas aproximadamente, es necesario encontrar el  $\sigma_y(\tau)$  para un día, para lo cual se puede asumir que el ruido predominante es el denominado “Ruido Blanco”, para el cual, el comportamiento de la estabilidad en función de  $\tau$  se puede expresar así:

$$\sigma_y(\tau) = k \tau^{-1/2} \tag{21}$$

Aplicando la ecuación (21) para  $\tau$  de 5 días y de 1 día, y reemplazando el valor de la ecuación (18), se obtiene:

$$\sigma_y(1 \text{ día})_{NIST-UTC} < 3.0 \times 10^{-15} \tag{22}$$

De las ecuaciones (19), (20), y (22), en la (14):

$$u(f_{of-NIST}) = 1.3 \times 10^{-14} \tag{23}$$

Introduciendo (12), (13), y (23) en (8):

$$u(f_{of-Pat}) = 2.1 \times 10^{-13} \tag{24}$$

**4.2. Incertidumbre estándar combinada para el método de calibración por diferencia de fase**

La expresión asociada al método de calibración es:

$$u(f_{of}) = \sqrt{G+H+I} \tag{25}$$

Donde:

$$G = u^2(f_{of-Pat}) \quad (26)$$

$u(f_{of-Pat})$  es la incertidumbre estándar del oscilador atómico de cesio, Patrón Nacional de Tiempo y Frecuencia.

$$H = \sigma_y^2(\tau)_{inst} \quad (27)$$

$\sigma_y^2(\tau)_{inst}$  es la varianza de Allan del oscilador del instrumento con respecto al patrón.

$$I = u_{res}^2 \quad (28)$$

$u_{res}$  es la incertidumbre asociada a la resolución del dispositivo de visualización de la medición de fase.

Con el propósito de calcular la incertidumbre mínima, se tomó el caso del mejor dispositivo que podría llegar al laboratorio para ser calibrado, el cual podría ser un oscilador atómico de cesio similar al Patrón Nacional, en cuyo caso se asume como parámetro de estabilidad el valor de la desviación de Allan reportada en la ecuación (13), es decir:

$$\sigma_y(\tau)_{inst} \approx 2 \times 10^{-13} \quad (29)$$

La resolución del dispositivo visualizador para  $x_i$  es 10 femtosegundos ( $10^{-14}$ ), lo cual conduce a una resolución de igual valor para  $f_{of}$  y en consecuencia:

$$u_{res} = \frac{10^{-14}}{\sqrt{12}} = 2.9 \times 10^{-15} \quad (30)$$

De (24), (29), y (30), en (25) se obtiene:

$$u(f_{of}) = 2.9 \times 10^{-13} \quad (31)$$

Debido al mínimo valor de  $u_{res}$ , si se le es asignado un valor de cero en (28), entonces se obtiene el mismo valor reportado en la ecuación (31). En consecuencia, la ecuación para la incertidumbre estándar combinada usada en los cálculos es:

$$u(f_{of}) = \sqrt{u^2(f_{of-Pat}) + \sigma_y^2(\tau)_{inst}} \quad (32)$$

### 4.3. Incertidumbre expandida para el método de calibración por diferencia de fase

Ésta incertidumbre se determinó multiplicando la incertidumbre estándar combinada por el factor de cubrimiento  $k=2.0$ , con el cual se logra un nivel de

confianza del 95.45 % aproximadamente para una distribución normal.

$$U = k * u(f_{of}) \quad (33)$$

Reemplazando en (33) los valores de (31) y de  $k$ :

$$U = 5.8 \times 10^{-13} \quad (34)$$

Aproximando por exceso, entonces la incertidumbre mínima (mejor capacidad de medición) del laboratorio es la siguiente:

$$U = 6.0 \times 10^{-13} \quad (35)$$

## 5. RESULTADOS

Se presentan tres gráficas para cada oscilador:

### a) Histórico de incertidumbre expandida:

- Eje horizontal: Tiempo de promediación ( $\tau = m\tau_0$ ).
- Eje vertical: Valor de  $U$  reportado en los certificados de calibración respectivos.
- Abreviaturas: no disciplinado (N.D.), disciplinado (D).

### b) Histórico de frecuencia convencional:

Partiendo de la  $f_{of}$  se puede calcular el valor de frecuencia convencional de la señal de salida de un oscilador; dentro de la gráfica se incluyen las respectivas barras de incertidumbre para  $\tau = 1$  s. La ecuación asociada es:

$$f_{convencional} = f_{salida\ oscilador} \left( 1 + f_{of} \pm U(\tau) \right) \quad (36)$$

### c) Comparación incertidumbres estándar – año 2014:

Debido a que con el sistema SIMTN se tiene un ( $\tau_0$ ) de diez (10) minutos (equivale a 600 segundos), entonces para establecer los valores de la tabla 1, se contempla:

- $\tau$  menor a 600 segundos, se toman como referencia los valores  $\sigma_y(\tau)_{Pat}$  registrados en el manual del fabricante.
- $\tau$  mayor a 600 segundos, se obtienen de la comparación SIMTN del patrón durante las fechas en las cuales se efectuó la adquisición de datos para calibración del oscilador bajo prueba.

Referencia	$\tau$ (s)	$u(f_{of-Pat})$ (Hz/Hz)
Manual de Fabricante Oscilador de Cesio marca Symmetricom modelo CsIII 4310B "Appendix A.2 Performance Specifications"	1	1.20E-11
	2	1.20E-11
	4	1.20E-11
	8	1.20E-11
	16	8.50E-12
	32	8.50E-12
	64	8.50E-12
	128	2.70E-12
	256	2.70E-12
	512	2.70E-12
Registro del SIMTN [7] SIMT(INM) versus SIMT(NIST), para seis días consecutivos, Fechas: 2014-02-07 a 2014-02-12	1024	5.88E-12
	2048	2.22E-12
	4096	1.58E-12
	8192	1.21E-12
	16384	9.63E-13
	32768	7.58E-13
	65536	2.00E-13
	131072	2.00E-13

Tabla 1. Incertidumbre estándar Patrón Nacional

5.1. Resultados Oscilador de Rubidio

El oscilador de rubidio (Rb) bajo prueba es de marca Symmetricom y modelo 8040C.

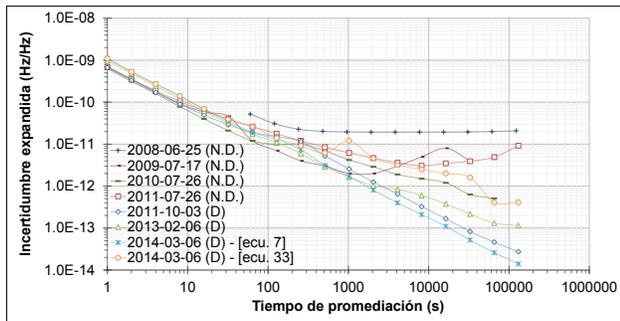


Fig. 3. Histórico incertidumbre expandida - Rb

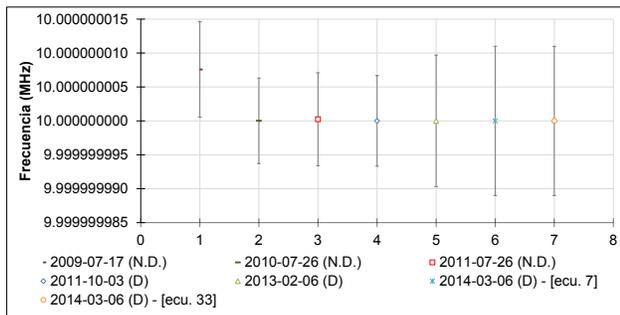


Fig. 4. Histórico frecuencia convencional - Rb ( $\tau = 1$  s)

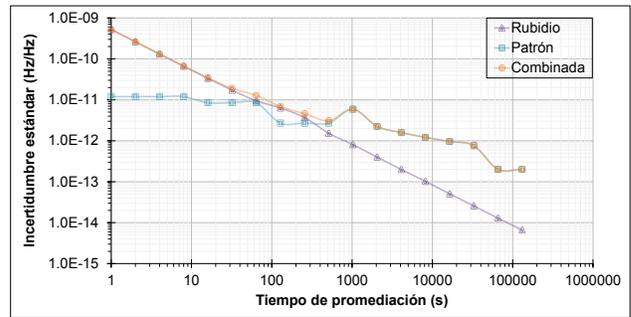


Fig. 5. Incertidumbres estándar de Rb - Año 2014

5.2. Resultados Oscilador de Cuarzo

El oscilador de cuarzo bajo prueba es de marca ROHDE & SCHWARZ y modelo XSD 2.

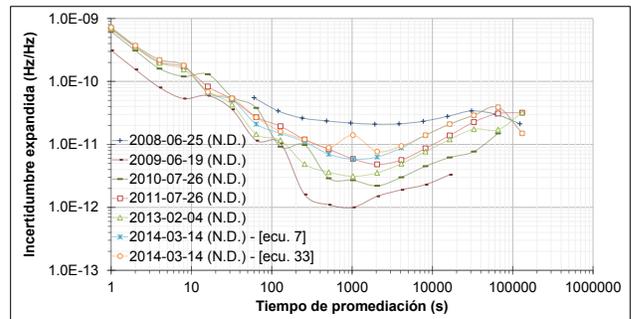


Fig. 6. Histórico incertidumbre expandida - Cuarzo

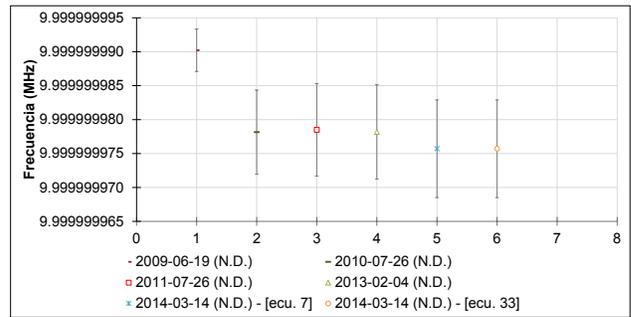


Fig. 7. Histórico frecuencia convencional - Cuarzo ( $\tau = 1$  s)

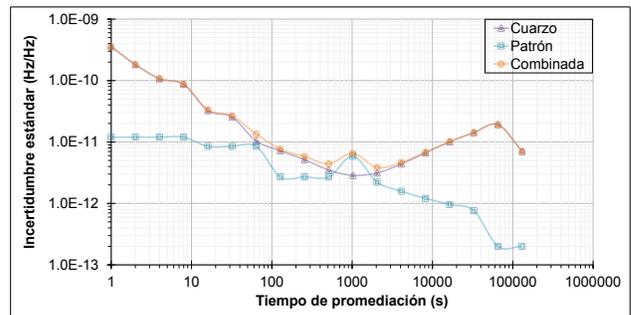


Fig. 8. Incertidumbres estándar de Cuarzo - Año 2014

## 6. DISCUSIÓN

En el año 2008, el método para calibración usó un contador de frecuencia, señales de 1 Hz bajo comparación y el intervalo de tiempo entre lecturas ( $\tau_0$ ) de 60 segundos. Desde el 2009 se ha usado el método descrito en el presente documento, usando un equipo embebido (PXI), señales de 10 MHz y ( $\tau_0$ ) de un segundo. En las figuras 3 y 6, se observa que la gráfica del año 2008 contiene los datos de mayor valor para  $U$ . Es así que se evidencia la mejora en la capacidad de medición y calibración.

En la figura 4, durante los últimos tres años se observa que el oscilador de rubidio disciplinado no presenta deriva. En la figura 7, se observa que el oscilador de cuarzo que no ha sido disciplinado si presenta deriva.

Al tener como única componente de incertidumbre la desviación de Allan -ecu. (7)- en las figuras 3 y 6, se mantiene cercanía en la estabilidad de los resultados de calibración del 2009 al 2014, excepto en la segunda gráfica del 2014, en la cual se incluyó la incertidumbre por trazabilidad del patrón de cesio -ecu. (32)- ver figuras 5 y 8.

En la figura 5, el oscilador de rubidio se mantuvo disciplinado al patrón de cesio, y se observa que para ( $\tau$ ) menores a 600 segundos la incertidumbre combinada es el mismo valor de  $\sigma_y(\tau)_{inst}$ , y para valores mayores corresponde a los valores del SIMTN (tabla 1). Lo cual evidencia que para ( $\tau$ ) largos, aunque el oscilador disciplinado en su estabilidad,  $\sigma_y(\tau)_{inst}$ , es de magnitud menor a  $1 \times 10^{-12}$ , al incorporar la trazabilidad por SIMTN, éste valor es el que predomina en la incertidumbre combinada. Es de importancia indicar que los valores de incertidumbre estándar de la tabla 1 son mayores al valor de la ecuación (24).

En la figura 8, el oscilador de cuarzo no se disciplina, y  $\sigma_y(\tau)_{inst}$  es de magnitud mayor a  $3 \times 10^{-12}$ , por tanto la incertidumbre combinada se alinea a la estabilidad del oscilador bajo prueba, excepto para el punto de 1024 s.

## 7. CONCLUSIONES

Se diseñó un sistema automático de medición sincronizado a la hora legal colombiana que permite prestar servicios de calibración a osciladores de precisión.

En el método de comparación de fase diseñado, la desviación de Allan,  $\sigma_y(\tau)_{inst}$ , corresponde a la caracterización de la estabilidad de corto plazo de un oscilador de precisión. Sin embargo, aunque el oscilador bajo prueba esté disciplinado a un patrón, al incluir la componente por trazabilidad asignable al Patrón Nacional del INM dentro de la estimación de incertidumbre, entonces la incertidumbre expandida no es directamente proporcional a  $\sigma_y(\tau)_{inst}$ .

Se obtuvo el valor de la mínima incertidumbre expandida -ecu. (35)- asociado a la declaración de CMC que el laboratorio de tiempo y frecuencia del INM de Colombia ofrece en el servicio de calibración que aplica el método por diferencia de fase.

## REFERENCIAS

- [1] M. A. Lombardi, A.N. Novick, J.M. Lopez-Romero, F. Jimenez, E. de Carlos-Lopez, J.S. Boulanger, R. Pelletier, R. de Carvalho, R. Solis, H. Sanchez, C.A. Quevedo, G. Pascoe, D. Perez, E. Bances, L. Trigo, V. Masi, H. Postigo, A. Questelles, and A. Gittens, "The SIM Time Network", J. Res. Natl. Inst. Stan., vol. 116, pag. 557-572, 2011.
- [2] J.M. Lopez, M.A. Lombardi, A.N. Novick, F. Jimenez, N. Diaz-Muñoz, E.C. Lopez, J. Boulanger, R. Pelletier, R. Carvalho, R. Solis, H. Sanchez, L.C.H. Forero, J. Gordon, D. Perez, E. Bances, L. Trigo, V. Masi, H. Postigo, A. Questelles, A. Gittens, and R. Ramos, "Real-Time Generation of the SIM Time Scale (SIMT) from International Clock Comparisons", Proc. XXXth Gen. Assem. URSI, 4 p., 2011.
- [3] C.A. Quevedo, L.C. Hernández F., "Comparador de fase de hasta ocho señales de reloj (frecuencia) simultáneas", <http://sine.ni.com/cs/app/doc/p/id/cs-12036>, 2014-04-02.
- [4] D.W. Allan, "Time and Frequency (Time-Domain) Characterization, Estimation, and Prediction of Precision Clocks and Oscillators", IEEE Trans. Ultrason., Ferroelect. Freq. Contr., vol. UFFC-34, pag. 647-654, 1987.
- [5] JGCM 100:2008, GUM 1995 with minor corrections. Evaluation of measurement data – Guide to the Expression of the Uncertainty in Measurement, First Edition, September 2008.
- [6] BIPM web site, "Circular T publications", <http://www.bipm.org>, 2014-03-03.
- [7] SIM Time and Frequency Metrology Working Group, "Interlaboratory comparisons", <http://www.tf.nist.gov/sim>, 2014-03-14.

# OPERATION OF THE CENAM'S Cs FOUNTAIN CLOCK: PRELIMINARY RESULTS

E. de Carlos López<sup>1</sup>, J. M. López Romero<sup>1</sup>, S. López Lopez<sup>1</sup>, M. G. Espinosa Olivares<sup>1,2</sup>, C. A. Ortiz Cardona<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> Dirección de Tiempo y Frecuencia, Centro Nacional de Metrología, CENAM  
km 4.5 Carretera a los Cués, El Marqués, 76246, Querétaro, México

<sup>2</sup> División de Ciencias e Ingenierías, Campus León, Universidad de Guanajuato  
Lomas del Bosque No. 103; Col. Lomas del Campestre; C.P. 37150; León, Gto.

<sup>3</sup> Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, CINVESTAV, Unidad Querétaro  
Libramiento Norponiente No 2000, Fracc. Real de Juriquilla, Querétaro, Querétaro 76230, México

Phone: +52 442 2110500, e-mail: [edlopez@cenam.mx](mailto:edlopez@cenam.mx)

**Abstract:** The Ramsey spectrum obtained with ultra high resolution microwave spectroscopy of cesium-133 using the CENAM's Cs fountain clock (CENAM CsF-1) is reported. The optical and mechanical systems as well as the cycle of operation of the CENAM CsF-1 are discussed in detail. Ramsey fringes with linewidths of 2.5 Hz were generated from the induced decay between two hyperfine levels of cesium-133 ground-state. These preliminary results were obtained as an effort to test the functionality of all systems involved in the CENAM CsF-1 operation, finding improvement areas for the experiment.

## 1. INTRODUCTION

The Centro Nacional de Metrología, CENAM, is currently developing a cesium fountain clock, called CENAM CsF-1. This kind of clocks are the best experimental reproductions of the unit of time, reaching uncertainties about  $3 \times 10^{-16}$  of the International System of Units (SI), the second [1, 2]. This paper presents a preliminary result on ultra high resolution microwave spectroscopy of cesium 133 using the CENAM CsF-1. The main objective of this work is to test the functionality of the entire CENAM CsF-1 system, such as the optical, mechanical and microwave systems. Although the results are not definitive, they provide valuable information about optimum operating parameters and give us a clear direction in order to improve the experiment.

The optical and mechanical system of the Magneto-Optical Trap (MOT) are exposed in section 2, centering the discussion on the optical system based on Distributed Feedback Lasers (DFB), which present certain advantages respect to other types of lasers. The process to obtain the Ramsey signal is described in section 3. The flight region geometry, launching and detection sequence of atomic populations of cesium ground state are shown. As a preliminary test of the performance of the systems involved with the CENAM CsF-1, an exhaustive study of the operational parameters was conducted. Finally, a Ramsey spectrum corresponding to the

$$|6^2 s_{1/2}, F = 4, m_F = 0\rangle \rightarrow |6^2 s_{1/2}, F = 3, m_F = 0\rangle$$

transition is presented, showing agreement with the expected results.

## 2. MAGNETO-OPTICAL TRAP SETUP

The CENAM CsF-1's MOT consists of a stainless steel sphere of 15 cm in diameter with 12 ports equipped with antireflection (T>99%) optical windows for 852 nm. For the cooling lasers and launching cycle (0, 0, 1) geometry was used, that is, four lasers are in the horizontal plane and two in the vertical axis. The pressure without Cs is around  $10^{-8}$  Pa, and partial Cs pressure stays in the order of  $10^{-6}$  Pa. The magnetic field gradient is produced using a pair of coils of 20 cm in diameter, positioned in the vertical axis, in anti-Helmholtz configuration. The maximum magnetic field gradient that can be obtained is around 6 G/cm. In order to minimize the impact of earth's magnetic field in the MOT's center, the trap is surrounded by three permanent magnets strategically positioned.

As light sources, DFB lasers (Eagleyard, model EYP-DFB-0852-00150-1500-TOC03-0000), with a wavelength of 852 nm, 150 mW output power, and a linewidth around 1 MHz were used. Compared with extended cavity diode lasers (ECDL), DFB lasers are less susceptible to the acoustic noise and temperature changes, staying locked for several days [3, 4]. Two DFB lasers are used for cooling and



lasers are turned off and the detection sequence starts.

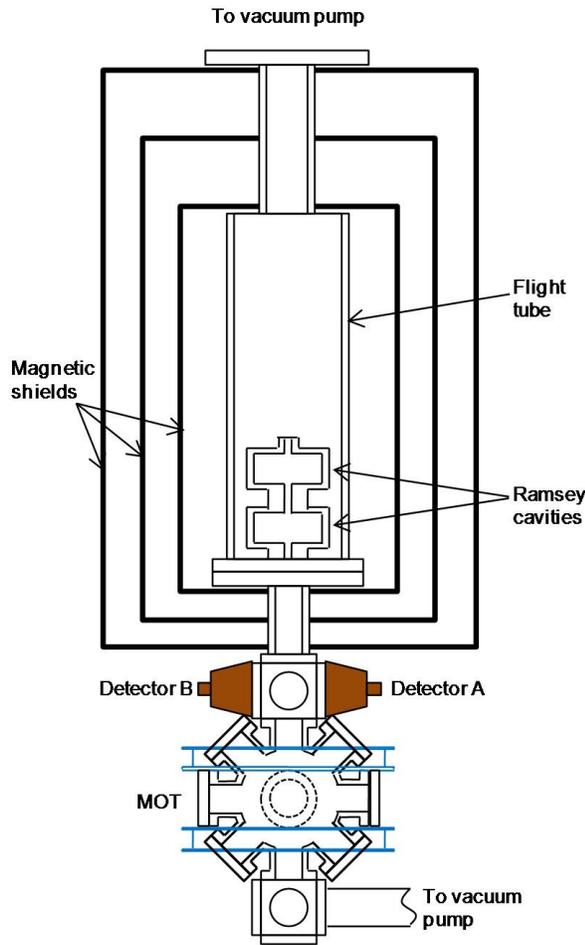


Fig. 2. Schematic of CENAM's Cs fountain clock.

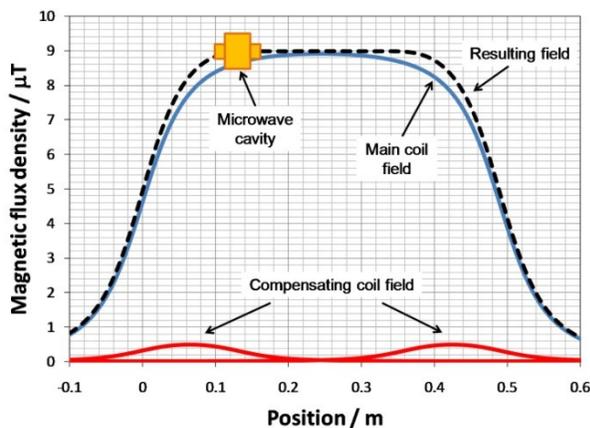


Fig. 3. Calculation of the total magnetic flux density corresponding to the C-field.

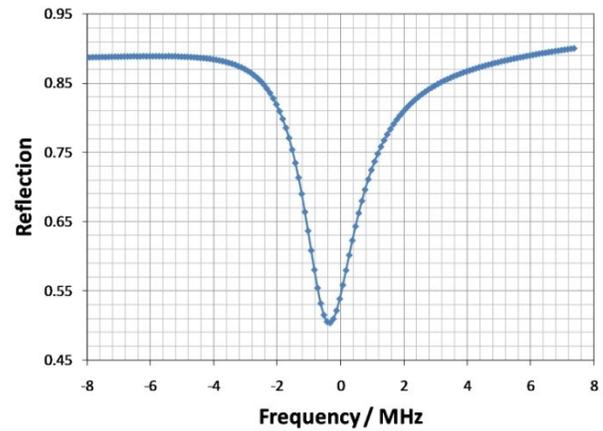


Fig. 4. Reflection spectrum of the lower microwave cavity, where the frequency values are relative to 9192631770 Hz.

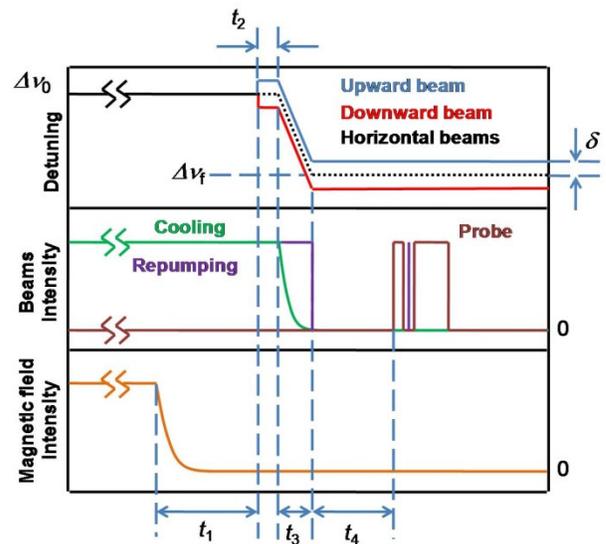


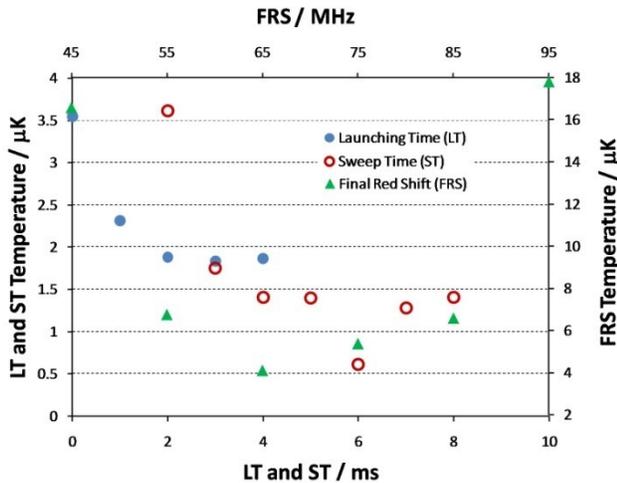
Fig. 5. Timing diagram for cooling and launching process.

The optimum operating parameters of the Cs Fountain were found experimentally. The initial red shift of the cooling lasers ( $\Delta\nu_0$ ) was -16 MHz, the final value of the ramp frequency ( $\Delta\nu_f$ ) was -45 MHz,  $t_2 = 2.5$  ms, and  $t_3 = 1$  ms. Temperature dependence of the atomic cloud with respect to  $t_2$ ,  $t_3$  and  $\Delta\nu_f$  is shown in figure 6, with  $\delta = 2.1$  MHz [8].

### 3.2. Ramsey signal detection

The results presented here were carried out launching the atomic cloud 44 cm above the center of the MOT, that is, about 4 cm over the lower microwave cavity, using  $\delta = 3.4$  MHz. By virtue of no

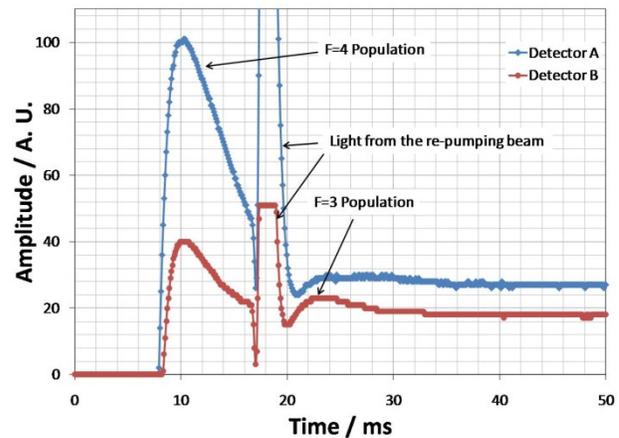
optical pumping stage was performed to populate the  $|6^2s_{1/2}, F=3\rangle$  state, the atoms-microwaves interaction promotes the induced atomic decay  $|6^2s_{1/2}, F=4, m_F=0\rangle \rightarrow |6^2s_{1/2}, F=3, m_F=0\rangle$ . To detect the relative populations of the atomic states after the cloud interacts with the microwave field in double pass, two detectors placed on opposite windows of the detection zone were used (detectors A and B, figure 2). Each detector consists of a Si photodiode together with an ultra low noise transimpedance amplifier ( $10^8$  V/A gain) and an array of lenses to focus the center of the detection zone. The detectors are separated 2 cm relative each other in the vertical so the cloud can be detected in different places and times during its descent. Figure 7 shows a typical detection signal.



**Fig. 6.** Temperature measurements varying some operating parameters of the CENAM Cs-F1 with  $\delta = 2.1$  MHz. Where launching time (LT) and sweep time (ST) correspond to  $t_2$  and  $t_3$  (figure 5), respectively. Final red shift (FRS) corresponds to  $\Delta\nu_f$  (figure 5).

A probe beam tuned to the  $|6^2s_{1/2}, F=4\rangle \rightarrow |6^2p_{3/2}, F=5\rangle$  transition and a re-pumping beam were employed. Both beams travel the same path that the upward cooling beam. When the cloud falls and passes in front of the first detector, the probe beam is turned on during 10 ms, interacting with the atoms in the  $|6^2s_{1/2}, F=4\rangle$  state, at the same time they are removed from the cloud. The probe beam is then turned off for about 5 ms, while a re-pumping beam pulse is used to pump the remaining atoms

from  $|6^2s_{1/2}, F=3\rangle$  state to the  $|6^2s_{1/2}, F=4\rangle$  state. After this, the probe beam is turned on again and the atomic population, previously in the  $|6^2s_{1/2}, F=3\rangle$  state, can be detected. The maximum values of the detected signals (respect to the background of the probe pulse) are used as a measure of the relative number of atoms in the  $|6^2s_{1/2}, F=3\rangle$  and  $|6^2s_{1/2}, F=4\rangle$  states. Dividing each value of the number of atoms by the total sum, the normalized atomic population in each state is obtained.

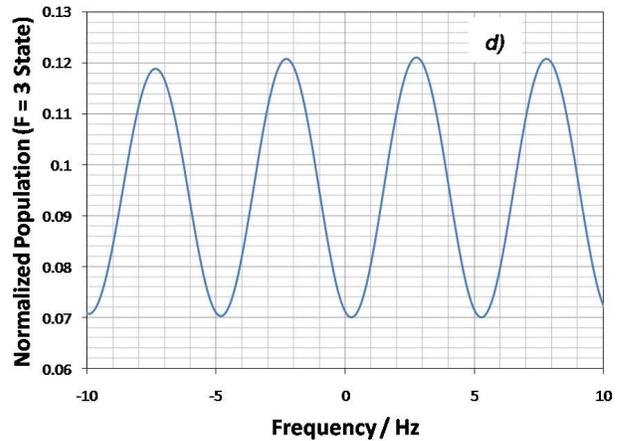
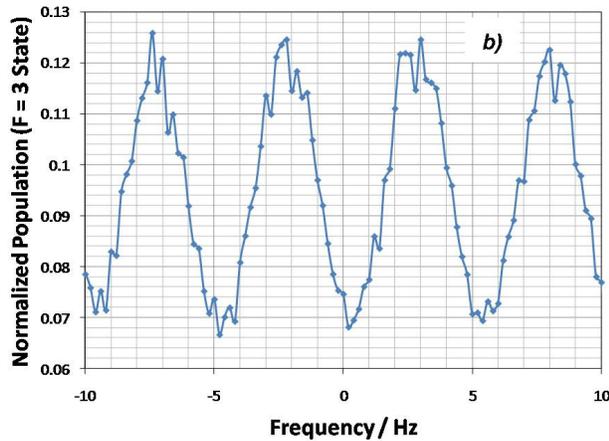
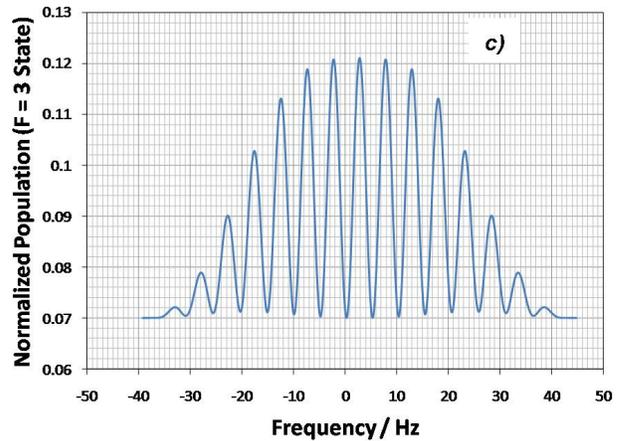
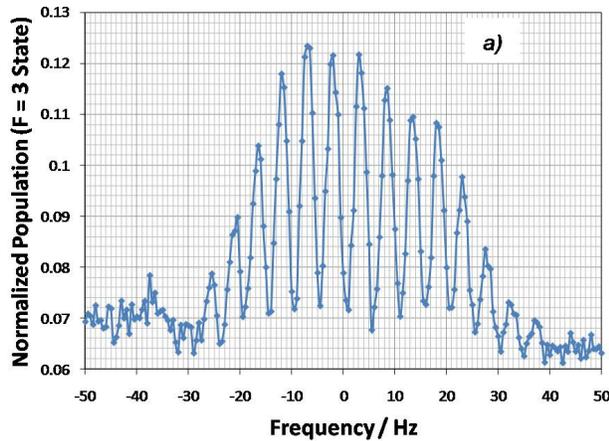


**Fig. 7.** Detected fluorescence corresponding to the detectors A and B.

The microwaves were generated by a HR (high resolution) synthesizer [9] developed at National Institute of Standards and Technology (NIST) under a collaborative program between CENAM and NIST. The synthesizer was referenced to an active Hydrogen maser to ensure a good short time stability. This hydrogen maser has a frequency offset of about  $1 \times 10^{-13}$  relative to the UTC(CNM). The Ramsey pattern obtained with the CENAM's Cs Fountain Clock is shown in figures 8a and 8b, where each point represents the average of 10 launches. Figure 8a shows the full spectrum, using a window of 100 Hz around the central frequency (9192631770 Hz) and a step of 0.5 Hz between measurements. A detail of the central part of the spectrum is shown in figure 8b. The increment here was 0.2 Hz and a window of 20 Hz, observing that the FWHM of the Ramsey fringes is about 2.5 Hz. Similarly, theoretical spectra were calculated using the following equation [10]:

$$P(\Omega) = \int \frac{4b^2 \sin^2\left(\frac{\Omega\tau}{2}\right)}{\Omega^2} \left[ \cos\left(\frac{\Omega\tau}{2}\right) \cos\left(\frac{\Omega_0 T}{2}\right) - \frac{\Omega_0}{\Omega} \sin\left(\frac{\Omega\tau}{2}\right) \sin\left(\frac{\Omega_0 T}{2}\right) \right]^2 \rho(\tau) d\tau, \quad (1)$$

where  $b$  is the Rabi frequency;  $\Omega_0 = \omega - \omega_0$  is the frequency detuning respect to the central angular frequency ( $\omega_0$ );  $\tau$  is the transit time of atoms along the microwave cavity;  $T$  is the transit time of the atoms along the flight tube and  $\rho(\tau)$  is the flight times distribution. Using the operation parameters of the CENAM CsF-1 the theoretical spectra are calculated (Figures 8c and 8d), showing a good agreement with the experimental results.



**Fig. 8.** Preliminary Ramsey spectrums of the CENAM CsF1 Fountain Clock. a) and b) Experimental spectrums. c) and d) Theoretical spectrums.

On the other hand, the central fringe of the Ramsey spectrum is blue shifted around 2.7 Hz from the central value, due mostly to the magnetic field. An estimate of the C-field can be carried out using the Breit-Rabi equation [8]. For the case of the central resonance (with  $m_F = 0$ ), the dependence of the frequency,  $\nu$ , respect to the magnetic flux density,  $B_0$ , is given by:

$$\nu = \nu_{\text{HFS}} \sqrt{1 + \frac{\mu_B^2 (g_I + g_J)^2}{h^2 \nu_{\text{HFS}}^2} B_0^2}. \quad (2)$$

Where  $\nu_{\text{HFS}} = 9192631770$  Hz,  $\mu_B$  is the Bohr magneton,  $h$  is the Plank constant and  $g_I$  and  $g_J$  are de g-factors of the nucleus and the electron, respectively. The magnetic flux density,  $B_0$ , corresponding to a frequency shift of 2.7 Hz is then

about 8.62  $\mu\text{T}$ . Note that this value is quite large compared to the values commonly used in this kind of experiments (of the order of hundreds of nT and frequency shifts around tens of mHz). As discussed in the introduction, the goal of this work is to evaluate only the functionality of the whole experiment, so that the value of magnetic field was completely arbitrary and its calculated value is merely illustrative.

#### 4. CONCLUSIONS

Some preliminary results related with the generation of the Ramsey signal in the atomic fountain clock, CENAM CsF-1, were presented. As a first approximation a pumping procedure was not performed to populate the  $|6^2s_{1/2}, F=3\rangle$  state to generate the Ramsey pattern. The induced atomic decay was used instead of the induced atomic transition, which is most frequently utilized in these experiments. As a consequence of this, a low population of atoms which participate on the Ramsey signal is obtained. Such population is only around 5 percent of total atoms in the cloud (figure 7), due to the optical pumping to the  $|6^2s_{1/2}, F=4, m_F=\pm 4\rangle$  states which is induced by the cooling process in the MOT. This is clearly inconvenient to have a good signal to noise ratio (SNR). It was necessary to carry out an average of several launches in order to improve the Ramsey spectrum. Also, the detection procedure using vertical beams instead of horizontal beams reduces the need of extra optical elements in the detection zone.

In summary, the functionality of the CENAM CsF-1 was tested, obtaining preliminary results that provide important information about the behavior of the whole system under operation. The optical system of the CENAM CsF-1 is currently under renovation. Several improvements are being made with the aim of increase the SNR on the Ramsey spectrum. The main change is related with the replacement of the DFB lasers by a high spectral purity laser (20 kHz linewidth) and high power (up to 2 W) coupled to an Ultra Low Expansion (ULE) optical cavity (2.3 kHz linewidth, 1.49 GHz free spectral range) [11]. With higher powers and high frequency stability, the number of trapped atoms can be increased, minimizing (or virtually eliminating) consequently, the frequency noise in the detection signals. Finally, an optical pumping process to increase the

population in the  $m_F = 0$  state of any of the hyperfine levels of the Cs ground state will be implemented.

#### REFERENCES

- [1] V. Gerginov, N. Nemitz, S. Weyers, R. Schröder, D. Griebisch and R. Wynands, *Metrologia* **47** (2010) 65.
- [2] S. R. Jefferts, et. al., *Metrologia* **39** (2002) 321.
- [3] E. de Carlos and J. M López, *Rev. Mex. Fis.* **50** (2004) 569.
- [4] S. López, J. M. López, E. de Carlos, M. Talavera and N. Shtin, *Measure* **4** (2009) 42.
- [5] E. de Carlos-López, J. M. López, S. López, M. G. Espinosa, and L. A. Lizama, *Rev. Sci. Instrum.* **83** (2012) 116102.
- [6] S. Weyers, U. Hübner, R. Schröder, Chr. Tamm and A. Bauch, *Metrologia* **38** (2001) 343.
- [7] S. López, M. J. López, E. de Carlos, *Medición del índice de refracción del aire a 9.2 GHz usando cavidades resonantes de Ramsey* (Proceedings of the Simposio de Metrología 2010).
- [8] E. de Carlos, J. M. López, M. G. Espinosa, S. López, L. A. Lizama, *Mediciones de temperatura de átomos de cesio-133 ultra fríos en el reloj de fuente atómica del CENAM* (Proceedings of the Simposio de Metrología 2010).
- [9] J.F. Garcia Nava, F.L. Walls, J.H. Shirley, W.D. Lee, and M.C. Delgado Aramburo, *Proc. of the 1996 IEEE International Frequency Control Symposium* (1996) 973.
- [10] J. Vanier, C. Audoin, *The Quantum Physics of Atomic Frequency Standards* (Adam Hilger Bristol, 1989).
- [11] E. de Carlos López, C. A. Ortiz Cardona, J. M. López Romero, S. López López, P. Resendiz Lira, *Ultra stable lasers for applications in Cs fountain clocks* (Submitted to Simposio de Metrología 2014).

## IMPROVEMENTS IN SIM TIME NETWORK AND SIM TIME SCALE PERFORMANCE

J. M. López R.<sup>1</sup>, N. Diaz<sup>1</sup>, E. de Carlos L.<sup>1</sup>, M. A. Lombardi<sup>2</sup>, M. Gertsvoft<sup>3</sup>, and R. de Carvalho<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Centro Nacional de Metrología, CENAM, El Marques, Qro. Mexico

<sup>2</sup>National Institute of Standards and Technology, NIST, Boulder, Colorado, USA

<sup>3</sup>National Research Council, NRC, Ottawa, Canada

<sup>4</sup>Observatorio Nacional, Rio de Janeiro, Brazil

**Abstract:** We report recent results achieved within the Sistema Interamericano de Metrología (SIM) regarding the multinational cooperation program in the field of time and frequency metrology. We discuss the performance of the SIM Time Network (SIMTN) and the SIM Time Scale (SIMT). We emphasize results achieved during the time period from May 2013 to May 2014. We found a significant improvement in both accuracy and stability of the SIMT, with results in good agreement with the RapidUTC(UTCr) time scale published by the Bureau International des Poids et Mesures (BIPM).

### 1. INTRODUCTION

The *Sistema Interamericano de Metrología* (SIM) is one of the five major regional metrology organizations (RMOs) recognized by the BIPM. SIM is the largest RMO in terms of land area, and its members are the national metrology institutes (NMIs) located in the 34 nations of the Organization of American States (OAS). The SIM/OAS region extends throughout North, Central, and South America and the Caribbean Islands. For a long time the SIM region faced several barriers that made it difficult to establish a successful cooperation program in time and frequency metrology. These barriers included large differences in both the populations of SIM nations and in the size of their economies. However, during the last decade SIM has established a very successful multinational cooperation program that has overcome these difficulties. The program simultaneously meets the needs of the well-established SIM laboratories, some of them with long international reputations in time and frequency metrology, as well as the needs of very small countries that are just beginning to establish their time and frequency laboratory.

The SIM time and frequency coordination program has developed customized time transfer equipment that allow SIM NMIs to compare their clocks and timescales. Data from that equipment are processed by the SIMTN servers under common view and all in view GPS techniques. The development of this equipment and associated software, has enabled the formation of two measurement systems that have unified the time and frequency programs of

SIM nations – the SIM Time Network (SIMTN) and the SIM Time Scale (SIMT).

This paper discusses the performance of both the SIMTN and SIMT during the time period from May 2013 to May 2014. Section 2 briefly describes the SIMTN and how measurements of time difference are made, processed and published in real time through the Internet. Section 3 discusses the SIMT computation and its performance. Section 4 briefly discusses how the SIMT scale is computed and how it is used to discipline some SIM national time scales. Finally, Section 5 presents a summary.

### 2. THE SIM TIME NETWORK (SIMTN)

The SIMTN is a clock comparison network for the SIM region. It was developed by the SIM Time and Frequency Metrology Working Group (SIM TFWG) with support from the OAS. The SIMTN is based on common-view observations of the Coarse / Acquisition (C/A) codes transmitted by Global Positioning System (GPS) satellites on the L1 carrier frequency of 1575.42 MHz. This technique is one of several that the BIPM uses to compare remote clocks and to compute Coordinated Universal Time, UTC. The common-view method is simple but effective. When two clocks are not at the same location, the time difference between them can be measured by simultaneously comparing both clocks to a common GPS satellite signal in “common-view” of both sites. The difference between the two comparisons reveals the time difference between the two clocks. In this case, the GPS signal is simply a vehicle used to transfer time from one location to another.

When the GPS is used, the method involves a GPS satellite(S), and two receiving sites (A and B), each containing a GPS receiver and a local clock. The GPS satellite transmits a signal that is received at sites A and B, and both sites compare the GPS signal to their local clock. Site A receives the satellite signal, S, over the path SA that has a delay of  $\delta_{SA}$ . Measurements at Site A of the time difference between clock A and the GPS signal can be written as  $\Delta T_A = T_A - T_S - \delta_{SA}$ , where  $T_A$  and  $T_S$  are the Clock A time and Satellite S time, respectively. Similarly, site B receives the satellite signal, S, over the path SB with a delay  $\delta_{SB}$  and measures the time difference  $\Delta T_B = T_B - T_S - \delta_{SB}$ , where  $T_B$  is the clock B time. Then, the difference between the two measurements  $\Delta T_A$  and  $\Delta T_B$  made at site A and site B, respectively, is an estimate of the time differences between the two clocks A and B. The time difference can be written as

$$\Delta T_{AB} = (T_A - T_S) - (T_B - T_S) = (T_A - T_B) - (\delta_{SA} - \delta_{SB}), (1)$$

where  $\Delta T_{AB}$  is the time difference between clocks A and B. Delays that are common to both paths  $\delta_{SA}$  and  $\delta_{SB}$  cancel even if they are unknown, but uncorrected delay differences between the two paths add uncertainty to the measurement result. The components that make up the  $(\delta_{SA} - \delta_{SB})$  error term include delay differences between the two sites caused by ionospheric and tropospheric delays, multipath signal reflections, environmental conditions, and errors in the GPS antenna coordinates. These factors can be measured or estimated and either applied as a correction to the measurement or accounted for in the uncertainty analysis.

As of May 2014, 19 SIM NMIs have joined the SIMTN (Table 1). The measurements made at each laboratory are transferred via the Internet to three SIM servers. The servers instantly process and publish the data in near real-time. With 19 laboratories participating, the SIMTN is currently publishing  $171(n^2 - n / 2, \text{ where } n = 19)$  bilateral comparisons in real time.

The measurement results can be viewed with any web browser by accessing any of the three SIMTN servers located at the National Institute of Standards and Technology (NIST) in the USA, the National Research Council (NRC) in Canada and the Centro Nacional de Metrología (CENAM) in Mexico. All three servers are linked from the web site of the SIM

TFWG at <http://tf.nist.gov/sim>. Each server displays a real-time grid that shows the most recent time differences between SIM NMIs. The grids receive new data every 10 minutes, and refresh automatically every five minutes. If a user clicks on a time difference value displayed on the grid, a phase plot of the comparison for the current UTC day will appear in the web browser. The phase plots can be adjusted to include up to 200 days of data at once. The numerical results are also graphed as either one-hour or one-day averages and the time deviation (TDEV) and Allan deviation (ADEV) values for the selected data are automatically displayed. In addition to the graphs, numerical values for 10-minute, one-hour, or one-day averages can be viewed in tabular form or copied to a spreadsheet for further analysis.

Table 1. SIMTN participants as of May 2014

Country	NMI	Year of first participation	Time Standard	UTC participant
Antigua	ABBS	2011	SIMTDO	No
Argentina	INTI	2007	Cesium	Yes
Bolivia	IBMETRO	2012	SIMTDO	No
Brazil	ONRJ	2006	Ensemble time scale	Yes
Canada	NRC	2005	Ensemble time scale	Yes
Chile	INN	2010	SIMTDO	No
Colombia	INM	2007	Cesium	No
Costa Rica	ICE	2007	Cesium	No
Ecuador	CMEE	2012	GPSDO	No
Guatemala	LNM	2007	GPSDO	No
Jamaica	BSJ	2007	Cesium	No
Mexico	CENAM	2005	Ensemble time scale	Yes
Panama	CENAMEP	2005	Cesium	Yes
Paraguay	INTN	2008	SIMTDO	No
Peru	SNM	2009	Cesium	No
St. Lucia	SLBS	2010	SIMTDO	No
Trinidad / Tobago	TTBS	2009	GPSDO	No
United States	NIST	2005	Ensemble Time Scale	Yes
Uruguay	UTE	2008	Cesium	No

The real-time feature of the SIMTN allows all network participants to instantly compare their time standards to each other. This benefits all SIM NMIs, including those that already participate in the CIPM CCTF-K001. UTC unique key comparison for time and frequency and so contributing to the computation of the UTC. The SIMTN members that are UTC contributors can check the performance of

their standard without waiting for publication of the BIPM's monthly *Circular-T* report, which includes results that are typically from two to seven weeks old at the time of publication, or for the weekly report of Rapid UTC (UTCr), where the results can be slightly older than one week. Another advantage of the SIMTN is that data are reported every 10 minutes, as opposed to every five days in the case of the *Circular-T*, or every day in the case of reports of the UTCr. This fact makes it much easier to identify short-term fluctuations and to solve measurement problems [1, 2].

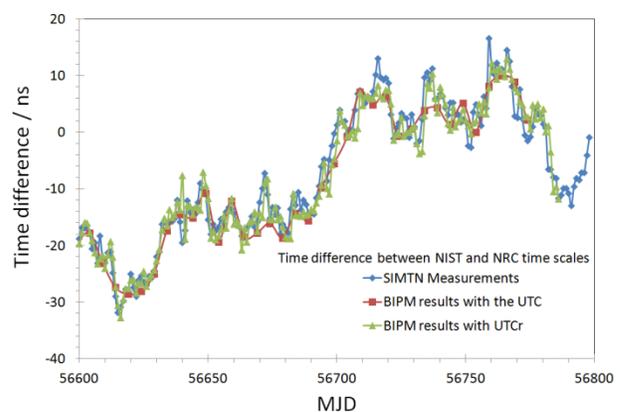
The SIM time scales are referred to as SIMT(*k*), where *k* is the acronym of the NMI. If a SIMTN member, let us say lab *k*, is also a UTC contributor (see Table 1), then the time scales UTC(*k*) and SIMT(*k*) are the same at their origin, that is, both of them are produced with exactly same clocks and algorithm but could differ in the point within the laboratory where they are defined. In other words, UTC(*k*) and SIMT(*k*) are equivalent in frequency, however, there may be a time bias between them due to cable delays.

As an example of the data that the SIMTN produces, Figure 1 shows the time difference between the NIST and the NRC time scales as measured by the SIMTN from MJD 56600 to MJD 56800. Figure 1 also includes the time difference between NIST and NRC time scales when UTC and UTCr are used as common references. It must be mentioned that there is a systematic time difference between UTC(NRC) and SIMT(NRC) of about 13 ns. Such systematic time difference has been corrected in data shown in Figure 1. We have not found another systematic time difference between UTC(*k*) and SIMT(*k*) for  $k \neq NRC$ . As can be noticed from Figure 1, SIMTN time difference data are in good agreement with those derived from the UTC and UTCr BIPM time scales. SIMTN produces similar time differences for any pair of SIM NMIs and those also are in good agreement with time differences when using UTC or UTCr data, if available.

**2.1. SIMTN data accessibility**

As mentioned earlier, SIMTN data can be accessed through three servers located at NRC, NIST and CENAM. The servers are linked at a single web site ([tf.nist.gov/sim](http://tf.nist.gov/sim)). In addition to the measurement results, the site offers free downloads of all publications related to the activities of the working group, and information about past and future working group meetings and workshops.

The web site was redesigned in the early part of 2014 to be HTML5 compatible, which eliminated the need for a Java browser plug-in. The Java plug-in formerly required by the web site was not compatible with many mobile devices, including Android tablets and smartphones, Apple iPads and iPhones, Google's Chrome operating system, and so on. The redesigned web site allows the SIM data to be viewed and graphed from any mobile device, allowing staff members at SIM NMIs and other interested parties to check the performance of their time scale from any place at any time.



**Figure 1.** Time difference between the NIST and NRC time scales as measured by SIMTN, BIPM through the UTC and UTCr.

**3. THE SIM TIME SCALE (SIMT)**

Time keeping for critical applications, such as the generation of the UTC(*k*) time scales, requires reliability, accessibility, stability and accuracy. In order to generate a reliable time scale that is protected against the failure of any single clock, it is common practice to maintain a set of clocks, usually referred to as an ensemble time scales, whose time output is based on the weighted average of the individual clocks. In addition to being immune to a single point of failure, an ensemble of clocks can be used to generate a time scale with metrological characteristics superior to those obtainable from any single clock.

CENAM began work on SIMT in 2008 and it became an operational time scale in 2010. Reference[3] presents a complete discussion of the SIMT algorithm and an analysis of its performance.

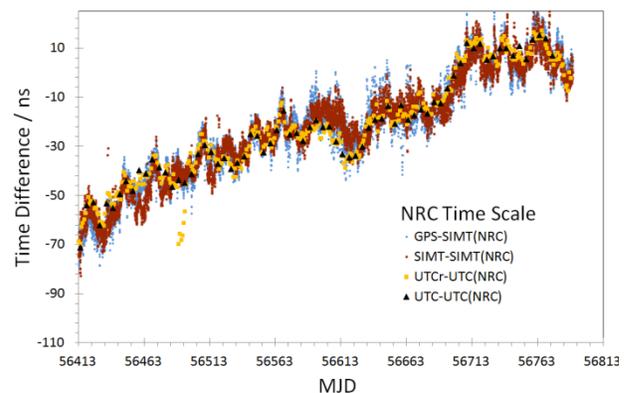
SIMT was designed with several characteristics in mind, specifically i) to be a continuously operated time scale, that is made freely available in real time via the Internet, ii) to include local NMI time scales, SIMT(k), as single “clocks” in the SIMT ensemble, iii) to not be dominated by the clock maintained by any individual NMI, and iv) to provide a traceability path to the SI for smaller laboratories that had not previously engaged in international comparisons. In particular, SIMT was designed to be an instantly accessible reference standard that can be used to monitor the performance of local SIM time scales and operational timing systems in the short, medium and long term. The ability of SIMT to detect short term anomalies in SIMT(k) scales is particularly useful when compared to UTC, which is not available in real time, and which is insensitive to short term fluctuations.

SIMT is a real-time time scale, like the local representations of UTC, UTC(k), that are generated by individual timing laboratories. It was designed with algorithms where exponential filtering is used to predict the time and frequency differences of the clocks with respect to the averaged time scale. Clocks are weighted by estimating their frequency stability in terms of the Allan deviation. For SIMT, the weighting criteria are based on the inverse of the Allan deviation, which is computed by taking into account the previous 10 days of measurements. A 10 day averaging period was selected to minimize the influence of GPS link noise on the computation of SIMT. Note that in our discussion we use the term “clock” to refer to the local SIMT(k) time scales, because each local time scale is treated as one clock in the SIMT computation. It is also important to note that in the case of the six SIM laboratories that contribute to both UTC and SIMT, SIMT(k) and UTC(k) are generated from the same physical signal but a time bias may exist due to cable delays.

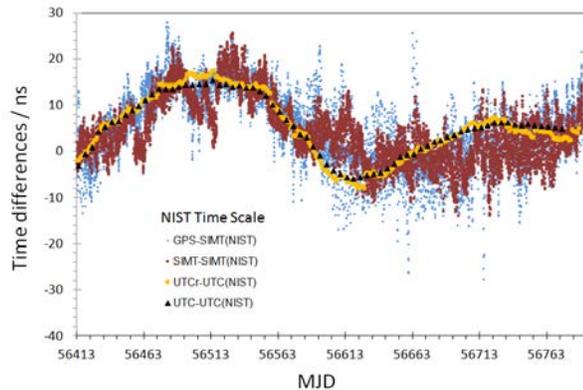
Here we will mention that on 56400 MJD (April 18, 2013) we changed the criteria to assign weights of the SIM NMIs on their participation on SIMT computation. Before April 18, 2013, weights in SIMT were computed as:  $\omega_i \propto 1/\sigma_i(\tau)$ , where  $\omega_i$  is the weight of the clock  $i$  and  $\sigma_i(\tau)$  is the stability of clock  $i$  measured in terms of the Alan deviation.  $\tau$  is an averaging period of 1 day. After April 18, 2013, we added a frequency accuracy term to the weighting algorithm. Currently, the weights on SIMT algorithm are computed according to  $\omega_i \propto \left[ \frac{1}{\sigma_i(\tau)} \right] \times \left[ \frac{1}{|\langle \Delta f_i \rangle|} \right]$ , where  $|\langle \Delta f_i \rangle|$  is the absolute value of the

frequency difference of the clock  $i$  with respect to SIMT frequency. This simple change helped to significantly improve both the accuracy and stability of SIMT. The original model of weights  $\omega_i \propto 1/\sigma_i(\tau)$  was not the best option for SIMT for several reasons. One of these reasons is that the frequency stabilities of SIMT(k) scales have a large dispersion among them and using Allan variance instead of Allan deviation for weights assignment would effectively eliminate contributions from most of SIMT(k) in SIMT, a trend we aim to avoid.

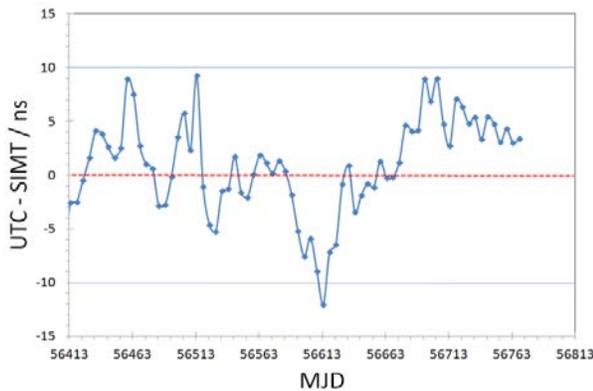
We can analyze the performance of SIMT by comparing it to UTC and UTCr. Figure 2 shows the time differences of the NRC time scale with respect to GPS time, SIMT, UTC, and UTCr from 56413 MJD to 56790 MJD. From this figure we can notice that SIMT stability, for averaging periods of a month or longer, approaches the stability of UTCr. Time differences of SIMT with respect to UTC seem to be smaller than 10 ns. When analyzing the time differences of the NIST time scale (Figure 3) with respect to the GPS time, SIMT, UTC and UTCr, we arrive at similar conclusions.



**Figure 2.** Time differences of the NRC time scale with respect to GPS time, SIMT, UTC and UTCr from 56413 MJD to 56790 MJD.

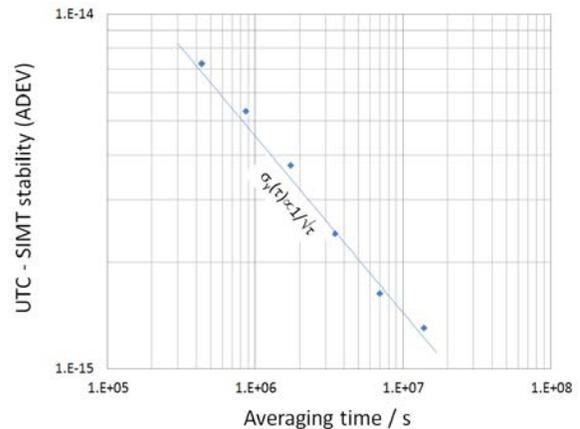


**Figure 3.** Time differences of the NIST time scale with respect to GPS time, SIMT, UTC and UTCr from 56413 MJD to 56790 MJD.



**Figure 4.** Time differences of SIMT with respect to UTC when the NIST time scale is used as a “common clock”.

If we compute the time difference of the SIMT with respect to UTC when the NIST time scale is used as a common “clock”, we find that  $|UTC - SIMT| \leq 10$  ns for most of the time (Figure 4). Figure 5 shows the frequency stability of the time differences UTC – SIMT when the NIST time scale is used as the common reference.



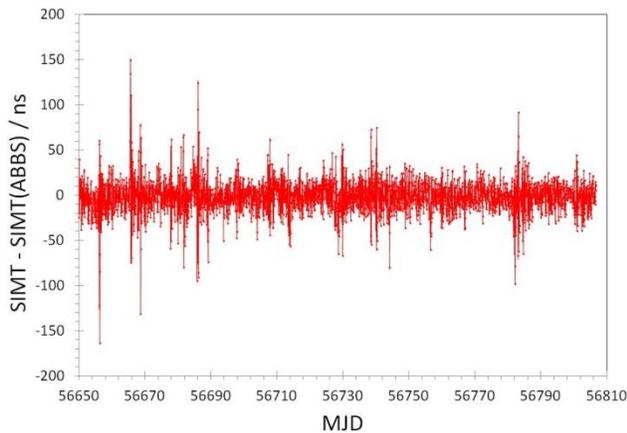
**Figure 5.** SIMT frequency stability when compared to UTC. The NIST time scale is used as a “common clock”.

#### 4. SIMT disciplined clocks

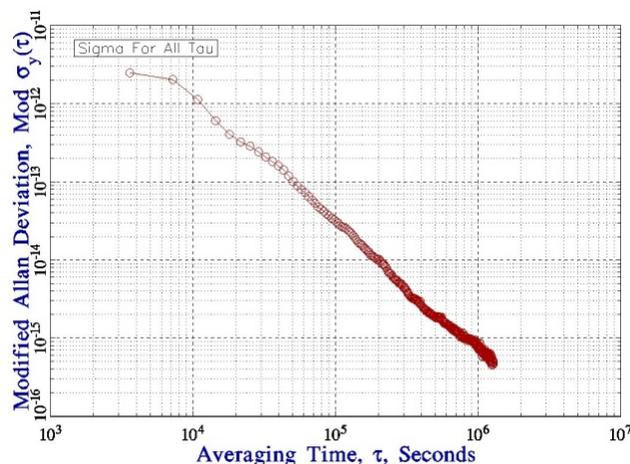
The resources available to be devoted to frequency and time metrology are very limited at many SIM NMIs, and as a result, some laboratories operate rubidium clocks as their national frequency reference. The frequency stability of these clocks is limited to a few parts in  $10^{12}$  per day, and as a result they require daily manual adjustment to keep time within 1  $\mu$ s (1000 ns) of SIMT and UTC. To eliminate the need for manual adjustment, a control system has been implemented to keep these rubidium clocks synchronized and syntonized to SIMT [4].

The control system is currently implemented in Antigua and Barbuda, Bolivia, Chile, Paraguay, and Saint Lucia. The control system is driven by the SIMTN and SIMT. Once the SIMT – SIMT(k) time differences are known, it becomes possible to lock the frequency and time outputs of the rubidium clocks to agree with SIMT by employing basic disciplined oscillator techniques. Disciplined oscillators allow accurate frequency and time signals, controlled by a common reference, to be simultaneously generated at multiple sites. They work by continuously measuring a local oscillator (LO) against a reference source, converting the difference between the LO and the reference to a frequency correction, and then applying this frequency correction to the LO. By continuously repeating this process, a LO is disciplined so that it replicates the performance of the reference. In this system, the rubidium clock is the LO, and the reference source is SIMT.

The frequency stability of a typical Rb clock is near  $4 \times 10^{-13}$  at  $\tau = 1$  hour and about a factor of five worse (a few parts in  $10^{12}$ ) at  $\tau = 1$  day, due to frequency drift and aging. Both the short and long-term stability can be much worse than anticipated at some locations due to poor laboratory temperature control. As example of this SIMT discipline process, Figure 6 presents the time difference from 56650 MJD to 56805 MJD of the SIMT(ABBS) time scale in Antigua with respect to SIMT scale after the disciplining process has been implemented.



**Figure 6.** Time difference of the SIMT(ABBS) respect to SIMT after the SIMT disciplining process. Figure 7 shows the frequency stability of data in Figure 6. Both graphs are typical for any SIMT(k) time scale based on a single rubidium clock, if the SIMT disciplining system is implemented.



**Figure 7.** Typical frequency stability for a rubidium clock when it is disciplined to the SIMT scale.

## 5. SUMMARY

The *Sistema Interamericano de Metrología*(SIM) has developed a number of measurement systems that are designed to coordinate frequency control and timekeeping throughout the Americas. These systems include the SIM Time Network (SIMTN), the SIM Time Scale (SIMT), and the control system for SIMT disciplined clocks. The performance of each of these systems continues to improve, and the results of recent SIMT measurements are in good agreement with published measurements of UTC and UTCr.

## REFERENCES

- [1] M. A. Lombardi, A. N. Novick, López-Romero, F. Jimenez, E. de Carlos-Lopez, J. S. Boulanger, R. Pelletier, R. de Carvalho, R. Solis, H. Sanchez, C.A. Quevedo, G. Pascoe, D. Perez, E. Bances, L. Trigo, V. Masi, H. Postigo, A. Questelles, and A. Gittens, "The SIM Time Network," *J. Res. Natl. Inst. Stan.*, vol. 116, no. 2, pp. 557-572, March-April 2011.
- [2] J. M. López-Romero and M. A. Lombardi, "The Development of a Unified Time and Frequency Program in the SIM Region," *NCSLI Measure J. Meas. Sci.*, vol. 5, no. 3, pp. 30-36, September 2010.
- [3] J. M. López-Romero, M. Lombardi, N. Diaz-Muñoz, and E. de Carlos-Lopez, "SIM Time Scale," *IEEE T. Instrum. Meas.*, vol. 62, no. 12, pp. 3343-3350, December 2013.
- [4] M. Lombardi, J. M. López-Romero, and N. Diaz-Muñoz, "Automated Control of National Time Standards via the SIM Time Scale," *Proceedings of the 10th International Congress on Electrical Metrology (SEMETRO)*, September 2013.

# AVANCES EN EL ESTABLECIMIENTO DEL PATRÓN NACIONAL DE FRECUENCIAS ÓPTICAS DEL CENAM

Sergio López L<sup>1</sup>, Pedro A Resendiz L<sup>1,2</sup>, J Mauricio López R<sup>1</sup>, Mariana Alvarado A<sup>1,2</sup>, Eduardo de Carlos L<sup>1</sup>, Carlos A Ortiz Cardona<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Centro Nacional de Metrología

km 4.5 Carretera a Los Cués, El marqués, Querétaro, C.P. 76248, México

<sup>2</sup>Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Unidad Querétaro

Libramiento Norponiente No 2000, Fracc. Real de Juriquilla, Querétaro, Querétaro 76230, México

Tel: +52 442 2110500, e-mail: [slopez@cenam.mx](mailto:slopez@cenam.mx)

**Resumen:** Un patrón de frecuencias ópticas basado en un peine de frecuencias permite medir frecuencias ópticas directamente con relojes atómicos de Cesio. De esta manera la medición absoluta de frecuencias ópticas puede tener trazabilidad directa a la unidad de tiempo del SI, el segundo. Reportamos los avances en el establecimiento del Patrón Nacional de Frecuencias Ópticas que se desarrolla en el Centro Nacional de Metrología (CENAM), el cual está basado en dos peines de frecuencias ópticas cuyas frecuencias de repetición son 870 MHz y 1.2 GHz.

## 1 INTRODUCCIÓN

Muy pocos descubrimientos científicos han demostrado tener tantas aplicaciones en diversos y variados campos, como el láser. Dichas aplicaciones, sólo por mencionar algunas, van desde dispositivos electrónicos para entretenimiento, como reproductores de discos compactos o videojuegos, hasta complejos sistemas para comunicaciones que transportan grandes volúmenes de información a altas velocidades de transmisión por fibra óptica, pasando por aplicaciones médicas o de caracterización óptica de diversos materiales usados en la industria química y farmacéutica. Particularmente mediciones de alto nivel de exactitud de la emisión de un láser (frecuencias ópticas), trazables a la unidad de tiempo, resulta de vital importancia en campos como la industria de las telecomunicaciones y en metrología dimensional y de tiempo y frecuencia, además de aplicaciones diversas en otros campos de la ciencia y la tecnología. En la actualidad el método de mayor exactitud desarrollado para la medición absoluta de frecuencias ópticas se basa en los llamados peines de frecuencias.

En este trabajo se presentan los resultados preliminares de la caracterización del láser de pulsos ultracortos de un segundo peine de frecuencias ópticas (FC-2) desarrollado en la Dirección de Tiempo y Frecuencia del CENAM, y que junto con el primer peine de frecuencias (FC-1) constituyen la base del patrón Nacional de Frecuencias Ópticas. La sección 2 ofrece un breve resumen sobre antecedentes en cuanto a medición de frecuencias ópticas. En la sección 3 se presenta el arreglo experimental del FC-2, así como los resultados de la

caracterización de los mismos. Finalmente, se presentan las perspectivas y trabajo a futuro de este proyecto.

## 2 MEDICIÓN DE FRECUENCIAS ÓPTICAS

### 2.1 Antecedentes

Antes del desarrollo de las llamadas cadenas de frecuencias [1], la frecuencia de la radiación electromagnética en la región óptica (cientos de TeraHertz) se determinaba por medio de mediciones de la velocidad de la luz y la longitud de onda de la radiación correspondiente. Lo anterior es posible utilizando la relación siguiente:

$$f = \frac{c}{\lambda} \quad (1)$$

Donde  $c$  es la velocidad de la luz en el vacío y  $\lambda$  es la longitud de la onda de la radiación electromagnética en la región óptica. Usando métodos de interferometría láser y con la definición de la unidad de longitud del SI que se tenía en ese momento, basada en un número de longitudes de onda de la radiación de cierta transición de Kr-86, se determinaba la longitud de onda de la radiación electromagnética en la región óptica. Por otro lado, a lo largo de varias décadas, se desarrollaron diferentes métodos para determinar, cada vez con mayor exactitud, la velocidad de la luz sin la necesidad de recurrir a mediciones de frecuencia (en la región óptica). Hacia 1972, usando interferometría láser, relojes de cesio y la primera cadena de frecuencias desarrollada en el NBS (actual NIST), se realizó una de las últimas mediciones de la velocidad de la luz con la mayor exactitud en ese momento, arrojando un valor para

$c$  de 299 792 456.2 (1.1) m/s, [2]. En la 15ª Conferencia General de Pesas y Medidas (CGPM), se recomendó el valor para la velocidad de la luz en el vacío de  $c = 299\,792\,458$  m/s [3] y en el año de 1983, durante la 17ª CGPM, se definió la unidad de longitud del SI, el metro, como la distancia que recorre la luz en el vacío en una fracción de  $1/299\,792\,458$  de segundo, con lo cual, la velocidad de la luz en el vacío queda determinada con un valor exacto:  $c = 299\,792\,458$  m/s [4]. A partir de ese momento, la frecuencia de las radiaciones electromagnéticas debió ser determinada en base únicamente a la unidad de tiempo del SI. Para radiaciones electromagnéticas en la región de microondas y radiofrecuencias, esto no representó mayor problema ya que por un lado, la frecuencia asociada a la definición del segundo (9192 631 772 Hz), está en la región de las microondas, y por otro, la medición de estas frecuencias se ha realizado desde la década de los años 40 del siglo pasado de manera rutinaria usando electrónica convencional. Sin embargo, para frecuencias ópticas, esto representó una dificultad técnica muy fuerte debido a que, hasta ese momento, no existía la tecnología para contar directamente las oscilaciones ultrarápidas del campo eléctrico de una onda electromagnética en la región óptica a efecto de referenciarlas a la unidad de tiempo. Las primeras mediciones absolutas de frecuencias ópticas, se hicieron con las ya mencionadas cadenas de frecuencias. Actualmente la medición absoluta de frecuencias ópticas, se hace de manera rutinaria con peines de frecuencia [5].

## 2.2 Láseres de pulsos ultra-cortos y Peines de Frecuencias.

La base fundamental de los peines de frecuencia ariba en los láseres de pulsos ultra-cortos. Una descripción completa de los principios teóricos de estos láseres se puede encontrar en [5]. Un láser de pulsos ultra-cortos visto en el dominio de la frecuencia, con duración de pulso de algunos femto-segundos que opera en el llamado "amarre de modos" (mode locking), es un dispositivo que emite múltiples (desde cientos de miles hasta millones, dependiendo de la frecuencia de repetición del láser de pulsos ultra-cortos) frecuencias ópticas coherentes igualmente separadas por una frecuencia común, precisamente la frecuencia de repetición ( $f_r$ ) de los pulsos de dicho láser. Los peines de frecuencias encuentran infinidad de aplicaciones en ciencia y la tecnología, teniendo una de sus principales aplicaciones en la metrología dimensional y de tiempo y frecuencia, brindando un

vínculo directo entre la radiación electromagnética en la región visible (cientos de THz) y la región de microondas (decenas de GHz) permitiendo así, de una manera "sencilla" y evitando usar las complejas cadenas de frecuencias [6], la medición absoluta de frecuencias ópticas con trazabilidad directa a la unidad de tiempo del SI, el segundo.

## 2.3 Medición absoluta de frecuencias ópticas usando peines de frecuencias.

Como se ha mencionado anteriormente un peine de frecuencias es la manifestación, en el espacio de las frecuencias, de un tren continuo de pulsos electromagnéticos de muy corta duración. Esta relación se representa gráficamente en la figura 1. Típicamente, en los peines de frecuencias ópticas, la duración de los pulsos es de unas decenas de femtosegundos con un espaciamiento temporal  $T_r$  (periodo de repetición), determinado por el tiempo que tarda un pulso en recorrer la cavidad del láser. Suponiendo que no existe dispersión cromática durante el viaje del pulso por la cavidad, el periodo de repetición está dado por:

$$T_r = \frac{L}{c} \quad (2)$$

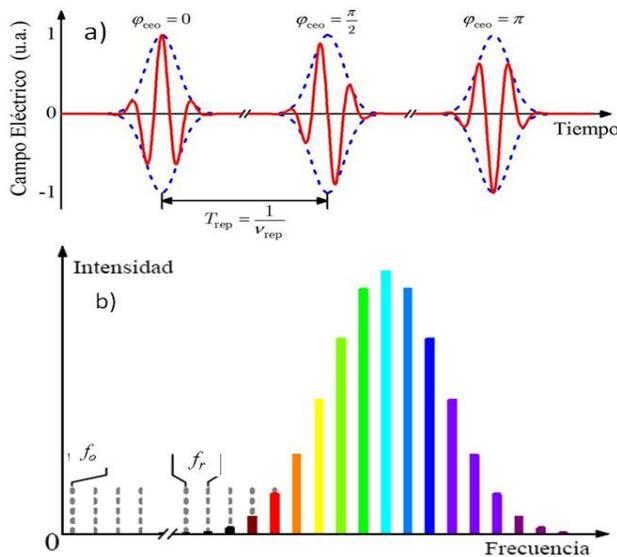
Donde  $L$  es la longitud de la cavidad y  $c$  es la velocidad de la luz en el medio. Por otro lado, el periodo de repetición está relacionado con la llamada frecuencia de repetición de los pulsos de la siguiente manera:

$$f_r = \frac{1}{T_r} = \frac{c}{L} \quad (3)$$

Como se ha mencionado, esta relación es válida si no existe dispersión cromática en la trayectoria que recorre el haz, pero dado que la trayectoria que recorre el haz dentro de la cavidad, cuenta con varios elementos, tales como espejos, lentes, el cristal de Ti:Za y el propio aire, los cuales dispersan cromáticamente el pulso, ensanchándolo a lo largo de varios ciclos, la relación anterior no es completamente válida, por otro lado, estas dispersiones se reducen significativamente con espejos compensadores, llamados espejos "chirp", que contienen varias capas que reflejan la luz a diferentes profundidades dependiendo de la longitud de onda que incide sobre ellos, y la relación dada es una muy buena aproximación para estimar la frecuencia de repetición de un láser de pulsos ultra-cortos.

## 2.4 Determinación y estabilización de la frecuencia de repetición ( $f_r$ ).

La frecuencia de repetición  $f_r$  es uno de los dos parámetros o grados de libertad más importante en un peine de frecuencia.  $f_r$  determina la frecuencia de cada uno de los modos en un peine de frecuencias.  $f_r$  es relativamente fácil de medir utilizando un fotodiodo ultra-rápido y un contador de frecuencias estabilizado a un reloj atómico.



**Fig. 1.** Relación entre un tren de pulsos ultra-cortos en el dominio del tiempo (a) con su correspondiente en el espacio de las frecuencias (b).

Debido a pequeñas fluctuaciones en la temperatura, mismas que provocan variaciones en la longitud de la cavidad, además de otros factores, la frecuencia de repetición en un peine de frecuencias puede variar en varios cientos o incluso miles de Hertz. Esta variación en frecuencia provoca que el peine se abra o se cierre a manera de acordeón. Por medio de un control automático (referido también como lazo de amarre) electrónico y usando como actuador un elemento piezo-eléctrico acoplado a uno de los espejos de la cavidad, a fin de realizar pequeñas modificaciones en la longitud de la cavidad, la frecuencia  $f_r$  puede ser disciplinada a un patrón atómico de frecuencia en la región de las microondas, es decir a un reloj de cesio, de rubidio o un máser de hidrógeno, dependiendo del nivel de estabilidad que se desee, de tal manera que este grado de libertad del peine quede fijo.

**2.5 Determinación y amarre de la frecuencia CEO.**

Otro parámetro o grado de libertad que determina la operación de un peine de frecuencias, es la llamada

frecuencia de corrimiento entre la portadora y la envolvente (frecuencia CEO por sus siglas en inglés *Carrier Envelope Offset*). Un análisis completo del origen de la frecuencia CEO ( $f_o$ ) está fuera del alcance de este trabajo. El lector interesado puede encontrar una buena explicación de este fenómeno en [7]. Nos limitaremos a mencionar que  $f_o$  se origina por la diferencia entre la velocidad de grupo (propriadamente la velocidad del pulso) y la velocidad de fase (la velocidad de la onda portadora), debida principalmente a efectos de dispersión cromática en la trayectoria del haz, esta diferencia de velocidades provoca que la fase ( $\phi_{ce}$  en la figura 1) evolucione en el tiempo de tal manera que después de un periodo de repetición del pulso  $T_{rep}$ , se acumule una diferencia de fase  $\Delta\phi_{CEO}$  entre la portadora y la envolvente entre un pulso y el anterior, tal como se muestra en la figura 2. En el dominio del tiempo, este desfaseamiento no tiene ni un efecto en el periodo de repetición del pulso, ya que la envolvente no se ve afectada. Por otro lado, en el dominio de las frecuencias,  $\Delta\phi_{CEO}$  produce un corrimiento rígido en la frecuencia de todos los modos del peine respecto de la frecuencia cero (origen). Este corrimiento en frecuencia es igual a

$$f_o = \frac{1}{2\pi} \frac{\Delta\phi}{T_r} = \frac{1}{2\pi} \Delta\phi_{CEO} f_r \tag{4}$$

Tomando en cuenta los dos parámetros  $f_r$  y  $f_o$ , la ecuación que determina la frecuencia del n-ésimo modo de un peine de frecuencias es

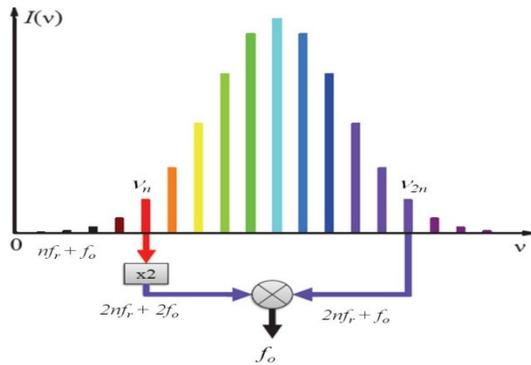
$$v_n = f_o + n f_r \tag{5}$$

donde  $n$  es un número entero, del orden de  $10^5$  a  $10^6$ , dependiendo de  $f_r$ . Para la determinación de las frecuencias ópticas del peine de manera absoluta, éstas tienen que estar referenciadas a la transición hiperfina del  $^{133}\text{Cs}$  que define al segundo. De la ecuación (5) se observa, que dicha determinación, requiere la medición de dos frecuencias  $f_r$  y  $f_o$ , las cuales se encuentran en la región de las microondas. La medición de  $f_o$ , por su propia naturaleza resulta más complicada que la medición de  $f_r$ . Existen métodos interferométricos [4] para determinar  $f_o$ , sin embargo, el método más simple y usado es el de autoreferencia del propio peine. Cuando el espectro del peine de frecuencias se expande a más de una octava, es decir, la región de las frecuencias más altas del espectro, es el doble de la región de las frecuencias más bajas del mismo, la medición de  $f_o$  se facilita considerablemente. Usando un cristal generador de segundo armónico, se dobla la frecuencia de uno de los modos del peine (modo

$n$ ) de la región de baja frecuencia (rojo), la cual es aproximadamente igual a la frecuencia del modo  $2n$  del mismo peine en la región alta de frecuencias (azul), haciendo una mezcla heterodina (batido de frecuencias) entre estas dos líneas, se obtiene la diferencia entre las dos frecuencias, la cual esprescamente la frecuencia CEO. La siguiente ecuación da razón de este hecho.

$$2\nu_n - \nu_{2n} = 2(f_o + nf_r) - f_o + (2nf_r) = f_o \quad (6)$$

Una gráfica del esquema anterior se presenta en la figura 2.



**Fig. 2** Autoreferencia de un peine de frecuencias, que se expande a una octava, el cual consiste en doblar la frecuencia  $\nu_n$  en el rojo y mezclarla con la frecuencia  $\nu_{2n}$ , en el azul. El batido de las dos frecuencias da la diferencia de las mismas,  $f_o$ .

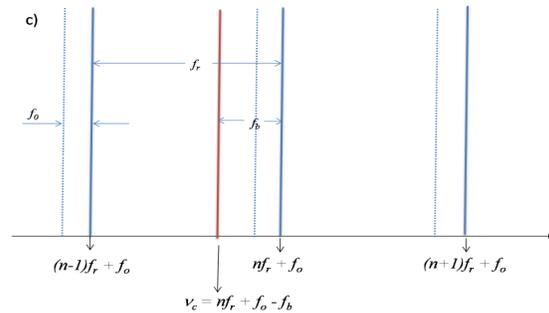
**2.6 Calibración de frecuencias ópticas**

Para medir de manera absoluta la frecuencia  $\nu_l$  de un láser (láser bajo calibración), con un peine de frecuencias, es preciso mezclar de forma heterodina  $\nu_l$  con el  $k$ -ésimo modo del peine de frecuencias  $\nu_k$ , a efecto de generar una frecuencia de batido  $f_b$ , (diferencia de frecuencia entre  $\nu_l$  y  $\nu_k$ ). De esta manera,  $\nu_l$  queda determinado por la ecuación:

$$\nu_l = kf_r \pm f_o \pm f_b \quad (7)$$

Todas las frecuencias ( $f_r, f_o$  y  $f_b$ ) del lado derecho de la ecuación anterior (3) se encuentran en la región de las radiofrecuencias o microondas y pueden medirse directamente con fotodiodos ultra-rápidos y contadores de frecuencia estabilizados a un máser de hidrógeno o a un reloj de cesio. Debido a que  $f_o$  y  $f_b$ , son frecuencias de batido, la medición de estas frecuencias no nos indica si dichas frecuencias son mayores o menores a la frecuencia con la que se están comparando, es decir si se deben sumar o restar de  $kf_r$ , de ahí que se requiera poner los signos  $\pm$  en estas frecuencias, por lo que en realidad se

tienen 4 posibles soluciones a la ecuación anterior. En la figura 3 se presentagráficamente el caso para  $\nu_l = kf_r + f_o - f_b$ . La determinación del signo + ó - se hace de manera directa, variandoprimeramente el valor de la frecuencia  $f_r$  unos pocos hertz, El cambio relativo en la dirección de  $f_b$  determina el signo de  $f_b$ . Una vez determinado el signo de  $f_b$ , se cambia ligeramente el valor de la frecuencia  $f_o$ , y se observa nuevamente el cambio relativo en la dirección de  $f_b$ . De esta manera se determina el signo de  $f_o$ [9]. En ambos casos la variación de las frecuencias se hace cambiando la frecuencia de referencia en los respectivos lazos de amarre.



**Fig. 3** Gráfica que representa la frecuencia bajo calibración en rojo ( $\nu_l$ ), en relación con el  $n$ -ésimo modo del peine de frecuencias en azul sólido. En azul punteado la frecuencia de los modos sin el corrimiento  $f_o$ . Se presenta el caso para el cual se suma  $f_o$  y se resta  $f_b$ .

El parámetro  $k$ (número de modo), puede ser determinado por medio de un medidor de longitud de onda óptico, previamente calibrado y con una resolución mejor que la mitad de la frecuencia de repetición del peine. Sin embargo, estos equipos son sumamente costosos y para tener una buena determinación del valor de  $k$  requieren ser calibrados frecuentemente. Para frecuencias de repetición por arriba de 500 MHz, es posible determinar el número de modo  $k$  sin la necesidad de contar con un medidor de longitud de onda [8,9]. Este método consiste en variar ligeramente  $f_r$ , de tal manera que el modo  $k$  con el que se compara la frecuencia bajo calibración, y que produce el batido  $f_b$  no cambie, de tal forma que tengamos un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas.

$$\nu_l = kf_{r1} + f_{o1} + f_{b1} \quad (8a)$$

$$\nu_l = kf_{r2} + f_{o2} + f_{b2} \quad (8b)$$

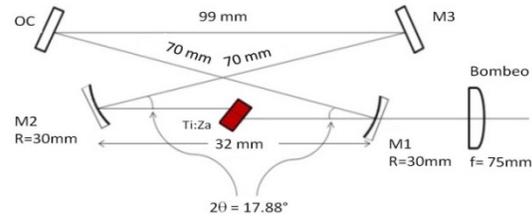
(en este sistema ya se han determinado los signos correctos de las frecuencias de batido y por simplicidad se ha supuesto que son positivos). De

donde se obtiene  $k = \frac{f_{o2} + f_{b2} - (f_{o1} + f_{b1})}{f_{r1} - f_{r2}}$ . Dado que la expresión anterior es un cociente, resulta claro que seguramente el resultado no será un número entero, sin embargo el número  $k$ , debe de ser un entero, por lo que se toma el entero más cercano del valor que da el cociente. Para tener una mayor seguridad en la determinación del número  $k$ , se recomienda hacer varias mediciones cambiando la frecuencia de repetición. Es importante notar que la determinación, de esta manera, del número  $k$ , tiene asociada una incertidumbre que es principalmente debida a las incertidumbres en la determinación de las diferentes frecuencias, sin embargo al tratarse de un número entero, en la práctica, y por los niveles de exactitud requeridos su incertidumbre a nivel de entero debe ser cero. De lo contrario con una incertidumbre de tan solo una unidad en la determinación de  $k$ , para un peine de frecuencias de 1GHz de repetición, se tendría una incertidumbre en la determinación de la frecuencia del modo  $k$ , mayor o igual a 1GHz. De esta manera la frecuencia absoluta de un láser bajo calibración queda completamente determinada usando cualquiera de las ecuaciones (4) y midiéndose seis frecuencias en la región de las microondas. La incertidumbre asociada a la medición de  $\nu_i$  debida a las mediciones de las frecuencias involucradas, se calcula a partir de  $u(\nu_i) = \sqrt{ku^2(f_r) + u^2(f_o) + u^2(f_b)}$ . Donde las  $u(f)$  son las incertidumbres asociadas a las mediciones de las frecuencias en la región de las microondas las cuales se pueden determinar sin mayor problema al nivel de decenas de mili-hertz, (incluso al nivel de mili-hertz). Para peines con frecuencias de repetición de 1 GHz,  $k$  es un entero del orden de  $5 \times 10^5$ , por lo que la incertidumbre en la medición de  $\nu_i$  es alrededor de 70 Hz, que representa una incertidumbre fraccional de partes en  $10^{13}$ , para frecuencias ópticas.

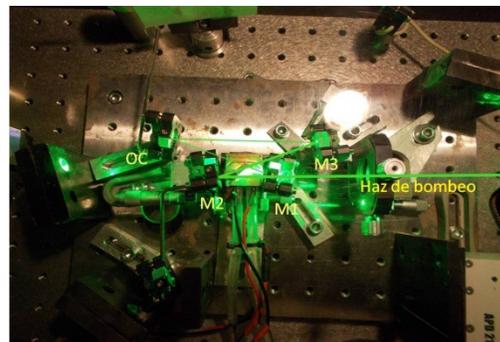
**2. ARREGLO EXPERIMENTAL**

En las figuras 5 y 6 se presenta un esquema y una imagen, respectivamente, del peine de frecuencias FC-2 del CENAM. Dicho peine consiste de una cavidad de anillo de cuatro espejos. El láser de bombeo es un láser de alta potencia modelo Verdi-V8, el cual se opera a 6 W de potencia en modo continuo, ambos espejos M1 y M2, tienen radios de curvatura de 30 mm y películas compensadoras del retraso de la dispersión de grupo (GDD, *Group Delay Dispersion*) de  $-70 \text{ fs}^2$ , para 780 nm, el espejo M3 es un espejo convexo con radio de curvatura de 1 m y sin compensación, el acoplador óptico (OC), tiene una transmisión en 780 nm de

98%, el cristal de Ti:Za tiene un longitud de camino óptico de 2 mm y está cortado en ángulo Brewster, con lo que se tiene un GDD de  $58 \text{ fs}^2$ , el GDD total en el sistema es de  $-24 \text{ fs}^2$ . La longitud total de la cavidad es de 24.8 cm que corresponde a una frecuencia de repetición de los pulsos de 1.21 GHz, cada uno de los cuales tiene alrededor de 22 fs de duración.



**Fig. 4** Esquema del láser de pulsos ultra-cortos del FC-2, los espejos M1 y M2 son espejos compensadores de dispersión (Chirp mirrors), OC, es un acoplador óptico de 98%.

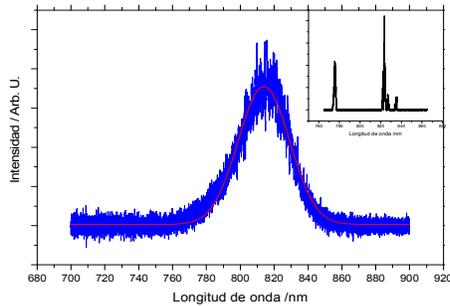


**Fig. 5** Imagen del peine de frecuencias FC-2.

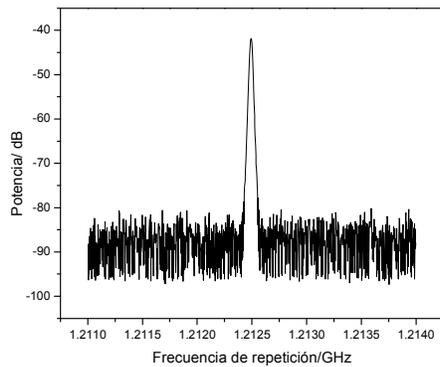
**3. RESULTADOS**

En el recuadro de la figura 6 se muestra el espectro de emisión del láser de Ti:Sa del FC-2 en modo continuo. En el gráfico se observan dos líneas centradas en 776 y 823 nm respectivamente. Cuando el láser de Ti:Za opera en el modo de amarre de modos (*mode locking*) se obtiene una emisión alrededor de 813 nm con un ancho a la altura media de 40 nm, como se observa en la figura 6. Dado que existe una relación estrecha a través de la transformada de Fourier, entre el ancho del espectro de emisión del pulso y su duración, encontramos, que los pulsos producidos en la cavidad, modelados a una forma secante hiperbólica cuadrada tienen una duración mínima estimada de 22fs. En la figura 7 se muestra la frecuencia de repetición del láser pulsando a 1.2 GHz. Se puede observar una emisión limpia sin frecuencias laterales parásitas y con un ancho a la

altura media alrededor de 100 kHz. En la figura 8 se muestra la frecuencia de repetición del láser de pulsos ultra cortos sin estabilizar durante un poco más de seis minutos, se observa un incremento en la frecuencia de repetición a razón de 100 Hz/s, esto debido principalmente a una disminución en la temperatura de la cavidad debido al sistema de enfriamiento ubicado en la base de la misma.



**Fig. 6** Espectro de emisión del láser pulsado del FC-2. la línea roja es un ajuste gaussiano. En el recuadro, la emisión en modo continuo.

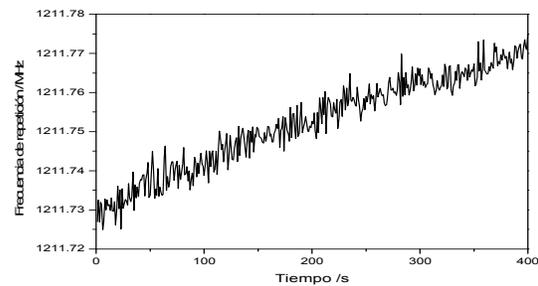


**Fig. 7.** Espectro de la frecuencia de repetición del láser de pulsos ultracortos del FC-2. La señal proviene de un fotodetector ultra-rápido.

**4 CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS**

El CENAM ha desarrollado un segundo láser de pulsos ultracortos de Ti:Sa el cual forma parte del desarrollo de un segundo peine de frecuencias (FC-2). Los dos peines de frecuencias, FC-1 y FC-2, son parte central del desarrollo del Patrón Nacional de Frecuencias Ópticas. La frecuencia de repetición del FC-2 es alrededor de 1.2 GHz, lo cual facilita la determinación de cada uno de los modos del peine de frecuencias, reduciendo la incertidumbre en la medición de frecuencias ópticas, debido al hecho de contar con mayor potencia en cada modo y por otro al determinar con mayor exactitud las frecuencias de batido tanto de  $f_o$ , como de  $f_b$ .

El siguiente paso consiste en desarrollar un sistema para la estabilización de la frecuencia de repetición del FC-2. Para este fin se agregará un elemento piezoeléctrico (actuador) en uno de los espejos de la cavidad para ajustar finamente la longitud de la misma por medio de un lazo de amarre electrónico y estabilizar la frecuencia de repetición al Patrón Nacional de de Tiempo (y frecuencia) del CENAM. Así mismo, se estará desarrollando el sistema para estabilizar la frecuencia de corrimiento CEO, para lo cual se utilizará un modulador acusto-óptico, que permite variar ligeramente la potencia del láser de bombeo, lo cual permitirá a su vez pequeños cambios en la frecuencia CEO. Un control automático estabilizará esta frecuencia al Patrón Nacional de Tiempo.



**Fig. 8.** Frecuencia de repetición de láser de pulsos ultracortos del FC-2.

**REFERENCIAS**

- [1] K. D. Froome, A new determination of the free-space velocity of electromagnetic waves, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **247**, 109-122 (1958).
- [2] K. M. Evenson, J. S. Wells, F. R. Petersen, B. L. Danielson, G. W. Day, R. L. Barger, and J. L. Hall, , *Phys. Rev. Lett.* **29**, pag. 1346-1349 (1972).
- [3] 15ª Conferencia General de Pesas y Medidas
- [4] 17ª Conferencia General de Pesas y Medidas
- [5] Yun Ye and Steven Cundiff, (Ed) *Femtosecond Optical Frequency Comb: Principle, Operation, and Applications*, Kluwer Academic Publishers, Springer Norwell, MA (2004)
- [6] Th. Udem, R. Holzwarth, T. W. Hänsch, *Nature* **416**, 233 (2002).
- [7] Claude Rullieré (Ed.) *Femto second laser pulses, principles and experiments*, Springer Science+Business Media, Inc New York, NY. (2005)
- [8] J. Zhang, Z. H. Lu, Y. H. Wang, T. Liu, A. Stejskal, Y. N. Zhao, R. Dumke, Q. H. Gong,

- and L. J. Wang *Quantum Optics, Laser Physics, and Spectroscopy*, **17** pag 1025-1028 (2007)
- [9] L.S. Ma, M. Zucco, S. Picard, L. Robertsson, R. S. Windeler. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **9**, 1066 (2003).

## ULTRA STABLE LASERS FOR CESIUM FOUNTAIN CLOCKS

E.de Carlos López<sup>1</sup>, C. A. Ortiz Cardona<sup>1,2</sup>, J. M. López Romero<sup>1</sup>, S. López López<sup>1</sup>, P. Reséndiz Lira<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Dirección de Tiempo y Frecuencia, Centro Nacional de Metrología, CENAM  
km. 4.5 Carretera a los Cués, El Marqués, 76246, Querétaro, México.

<sup>2</sup> Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, CINVESTAV, Unidad Querétaro  
Libramiento Norponiente No 2000, Fracc. Real de Juriquilla, Querétaro, Querétaro 76230, México.

Phone: +52 442 2110500, e-mail: [edlopez@cenam.mx](mailto:edlopez@cenam.mx)

**Abstract:** Laser frequency stabilization by *Ultra Low Expansion (ULE)* optical cavities is a recent strategy to create ultra-stable optical oscillators which are fundamental, among other applications, for the new atomic clocks generation based on optical transitions. We present a method to implement an ultra-stable optical oscillator based on an *Extended Cavity Diode Laser (ECDL)* with a linewidth less than  $20\text{ kHz}$  and a high-finesse *ULE* cavity with a quality factor ( $Q$ ) of  $1.52 \times 10^{11}$  and a linewidth one magnitude order smaller compared with the solitary laser's linewidth. The coupling of the laser with the *ULE* cavity is made by using different *ServoLoop Filters (SLF)*. This ultra stable laser is used as a master laser in a Cs fountain clock. The stability is also evaluated calculating *Allan Deviation (ADEV)* and obtaining comparable stability results with cesium commercial clocks for averaging times smaller than  $1\text{ minute}$ . Finally, the generation of high spectral purity microwaves using frequency combs and ultra-stable laser oscillators is discussed as a future work.

### 1. INTRODUCTION

Since its materialization in the 60's [1], the laser has been a fundamental tool in many scientific and technological applications. These light sources, with nearly ideal characteristics, are used as a tool in a wide variety of disciplines ranging from fundamental science to technological applications. Since more than a half of century, we have witnessed an impressive progress in high-precision measurements using laser systems, beginning with the *HeNe* continuous wave laser developed at *Bell* laboratories in the late 60's. Almost immediately of the laser invention, pioneers of the stable laser epoch introduced optical heterodyne techniques to explore the stability of the laser's optical frequency, expecting the few milliHertz linewidth predicted by the *Schawlow-Townes* formula for phase diffusion [2], and instead finding myriad physical processes that broaden and jiggle optical frequencies far beyond that narrow range. After decades and learning effort, most of these technical limitations can be now overcome using new ultra low thermal expansion materials to manufacture optical cavities which coupled to a laser reduce its linewidth making it an ultra-stable oscillator. The intention to bring the oscillators' stability to the limit, responds to many applications that require continuous improvements in both, laser's stability and frequency accuracy. The telecommunication speed of growing and its ability to carry high volumes of data, for

example, require an unprecedented precise time and frequency

measurements. In the field of scientific research, cooling of neutral atoms [3, 4], *Bose-Einstein* condensation [5], precise measurements of the gravitational potential of Earth [6], development of atomic lasers [7] and tests of the fundamental laws of physics, are some of the most recent examples of the application of stabilized lasers, in particular semiconductor lasers. Frequency stabilization of semiconductor lasers requires good control of several parameters that affect the emission characteristics. Temperature and current are two of the most important. Nevertheless, in some applications the current and temperature control are not sufficient by themselves to have high stability and accuracy in the light emission, being necessary the use of high quality frequency references, such as resonant cavities and atomic or molecular systems. These references offer a high control over laser emission parameters including the linewidth, the average frequency and frequency stability. Among the best frequency references are the atomic transitions. In this context, spectroscopy has become a valuable tool not only for the study of atomic structure, but also for the construction of extremely stable frequency references [8]. Nowadays, time and frequency metrology holds quantities that can be measured with the highest accuracy. In the *International System of Units (SI)*,

the second is defined as the duration of 9,192,631,770 periods of the radiation corresponding to the transition between the two hyperfine levels of the ground state of the cesium-133 atom [9]. The unit of time is also used to define three other units (meter, candela and ampere) in the new SI [10] and several other important physical quantities. Atomic clocks based on cesium atoms have achieved fractional uncertainties of 0.11 parts in  $10^{15}$  [11], in these experiments, the manipulation of atomic states with laser light is performed routinely in both, thermal beam atomic clocks with optical pumping, and atomic fountain clocks, whose main component is the *Magneto-Optical Trap (MOT)* [12, 13, 14].

In this work we describe the implementation process of an ultra-stable optical oscillator using an optical *Ultra Low Expansion (ULE)* cavity and an *Extended Cavity Diode Laser (ECDL)* in order to use it as a master laser oscillator in a Cs fountain clock. Also, the stability for different average times respect to commercial cesium's clocks are evaluated by using the *Allan Deviation*. Finally, as a perspective, generation of high spectral purity microwaves using frequency combs and ultra-stable oscillators is introduced.

## 2. EXPERIMENTAL DETAILS

With the aim of operate the *CENAM* cesium fountain clock (labeled as *CENAM CsF-1*) based on an ultra-stable optical master oscillator, some improvements on the *CENAM CsF-1* set up (particularly in the optical part) have been done. The *CENAM CsF-1* master continuous wave laser is a commercial *ECDL* equipped with a low loss interference filter (*RADIANT DYES*, model *Narrow Diode A*), with 2 W maximum output power, 852 nm wavelength (near to the cesium  $D_2$  line), and 20 kHz linewidth. In order to condition the beam to be used in the fountain optical system, an array of cylindrical lenses and diaphragm are used. This laser is frequency prestabilized at the cooling transition of the cesium-133 [ $6^2s_{1/2}, F = 4 \rightarrow |6^2p_{3/2}, F = 5\rangle$ ] and further stabilized to the resonance frequency of an *ULE* optical cavity. The laser's light is splitted to be modulated in four different acousto-optic modulators, which are arranged using cat's eye configuration [15] in order to control the frequency independently to carry out the cooling, launching and detection processes. The re-pumping laser is a *DFB* laser diode with characteristics as those used in the previous optical system [16]. This laser is frequency stabilized at the  $|6^2s_{1/2}, F = 3 \rightarrow |6^2p_{3/2},$

$F = 4\rangle$  cesium transition using the same method as for the master laser. The vertical beams (upward and downward) are feed to the *MOT* using two optical fiber links. Due to the fact that optical fibers implemented do not maintain the light's polarization, manual fiber polarization controllers were used in each link. The detection and re-pumping beams are superimposed to each of them while the horizontal beams are sent by air. With the intention of circularly polarized all beams,  $\lambda/4$  wave plates are disposed in the *MOT*'s windows. The standard geometric arrangement, consisting of four horizontal beams and two verticals beams, is used.

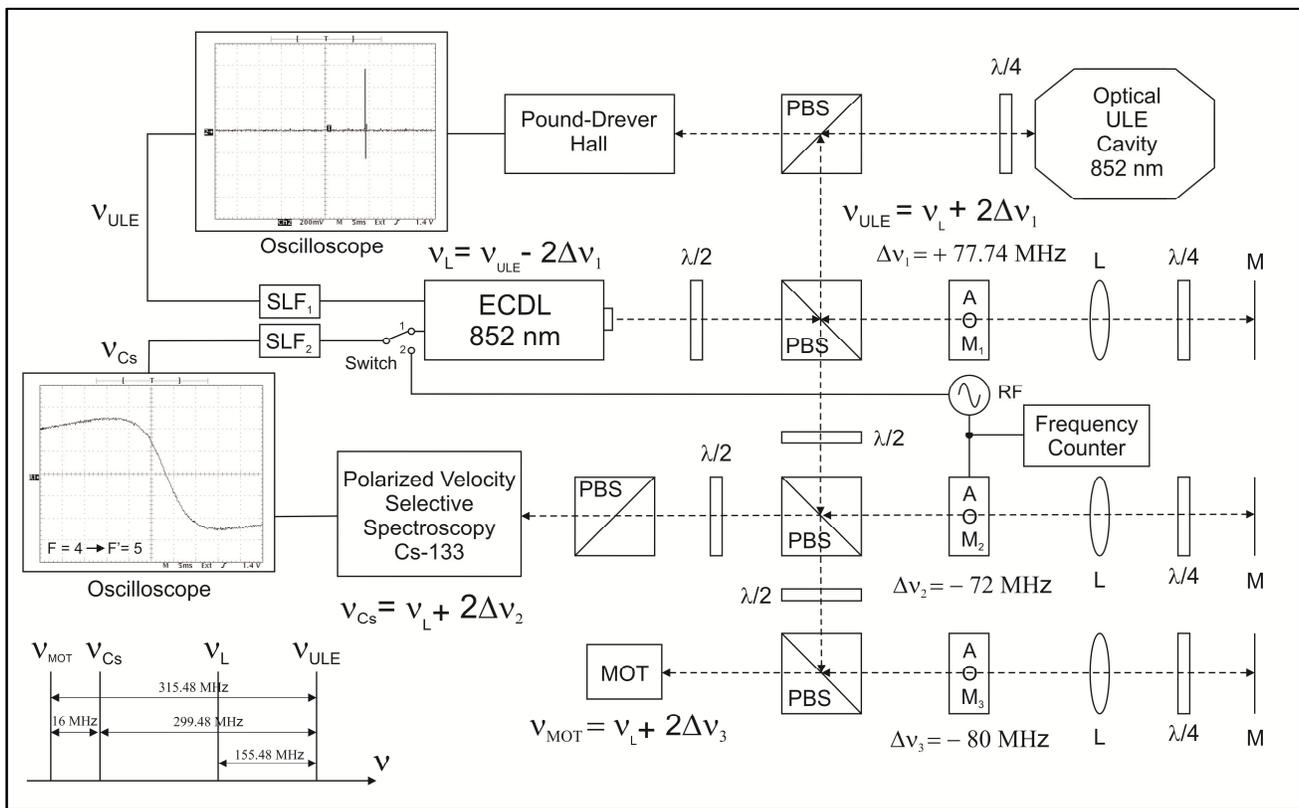
## 3. RESULTS

### 3.1 Laser stabilization via *ULE* optical Fabry-Pérot cavity

In order to reduce the linewidth ( $\leq 20$  kHz) of master laser, an *ULE* optical cavity is used (*Advanced Thin Films*, model *ATF-6020-4 A - 50mm Notched Cavity Assy*). This cavity is designed to be resonant with a wavelength of 852 nm. The cavity linewidth is less than 2.3 kHz with a quality factor ( $Q$ ) of  $1.52 \times 10^{11}$  and a free spectral range ( $\Delta f_{fsr}$ ) of 1.49 GHz. To maintain their high quality characteristics time invariant, the housing of the cavity is kept in a high vacuum atmosphere ( $1 \times 10^{-6}$  Pa) using an ionic vacuum pump. Temperature is controlled around 20 °C within  $\pm 1 \mu\text{K}$ . Additionally, this housing is isolated from environmental vibrations using a case, which absorbs eventual mechanical vibrations (acoustic noise). The *Pound-Drever Hall* technique [17] is used on the *CENAM CsF-1* set up to stabilize a extended cavity laser to an optical cavity. This technique generates an error signal which is used to lock the laser's frequency through a *Servo Loop Filter (SLF)*. The error signal is obtained using reflected light from the cavity instead of transmitted light in order to measure, and suppress, frequency fluctuations that occur faster than the cavity can respond. To monitor the laser's lock, and make the lock process more efficient, we use another error signal from the  $D_2$  cesium-133 line. This signal is obtained using polarized velocity selective spectroscopy [18] and the laser is pre-stabilized at the Cs cooling transition. To avoid magnetic interferences from external magnetic fields, the cesium's cell is located inside of a double layered  $\mu$ -metal magnetic shield. The cavity acts as a band pass optical filter and one of the resonances is located at an arbitrary frequency, which is near to the cooling cesium's transition frequency. Making a frequency scan, starting from the cesium's cooling

transition and increasing the frequency, we found that the closer resonance frequency of the optical ULE cavity is spaced approximately 300 MHz. Using the setup showed in figure 1, a separation of 299.48 MHz between the cavity ( $\nu_{ULE}$ ) and the cesium's cooling transition ( $\nu_{Cs}$ ) was compensated in order to pre-stabilized and lock the laser using a defined frequency which corresponds with a resonance frequency of the optical cavity. The procedure used to compensate that frequency difference and obtain the light with the adequate frequency to be feeded into the MOT, consists in fix a constant shift to the blue ( $\Delta\nu_1 = 77.74$  MHz) and adjust the frequency shift labeled as  $\Delta\nu_2$  until the zero crossing of both error signals coincide ( $\Delta\nu_2 = -72$  MHz). According to figure 1, a shift ( $\Delta\nu_1$ ) to the blue is fixed for a consequent shift of the laser's frequency to the red ( $\nu_L = \nu_{ULE} - 155.48$  MHz), because the laser is locked using cavity resonance frequency ( $\nu_{ULE}$ ). Once the SLF's are activated a reduced linewidth is

obtained ( $< 2$  kHz) becoming the coupled system laser-ULE cavity an optical ultra-stable oscillator. The linewidth reduction is better depending on the velocity response of SLF<sub>1</sub> to correct the laser's frequency. In order to reduce the kinetic energy of cesium atoms, and thereby reduce its temperature (cooling and confinement process), the frequency feeded to the MOT ( $\nu_{MOT}$ ) should be shift to the red respect to the cooling transition ( $\nu_{Cs}$ ) by 16 MHz, so that, via Dopplershift, the frequency difference is compensated and the cooling process occurs efficiently. To achieve that condition,  $\Delta\nu_3 = -80$  MHz and in consequence,  $\nu_{MOT} = \nu_{Cs} - 16$  MHz. The RF frequency selected for this AOM coincides with the optimum operation RF frequency of the AOM's due to the light that is used to manipulate the atoms in the MOT should have the most power possible. For optical cavity and cesium spectroscopy the amount of light needed is small, so the AOM's can operate out of the optimum region.

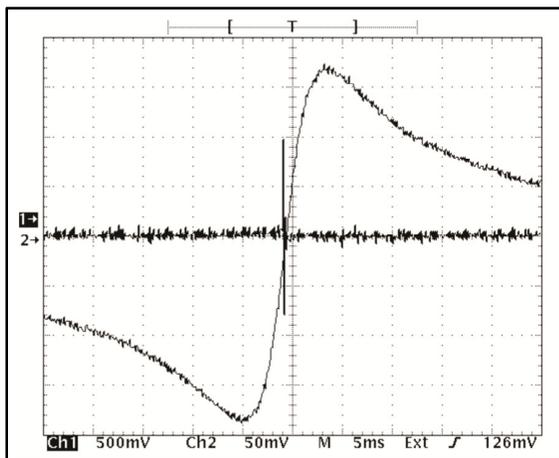


**Fig. 1.** Experimental setup implemented for stabilizing an optical oscillator respect to an ultra-stable optical cavity. Dot lines represent laser's light and solid lines represent electrical connections. The acousto-optical modulators are arranged in double pass configuration (cat's eye configuration) [14]. PBS: polarizing beamsplitter; M: mirror;  $\lambda/2$ : half-wave plate;  $\lambda/4$ : quarter-wave plate; L: lens; MOT: magneto-optical trap; AOM: acousto-optical modulator; SLF: servo loop filter.

### 3.2 Frequency stability limit of the cesium-133D<sub>2</sub> line

Although the optical cavity has features of high quality, such properties are not perfectly time invariant. Even when the frequency stability is brought to practical limits, there are slightly variations (hundreds of kHz) in the resonance frequency observed in long periods of time (weeks or months depending on the experimental conditions).

In order to measure and evaluate these frequency changes, an invariant reference frequency should be used. The atomic references have these characteristics and, in this case, the cesium-133D<sub>2</sub> line is used. Specifically the transition  $|6^2s_{1/2}, F=4\rangle \rightarrow |6^2p_{3/2}, F'=5\rangle$  is used. To monitor the resonance frequency of the cavity, a similar experimental arrangement to that described in figure 1 is used. In this case, the switch before the laser is changed to position 2 and the output signal coming from SLF<sub>2</sub> is led to a frequency RF generator and its output controls the AOM<sub>2</sub> ( $\Delta v_B$ ). In principle, the AOM's frequency shifts were set manually ( $\Delta v_A = 69.74 \text{ MHz}$  y  $\Delta v_B = 80 \text{ MHz}$ ), so that, zero crossing of both error signals coincide as shown in figure 2 and then, the laser is coupled to the optical cavity by activating the SLF, reducing its linewidth consequently.



**Fig. 2.** Error signals with a similar zero crossing corresponding to cesium's spectroscopy and optical cavity. The FWHM of the cesium's dispersion-like signal is around 16 MHz, in contrast to cavity's linewidth (2.3 kHz). The figure corresponds with an oscilloscope's screenshot.

As the cavity resonance frequency is moving, the error signals are separated and the loop filter servo sends a voltage signal proportional to that change, so that, the generator modifies the AOM's frequency until the zero crossing coincidence condition is

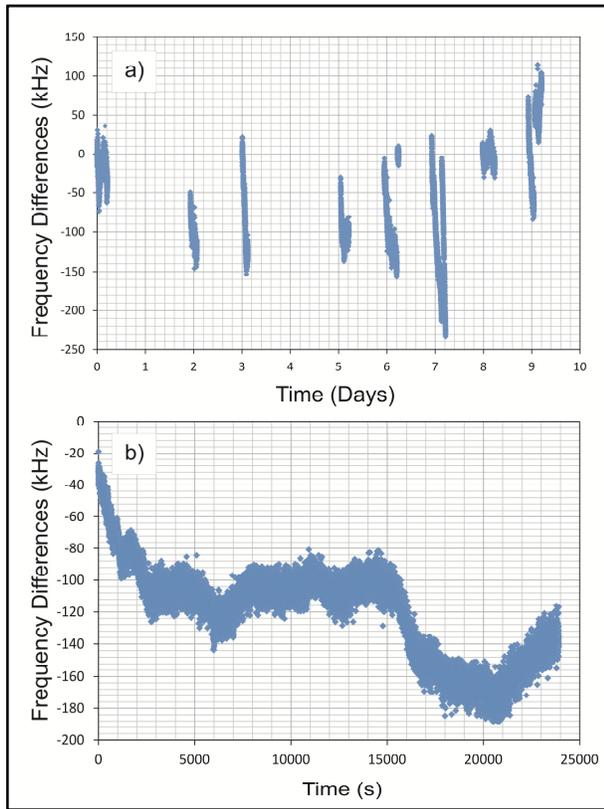
maintained. Therefore, the RF generator's output frequency contains information about the frequency differences between the cavity and cesium spectroscopy. In figure 3a) we present the frequency differences between the cavity and the D<sub>2</sub> line (measured intermittently over 10 days). In that figure, each section corresponds to measurements taken continuously every second during 7 hours in average. Figure 3b) presents the detailed behavior of the frequency differences during day 5.

Due to its special characteristics, the short time stability of the ULE cavity is much better than the stability offered by the cesium saturation spectroscopy. In order to resolve the changes in frequency difference that could be attributable to the cavity, it is necessary to take measurements for long periods of time (weeks) and ensure that variations are not associated with the saturation spectroscopy technique. In our case, due to experimental limitations referred to laboratory temperature control, which is maintained within  $\pm 0.5^\circ\text{C}$ , there is a change in position of the optical elements associated with thermal expansion or contraction.

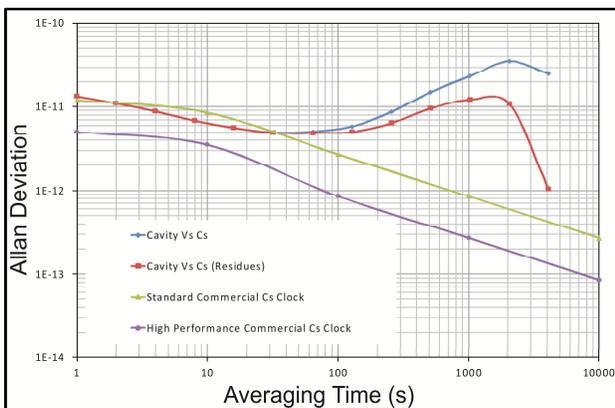
According to this, frequency differences changes in the medium term (a few hours) are also attributed to the cesium's spectroscopy because the alignment alterations produce a voltage change that is interpreted wrongly for the servoloop filter as a frequency variation.

On the other hand, figure 4 presents a graph of Allan Deviation (ADEV) for different averaging times of data shown in figure 3 b). This stability result is compared with stabilities of a standard and a high performance commercial cesium clock [19]. In addition, the ADEV of the frequency difference measurements (figure 3b) are also calculated. According with figure 4, for averaging times smaller than 1 minute, the relative stability of the optical cavity vs. cesium saturation spectroscopy is comparable to the commercial Cs clock's stability.

For longer times, this stability is degraded mostly due to misalignments in the cesium's spectroscopy. Hence, it is necessary to improve the experimental arrangement of cesium's spectroscopy in order to minimize these fluctuations. Once characterized the stability, it is possible to make corrections to the laser's frequency, so the Cs fountain clock can operate for long periods of time, allowing the inclusion of it in time scale to evaluate the time scale stability and accuracy.



**Fig. 3.** Frequency differences between ULE cavity and cesium saturation spectroscopy. a) Intermittently during 10 days. b) Continuously (seconds) during 6.7 hours for day 5.



**Fig. 4.** Allan deviation corresponding to measurements of figure 3 b).

**3.3 Generation of microwaves with high spectral purity using frequency combs: Future work.**

Once characterized, the ultra-stable optical oscillator can serve as a frequency reference (master oscillator) to stabilize at least one of two degrees of

freedom of a frequency comb[20] in order to generate microwave frequencies to interrogate the clock transition in the atomic fountain. A schematic of the entire system is shown in figure 5. The laser frequency,  $\nu_L$ , is compared with the frequency of a frequency comb tooth,  $\nu_n$  (closest to  $\nu_L$ ), so that the beat frequency,  $f_b = \nu_n - \nu_L$  (1), is stabilized to a reference frequency,  $f_1$ , using a phase detector. Thus  $f_b = f_1$ .

The offset frequency,  $f_0$ , is stabilized using the self-referencing method [20]. The frequency of the  $n$ th tooth,  $\nu_n$ , can be found as  $\nu_n = f_0 + n f_r$  (2), where  $f_r$  is the pulse repetition rate. This frequency is doubled and compared with the  $2n$ -th tooth frequency,  $\nu_{2n}$ , resulting  $2\nu_n - \nu_{2n} = f_0$ . Similarly to  $f_b$ ,  $f_0$  is stabilized to a reference frequency,  $f_2$ , to have  $f_0 = f_2$ . From equations (1) and (2), the pulse

repetition rate can be solved obtaining the following equation:

$$f_r = \frac{\nu_L - f_0 + f_b}{n} \quad (3)$$

According with equation (3), the pulse repetition rate inherits the stability characteristics of the ultra-stable optical oscillator where  $n$  represents the scaling factor. Therefore, microwave frequencies with high spectral purity and high stability are obtained.

**4. CONCLUSIONS**

The operation of cesium fountain clocks using ultra-stable oscillators is a novel strategy to manipulate atoms more efficiently, improving the detection process and consequently also improving the signal to noise ratio ( $S/N$ ), which implies a better clock stability.

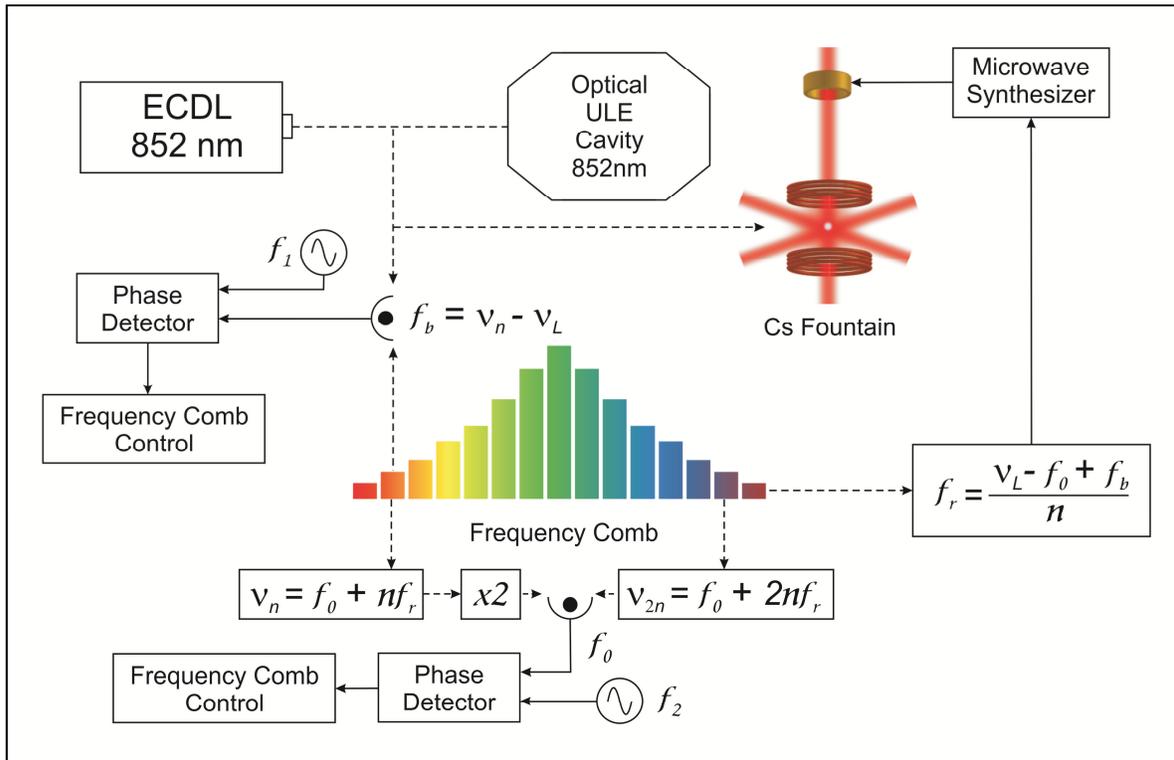
Also, the generation of high spectral purity microwaves using frequency combs permits to achieve better short-term stabilities than traditional microwave oscillators, and consequently improve the performance of cesium fountain clocks in the short-term. To bring these benefits to the CENAMCsF-1, improvements in the spectroscopy technique should be made. That in order to ensure that frequency variations contain information of the optical cavity with the aim to perform real-time corrections and, therefore, be able to operate the Cs fountain clock for long time periods. Despite that, our results are comparable with commercial Cs clocks for short averaging times (smaller than 1 minute).

Among the motivations at CENAM to develop ultra-stable optical oscillators is related with the idea to push the state-of-the-art of atomic time keeping in with the aim to redefine the unit of time in terms of

an optical transition instead of a transition in the microwave region. *ULE* cavities and optical clocks allow optical frequencies to reaching limits ever imagined for their stability and accuracy. Ultra stable and ultra accurate optical frequencies permit the study of fundamental physics and development of new strategic technologies.

**ACKNOWLEDGMENTS**

C. A. Ortiz Cardona thanks *Conacyt-Mexico* for his doctoral scholarship and *CENAM* for equipment, resources and academic support from staff members.



**Fig. 5.** Schematic of CENAM’s cesium fountain using an ultra-stable laser as master oscillator based on a frequency comb. Dot lines represent laser’s light and solid lines represent electrical connections.

**REFERENCES**

[1] R. J. Collins, D. F. Nelson, A. L. Schawlow, W. Bond, C. G. B. Garrett, W. Kaiser, *Phys. Rev. Lett.* **5** (1960) 303.

[2] A. L. Schawlow and C. H. Townes, *Phys. Rev.* **112**, 1940 (1958).

[3] S. Chu, L. Hollberg, J. E. Bjorkholm, A. Cable, A. Ashkin, *Phys. Rev. Lett.* **55** (1985) 48.

[5] E. A. Cornell, C. E. Wieman, *Reviews of Modern Physics* **74** (2002) 875.

[6] D. Meiser, Jun Ye, D. R. Carlson, M. J. Holland, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 163601 (2009).

[7] E. W. Hagle, L. Deng, W. D. Phillips, K. Burnett, C. W. Clark, *Optics & Photonics News* (May 2001) 22.

[8] S. L. Rolston, W. D. Phillips, *Proceedings of the IEEE* **79** (1991) 943.

[9] Helen Margolis, *Nature Physics*, **10**, 82–83 (2014).

[10] Michael Kuehne, *Redefinition of the SI* (Ninth International Temperature Symposium 2012).

[11] Thomas P Heavner et al, *Metrologia* **51** (2014) 174.

[12] W. M. Itano, N. F. Ramsey, *Scientific American*, (Jul 1993) 56.

[13] J. M. López, I. Domínguez, S. López, E. de Carlos, H. Ramírez, *Sup. y Vac.* **13** (2001) 97.

[14] H. Metcalf, *J. Opt. Soc. Am. B* **6** (1989) 2206.

[15] E. A. Donley, T. P. Heavner, F. Levi, M. O. Tataw, and S. R. Jefferts, *Review of Scientific Instruments* **76**, 063112 (2005).

[16] E. de Carlos, J. M. López, M. G. Espinosa, S. López, L. A. Lizama, *Mediciones de temperatura de átomos de cesio-133 ultra fríos en el reloj de fuente atómica del CENAM* (Proceedings of the Simposio de Metrología 2010).

[17] Eric D. Black, *Am. J. Phys.* **69** (2001) 79-87.

- [18] A. Hernández-Hernández, E. Méndez-Martínez, A. Reyes-Reyes, J. Flores-Mijangos, J. Jiménez-Mier, M. López, E. de Carlos, *Optics Communications* **282**, 887–891(2009).
- [19] Operating and Programming Manual, 5071A Primary Frequency Standard (Rev. H, August 14, 2009).
- [20] Th. Udem, R. Holzwarth and T. W. Hänsch *Nature* **416**, 233-237 (2002).

## NIVEL DE SINCRONÍA A LA HORA OFICIAL MEDIANTE NTP

Francisco Javier Jiménez Tapia, J. Mauricio López Romero  
 Dirección de Tiempo y Frecuencia, Centro Nacional de Metrología, CENAM  
 Km 4.5 carretera a los Cues, El Marqués, 76246, Querétaro, México  
 Teléfono +52 442 2110500, e-mail [fjimenez@cenam.mx](mailto:fjimenez@cenam.mx)

**Resumen:** El Centro Nacional de Metrología, CENAM, a través del laboratorio de Escalas de Tiempo de la Dirección de Metrología de Tiempo y Frecuencia, genera la Hora Oficial de Los Estados Unidos Mexicanos mediante un conjunto de relojes atómicos de cesio. La Hora Oficial se disemina a todo el país por diferentes medios, siendo el INTERNET el medio que más se utiliza para este propósito. El CENAM atiende diariamente más de 17 millones de peticiones de sincronía a través del protocolo NTP (*Network Time Protocol*). Este trabajo presenta un estudio sobre el nivel de sincronía a la Hora Oficial que un usuario alcanza a través de los servidores de tiempo NTP del CENAM. Así mismo, presenta resultados del nivel de Jitter de la red, el cual tiene un efecto adverso en el servicio de sincronía por NTP a la hora oficial.

### 1. INTRODUCCIÓN

Entre las funciones del Centro Nacional de Metrología, CENAM, se encuentra la de diseminar la exactitud de los patrones nacionales de medida. Lo anterior se realiza por medio de servicios tecnológicos de la más alta calidad a fin de incrementar la competitividad del país, contribuir al desarrollo sustentable y mejorar la calidad de vida de la población. A efecto de satisfacer las necesidades de medición de tiempo de la sociedad en general, y de la industria en particular, el CENAM, a través del Laboratorio de Escalas de Tiempo de la Dirección de Tiempo y Frecuencia, pone a disposición diversos servicios cuyo objetivo se centra en la diseminación de la Hora Oficial de los Estados Unidos Mexicanos. Para esta tarea, la Dirección de Metrología de Tiempo y Frecuencia del CENAM ha desarrollado diversos mecanismos, desde los más simples como el servicio de la Hora Oficial por teléfono, por medio del cual se anuncia audiblemente la hora del día, hasta los más sofisticados como es el caso de la transferencia de tiempo por técnicas satelitales. En este trabajo se presenta un estudio sobre el nivel de sincronía a la hora oficial cuando se utiliza el servicio de diseminación de la Hora Oficial por Internet. Dicho servicio consiste en diseminar la hora oficial a través de Internet mediante el protocolo NTP (*Network Time Protocol*). Para este efecto, el CENAM cuenta con servidores de tiempo NTP dedicados para este propósito. Cabe indicar que existe una gran variedad de aplicaciones de sincronía vía NTP, esto como resultado del hecho de que el tiempo es la magnitud física más medida en las sociedades modernas. Hacia mayo del 2014, el CENAM atiende diariamente 17.2 millones de peticiones de sincronía por internet. Este número crece sostenidamente.

### 2. LA HORA OFICIAL EN MÉXICO Y ESCALAS DE TIEMPO

De acuerdo a lo publicado en el Diario Oficial de la Federación con fecha 4 de junio del 2007, la institución encargada de la generación de la Hora Oficial en México es el CENAM. La Hora Oficial se genera a partir de la escala de Tiempo Universal Coordinado del CENAM, la cual es referida internacionalmente como UTC(CNM). Las escalas de tiempo resultan de un proceso de integración ininterrumpida de segundos. Existen diferentes tipos de escalas de tiempo, entre las más importantes están: *i*) la escala de Tiempo Universal, UT1. *ii*) la escala de Tiempo Atómico Internacional, TAI y *iii*) la escala de Tiempo Universal Coordinado, UTC. La primera de ellas es una escala de tiempo astronómica cuya unidad básica es el segundo astronómico, definido en términos de los movimientos propios de la tierra. La segunda es una escala de tiempo atómica, la cual es generada a partir de la definición de la unidad de tiempo del SI. Finalmente, la tercera es calculada por el *Bureau International des Poids et Mesures*, BIPM en base a las escalas TAI y al UT1 de acuerdo a las siguientes dos relaciones:

$$UTC - TAI = n, \quad (1)$$

$$|UTC - UT1| \leq 0.9s \quad (2)$$

donde  $n$  es un número entero de segundos. De esta forma, la cadencia de la escala UTC es exactamente igual a la de la escala TAI, sin embargo, ambas difieren por un número entero de segundos. Para asegurar el cumplimiento de la

condición (2), el número  $n$  se ajusta de vez en cuando en base a las condiciones de rotación de la tierra. Con el propósito de asegurar la validez de ambas relaciones es necesario introducir periódicamente a la escala UTC segundos intercalares. Estos segundos se intercalan a las 24h00 UTC los días 31 de diciembre o 30 de junio, en ese orden de preferencia. De 1972 hasta la fecha se ha acumulado una diferencia de 35 segundos entre las escalas UTC y TAI, esto es  $n = -35$  s. El organismo internacional responsable de decidir la inserción de los segundos intercalares en el UTC, asegurando así el cumplimiento de la relación (2), es el *International Earth Rotation and Reference Systems Service* (IERS) [1]. Para la generación del TAI y del UTC el BIPM recibe información de más de 70 laboratorios alrededor del mundo los cuales participan con datos de sus escalas de tiempo UTC locales, mismas que son referidas como UTC( $k$ ). Aquí  $k$  es un acrónimo para identificar a cada laboratorio. Por ejemplo, para el CENAM,  $k = CNM$ . Es importante señalar que las escalas UTC y TAI son escalas de tiempo virtuales, esto es, no existe una señal física que las defina de manera única. En contraparte, las escalas de tiempo UTC( $k$ ) y TA( $k$ ) son escalas de tiempo reales, definidas por una señal física, típicamente una señal de tensión eléctrica de un pulso por segundo. La escala de tiempo UTC(CNM) del CENAM, es la materialización de los Estados Unidos Mexicanos de la escala UTC. La escala UTC(CNM) es una escala de tiempo real generada por un conjunto de relojes atómicos que se mantienen en operación ininterrumpida en los laboratorios de la Dirección de Metrología de Tiempo y Frecuencia del CENAM [2].

### 3. EL PROTOCOLO NTP

El protocolo NTP tiene por propósito revelar el desajuste del reloj local de un equipo de cómputo (usuario) en comparación con el reloj local de un servidor NTP. El protocolo NTP comienza cuando el equipo de cómputo del usuario envía una solicitud de estampa de tiempo (hora y fecha) al servidor de tiempo NTP. Cuando el servidor NTP recibe la petición, éste mide el tiempo de propagación de la información en su desplazamiento a través del enlace entre el servidor y el usuario. A este tiempo de propagación, en el recorrido de viaje redondo, se le conoce como Tiempo Total de Tránsito (*Round Trip Delay*). Una vez que el tiempo total de tránsito (TTT) es medido, y a fin de compensar el efecto que dicho retraso tiene sobre las estampas de tiempo, el servidor NTP introduce un adelanto en la estampa de tiempo que corresponde a la mitad del TTT. De

esta manera, una vez que la computadora cliente recibe la estampa de tiempo ésta ajusta su reloj utilizando la información de la estampa. Existe una gran cantidad de servidores de tiempo NTP disponibles en internet, algunos más confiables que otros en el sentido metroológico. Los servidores NTP del CENAM son considerados de estrato más alto, esto es, estrato 0. Lo anterior se debe a que éstos son comandados directamente por las señales de tiempo y frecuencia del Patrón Nacional de Tiempo. La figura 1 presenta un esquema que ilustra el funcionamiento del protocolo NTP.

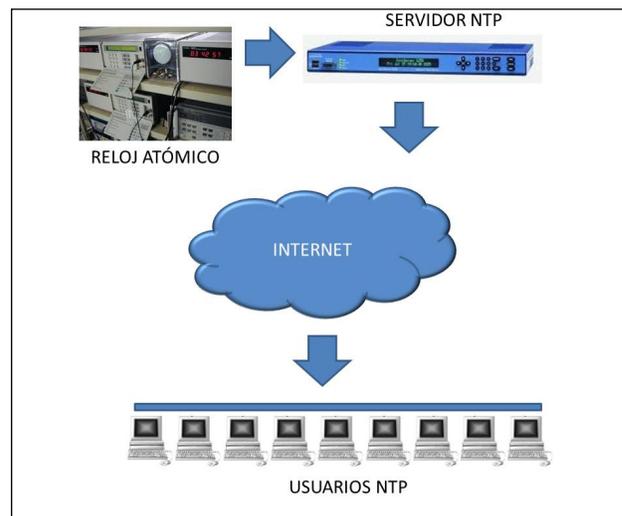


Fig. 1. Esquema simplificado del protocolo NTP.

El protocolo NTP está organizado en una jerarquía dinámica de servidores. El servidor de orden superior recibe la calificación de stratum 0. Éstos servidores NTP están comandados directamente por relojes Atómicos de Cesio. Los servidores de stratum 1 son aquellos que toman la hora de los servidores de stratum 0. Cualquier servidor que tome como referencia un stratum 1 es un stratum 2. De esta forma se genera una jerarquía con la regla de que un servidor NTP es de stratum  $n+1$  si toma como referencia un servidor NTP de stratum  $n$ . El nivel más bajo definido hasta ahora corresponde al stratum 16. En la Internet pueden encontrarse algunas decenas de servidores de estrato 0, cientos de servidores NTP de stratum 1 y algunos cuantos miles de servidores NTP de stratum 2, los que a su vez se encargan de sincronizar a un número mucho mayor de servidores NTP de stratum 3, etc. La jerarquía es dinámica. Un mismo sistema puede ser en un momento stratum 3 y en otro stratum 2, incluso stratum 16 cuando pierde la

sincronización. La jerarquía de un servidor dependerá de qué servidor tome como referencia en cada momento [3].

<b>stratum 0</b>	Referencia de tiempo proveniente de relojes de Cesio.
<b>stratum 1</b>	Servidores NTP.
<b>stratum 2</b>	Servidores NTP secundarios.
<b>stratum 3</b>	Workstations, servidores, dispositivos NTP.

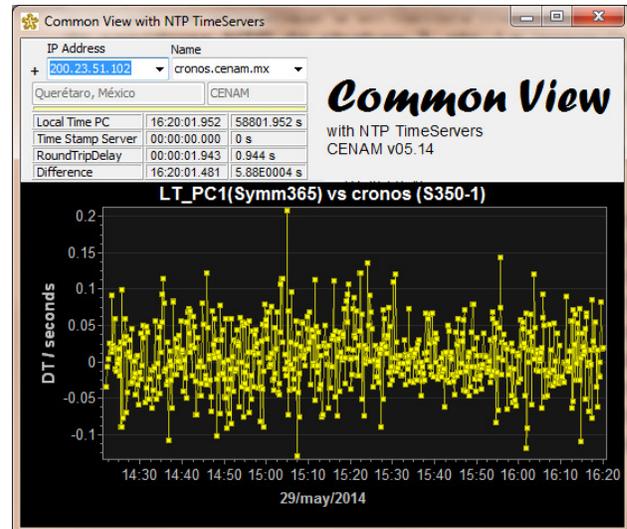
**Tabla 1.** Jerarquía para la sincronización de redes.

El protocolo NTP fue desarrollado precisamente para responder de la mejor manera a las necesidades de sincronía por internet [4]. Existe una amplia gama de software para llevar a cabo sincronización por NTP. Algunos programas informáticos para sincronía NTP permiten al usuario cierto nivel de configuración del mismo. Por ejemplo, estos programas, una vez instalados, permiten configurar el servidor NTP del cual se tomará la hora, así como la frecuencia de sincronización, entre otros parámetros de interés. Los laboratorios nacionales de metrología suelen contar con el servicio de sincronía por Internet (NTP) y la descripción de su servidor puede ser encontrada también en Internet. Para hacer uso del servicio de sincronía por Internet, el usuario necesita conocer el nombre y la dirección IP del servidor que será tomado como referencia. Por ejemplo, el servidor de tiempo NTP para sincronía a la Hora Oficial de los Estados Unidos Mexicanos, tiene la dirección IP 200.23.51.102. Este servidor tiene el nombre "cronos" y se localiza en el Centro Nacional de Metrología, CENAM, ubicado en el Municipio del Marques, Querétaro, México. Es necesario indicar aquí que el servidor de tiempo cronos.cenam.mx es público y emite alrededor de 200 estampas de tiempo por segundo, esto es, 17.2 millones de estampas de tiempo al día.

**4. MEDICIÓN DE SINCRONÍA CON LA ESCALA UTC(CNM)**

El nivel de sincronía que puede alcanzar un usuario cuando utiliza el protocolo NTP depende de varios factores, entre los más importantes se encuentra la incertidumbre en la medición del tiempo total de recorrido [4]. Dicha incertidumbre es debida principalmente a la condición del jitter de la red en el momento que la estampa de tiempo se propaga por la misma. Esto último depende, a su vez, del nivel de tráfico de las redes LAN y WAN. A efecto de determinar el nivel de sincronía con el que se

disemina la Hora Oficial de los Estados Unidos Mexicanos vía NTP, el CENAM ha desarrollado un sistema de medición basado en un software especializado, desarrollado por la Dirección de Metrología de Tiempo y Frecuencia del CENAM, que emplea el protocolo de sincronización SNTP (*Simple Network Time Protocol*) [5]. Dicho programa informático se denomina "Common View with NTP TimeServers" el cual fue desarrollado en Borland C++ Builder 2010.



**Fig. 2.** Software de medición que registra las diferencias de tiempo entre la estampa de tiempo de una PC y la estampa de tiempo de un servidor.

El sistema de medición utiliza, entre otras cosas, dos equipos de cómputo (PC's) que solicitan, vía SNTP, de forma simultánea, la hora al servidor de tiempo del CENAM, cronos.cenam.mx. Los relojes internos de las PCs fueron sustituidos por dos tarjetas especializadas a efecto de que las señales de tiempo y frecuencia de la escala UTC(CNM) sean usadas como referencia de tiempo de estos equipos. Dicho de otra manera, los relojes internos de las PCs tienen exactitud y estabilidad similar a la escala UTC(CNM). Lo anterior se hace a efecto de que las diferencias de tiempo entre las estampas de tiempo que reciben los equipos y sus relojes revelen el nivel de ruido en la red (LAN + WAN). Similarmente, el servidor cronos está comandado por las señales de tiempo y frecuencia de la escala UTC(CNM). El sistema de medición registra las diferencias de tiempo entre el servidor cronos y los relojes de cada uno de los equipos de cómputo. Esto es, cada PC registra, en sendos archivos, las diferencias de tiempo  $\Delta T_1 = T_{PC1} - T_{CRONOS}$  y  $\Delta T_2 = T_{PC2} - T_{CRONOS}$ . Donde  $T_{PC1}$  y  $T_{PC2}$  son los

tiempos de los relojes internos de los equipos PC1 y PC2, respectivamente.  $T_{CRONOS}$  es el tiempo de la estampa que envía el servidor cronos. Las diferencias de tiempo  $\Delta T_1 - \Delta T_2$  corresponden a las diferencias de tiempo entre  $T_{PC1}$  y  $T_{PC2}$ .

$$\Delta T_1 - \Delta T_2 = (T_{PC1} - T_{CRONOS}) - (T_{PC2} - T_{CRONOS}) \quad (3)$$

$$\Delta T_1 - \Delta T_2 = T_{PC1} - T_{PC2} \quad (4)$$

Las diferencias de tiempo entre  $\Delta T_1$  y  $\Delta T_2$  revelan el nivel de sincronía a la hora oficial que alcanza el usuario, mientras que la ecuación (4) revela el nivel

de jitter de la red. Las ecuaciones (3) y (4) corresponden a una técnica de medición que es usada en metrología de tiempo y frecuencia para medir desviaciones de frecuencia entre osciladores ubicados remotamente uno de otro y es conocida como Vista Común [6]. Por lo anterior, la técnica utilizada para obtener los resultados presentados en este artículo la llamaremos *Vista Común del servidor cronos*. A efecto de estar en posibilidad de aplicar esta técnica es muy importante que los dos sistemas de cómputo PC1 y PC2 realicen la petición de sincronía al servidor cronos simultáneamente.

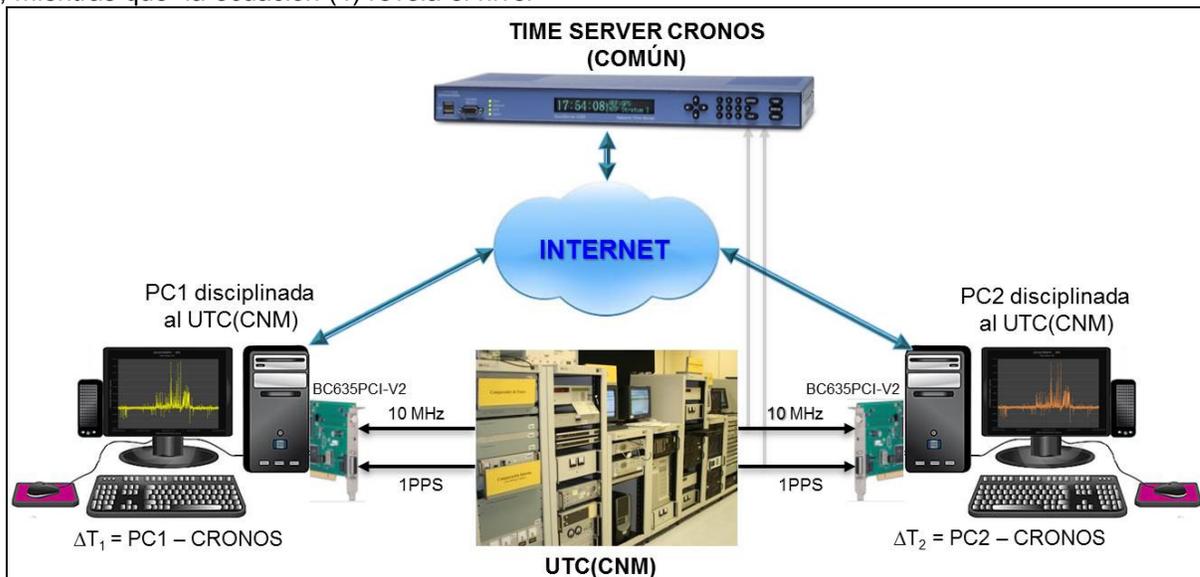


Fig. 3. Esquema detallado de medición.

### 5. RESULTADOS

Se efectuaron mediciones de Vista Común a los tres servidores de tiempo NTP que operan en el CENAM, descritos en la tabla siguiente los cuales son comandados directamente por las señales de tiempo y frecuencia de la escala UTC(CNM).

SERVIDOR	MODELO	PETICIONES	PÚBLICO
cronos	Sym S350	7000 / s	Si
cronos2	Sym S100	3200 / s	No
cronos3	Sym S350	7000 / s	No

Tabla 2. Servidores de tiempo del CENAM.

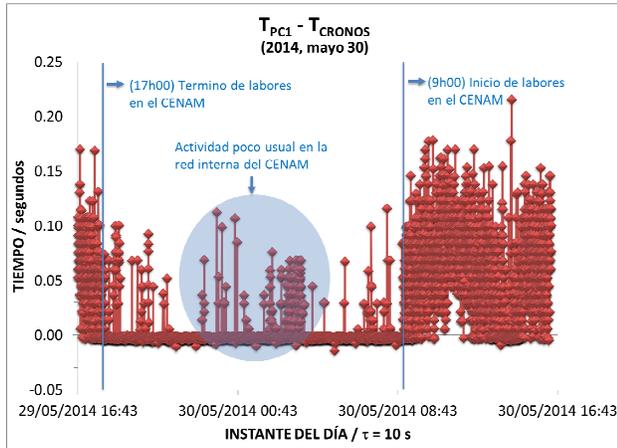
#### 5.1. Mediciones de Vista Común con el servidor cronos.cenam.mx.

A continuación se presentan los resultados obtenidos considerando al servidor cronos.cenam.mx (IP 200.23.51.102). En la tabla 3, se muestran, a manera de ejemplo, las primeras 5 mediciones efectuadas por la PC1. La primera columna corresponde a la Fecha Juliana Modificada (MJD) que corresponde al 30 de mayo del 2014, fecha en la cual se realizaron las mediciones aquí presentadas. La segunda columna muestra la hora del reloj de la PC1 en el instante justo en el que se realizó la medición. La columna 3 indica el valor de la estampa de tiempo del servidor cronos. Finalmente, la cuarta columna muestra las diferencias de tiempo entre la hora de la PC1 y la del servidor cronos. Cabe indicar que las diferencias de tiempo toman en cuenta la corrección por el TTT.

MJD	$T_{PC1}$ s/día	$T_{CRONOS}$ s/día	DIFF /s
56806.598612	51720.054	51720.084	-0.0340

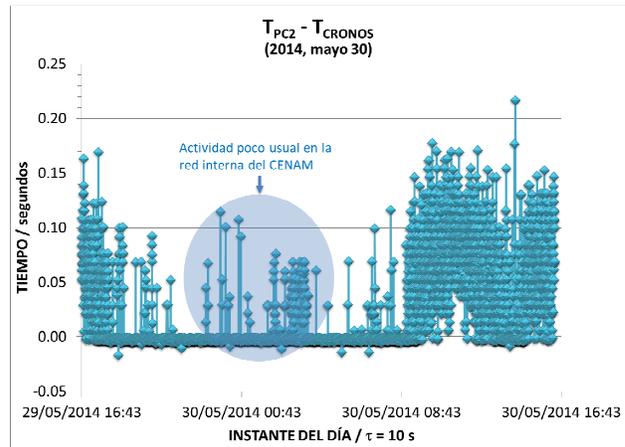
56806.598728	51730.094	51730.056	-0.0065
56806.598959	51750.078	51750.038	+0.0035
56806.599075	51760.118	51760.034	+0.0260
56806.599306	51780.036	51780.004	+0.0130

**Tabla. 3.** Primeras 5 mediciones realizadas entre la PC1 y el servidor de tiempo cronos.cenam.mx con  $\tau = 10$  s.

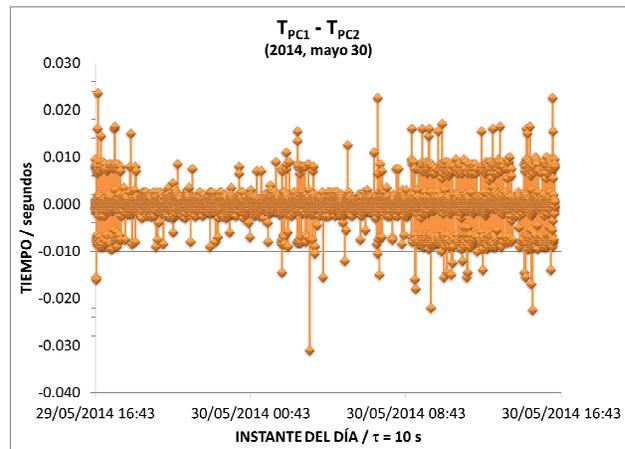


**Fig. 4.** Diferencia de tiempo entre el tiempo de la PC1 y el servidor cronos.cenam.mx.

En las mediciones que se muestran en las Figuras 4 y 5 se observa claramente el efecto del tráfico de la red interna (LAN) del CENAM. Normalmente en horario no laborable, entre las 17h00 y las 9h00 la actividad de la red LAN del CENAM disminuye considerablemente. De manera que el nivel de jitter observado durante horas no laborables está por debajo de los 5 ms. Cabe indicar que en la fecha en la que se realizaron las mediciones que se muestran en las figuras 4 y 5 se efectuaron acciones de mantenimiento de la red del CENAM. Los efectos de dicha acción de mantenimiento se resaltan en un círculo en ambas figuras. Es interesante notar que los gráficos de las Figuras 4 y 5 son prácticamente idénticos. Esto es indicativo de que las mediciones se realizaron, efectivamente, de forma simultánea. Ambas mediciones son afectadas de manera idéntica por la actividad de la red LAN del CENAM, que a su vez presentó valores inusualmente altos a ciertas horas de la noche por efecto de la actividad de mantenimiento. En la Figura 6 se presentan las diferencias entre las mediciones de  $T_{PC1} - T_{CRONOS}$  y  $T_{PC2} - T_{CRONOS}$  las cuales corresponden a las diferencias de tiempo entre la PC1 y la PC2. Dichas diferencias de tiempo miden el estado del Jitter en la red.



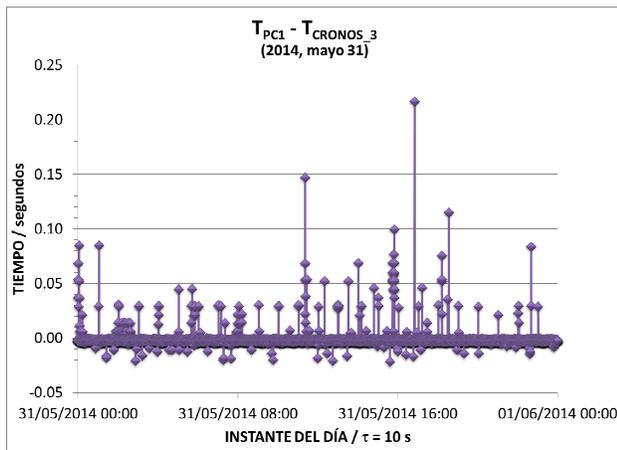
**Fig. 5.** Diferencia de tiempo entre el tiempo de la PC2 y el servidor cronos.cenam.mx.



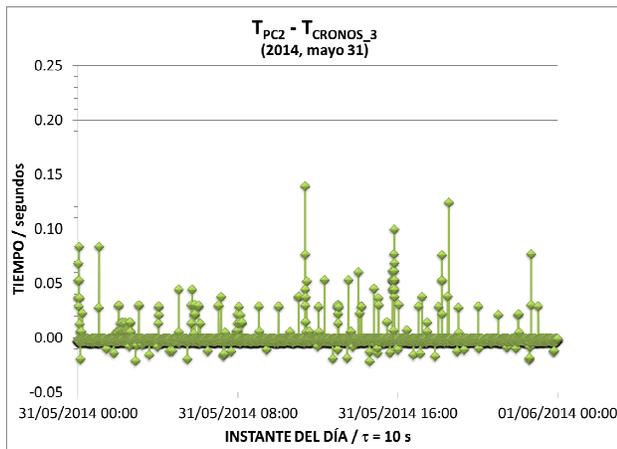
**Fig. 6.** Resultados de Vista Común con el servidor cronos.cenam.mx.

**5.2. Mediciones de Vista Común con el servidor cronos3.cenam.mx**

A continuación se muestran los resultados de medición en Vista Común del servidor de tiempo cronos3.cenam.mx. El servidor cronos3.cenam.mx funciona como respaldo (*back up*) del servidor principal cronos.cenam.mx. En las Figuras 7 y 8 se presentan las diferencias de tiempo  $T_{PC1} - T_{CRONOS\_3}$  y  $T_{PC2} - T_{CRONOS\_3}$ . Las mediciones inician a las cero horas del sábado 31 de mayo del 2014 y terminan a las cero horas del domingo 1 de junio, 2014. En este caso, prácticamente no se observa efecto por actividad en la red del CENAM. El método de Vista Común revela que el jitter en la red para esa fecha específica fue cercano a  $\pm 3$  ms.



**Fig. 7.** Diferencia de tiempo entre el tiempo de la PC1 y el servidor cronos3.cenam.mx.

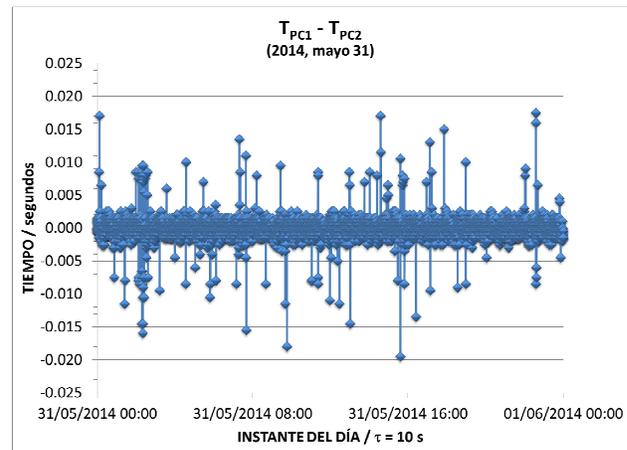


**Fig. 8.** Diferencia de tiempo entre el tiempo de la PC2 y el servidor cronos3.cenam.mx.

**6. CONCLUSIONES**

Se presentó el sistema de medición que emplea la técnica de medición de “Vista Común del servidor de tiempo cronos.cenam.mx” la cual permite medir el nivel de jitter del enlace usuario / servidor. Así mismo, se mide el nivel de sincronía a la hora oficial al que puede aspirar un usuario cuando utiliza el protocolo NTP. Se encuentra que el nivel de sincronía y de jitter depende de las condiciones de tráfico en la red y que ésta a su vez varía a lo largo del día. El nivel de sincronía por NTP a la hora oficial de los Estados Unidos Mexicanos varía entre 10 ms y 100 ms. Las mediciones se realizaron mediante dos equipos de cómputo cuyo hardware fue modificado a fin de que el reloj de éstos fuera

comandado directamente por la escala de tiempo UTC(CNM).



**Fig. 9.** Resultados de Vista Común con el servidor cronos3.cenam.mx.

Los resultados muestran que el nivel de Jitter es cercano a 3 ms. Así mismo, los resultados obtenidos son de gran utilidad pues permitirán realizar mejoras en el esquema de conectividad al servidor NTP tanto interna como externamente al mismo tiempo que permiten conocer la incertidumbre que los usuarios tienen en el servicio de sincronía vía NTP a la Hora Oficial de los Estados Unidos Mexicanos.

**REFERENCIAS**

- [1] International Earth Rotation Service (IERS), Observatoire de Paris 61, Avenue de l’Observatoire – 75014 Paris, Francia.
- [2] J. M. López-Romero and N. Diaz Muñoz, “Progress in the generation of the UTC(CNM) in terms of a virtual clock”, Metrología, 45 (2008) S59–S65.
- [3] D.L. Mills, “Simple Network Time Protocol (SNTP)”, RFC1361, Network Working Group report, University of Delaware, August 1992.
- [4] D.L. Mills, “Network Time Protocol (NTP)”, RFC956, Network Working Group report, COMSAT Laboratories, September 1985.
- [5] F. Jiménez and J. M López, “Sincronización de la hora oficial con servidor NTP cronos del CENAM”, Simposio de Metrología 2012.
- [6] V. molina, M. G. López, A. A Montoya, J. M. López, H. Jardón and J. M. Figueroa, “Common View Technique Applied to the Link CENAM-LAPEM”, IEEE Transactions on Instrumentation and measurement, Vol. 48, No. 2, April 1999.

Simposio Metrología 2014

Obra creada por el Centro Nacional de Metrología,  
Km. 4.5 carretera a los Cués, Mpio. El Marqués, Querétaro, CP 76246.

Fecha de publicación: Noviembre 2014

La versión final fue editada en formato de Documento Portable, PDF.

Coordinación editorial:

Carlos Alberto Galván Hernández

Compilación:

Luis Omar Becerra Santiago

Daniel Cárdenas García, Héctor Alfonso Castillo Matadamas

Raúl Herrera Basurto, Luis Manuel Peña Pérez

Diseño de la portada:

Salomón Aguilar Hernández.