

RESULTADOS DE LAS INTERCOMPARACIONES A NIVEL NACIONAL E INTERNACIONAL EN MEDICIÓN DE VOLUMEN

J. Manuel Maldonado R., Roberto Arias R., Heinz Luchsinger V.
Centro Nacional de Metrología
División Flujo y Volumen
km 4,5 Carr. a los Cués; El Marqués, Qro.
rarias@cenam.mx, mmaldona@cenam.mx, heinzl@cenam.mx

RESUMEN

En años recientes el CENAM ha participado en comparaciones a nivel internacional en medición de volumen de 20 L y 50 L, empleando como patrones de transferencia recipientes volumétricos de acero inoxidable de construcción especial. Dentro de los países que han comparado sus sistemas primarios de medición de volumen con México se cuentan: Alemania, Canadá, Estados Unidos de Norteamérica, México, Costa Rica, Jamaica, Brasil, Uruguay, Perú y Argentina. A nivel nacional, se han desarrollado proyectos de intercomparación en medición de volumen a 20 L, con la participación del CENAM y de los Laboratorios de Calibración Acreditados. En este trabajo se presentan los resultados de las comparaciones mencionadas.

I INTRODUCCION

En un país, como México, cuya economía depende en gran medida de las exportaciones de petróleo crudo, cada día toma mayor importancia el establecimiento de acuerdos de reconocimiento mutuo en materia de servicios de calibración y medición. Tales acuerdos tienen como propósito minimizar las barreras técnicas al comercio entre las naciones. Hoy en día, bajo el liderazgo del BIPM (Bureau International des Poids et Mesures) los Centros Nacionales de Metrología (CNM) del mundo trabajan para lograr la firma de un acuerdo a través del cual todos los servicios de calibración que sean realizados por un CNM sean reconocidos por cualquier CNM del mundo. [1]

Los acuerdos de reconocimiento mutuo, en las diferentes magnitudes de medición, habrán de lograrse en base a la participación en proyectos de intercomparación en las diferentes magnitudes de medición, y en base a la operación de un sistema de calidad determinado.

En materia de medición de volumen de líquidos, el CENAM ha participado desde 1997 en diferentes proyectos de intercomparación a nivel internacional; incluso, con la responsabilidad del liderazgo técnico. Los países con los que CENAM ha tenido oportunidad de compararse en medición de volumen son: Estados Unidos de Norteamérica (NIST), Canadá (NRC), Alemania (PTB), Costa Rica (ONNUM), Jamaica (JBS), Perú (INDECOPI), Uruguay (LATU), Brasil (INMETRO), y Argentina (INTI).

En el ámbito nacional, la industria cada día demanda mayor número de servicios de calibración de instrumentos de medición de volumen, y con niveles de incertidumbre cada vez menores. Dicho crecimiento en la demanda de servicios ha motivado el nacimiento de diversos laboratorios de calibración, que han logrado su acreditación como laboratorios secundarios de calibración ante la Entidad Mexicana de Acreditación A.C.. De semejante manera que los CNM's, los laboratorios

secundarios que operan en México participan en intercomparaciones en medición de volumen, con el objeto de dar certidumbre y confianza a quienes demandan sus servicios. En 1998, bajo el liderazgo del CENAM, se inició y concluyó un proyecto de intercomparación en medición de volumen de 20 L, por método gravimétrico en el que tomaron parte todos los laboratorios secundarios acreditados. Es objeto de este artículo la difusión de los resultados obtenidos en los diferentes eventos de intercomparación, nacionales e internacionales.

II COMPARACIONES EN EL AMBITO INTERNACIONAL

II.1 Medición de volumen a 50 L, por método gravimétrico

Durante el año de 1997, y bajo el liderazgo del CENAM, se llevó a cabo la intercomparación en medición de volumen a 50 L, por método gravimétrico, empleando como patrón de transferencia el Patrón Nacional de Volumen de México: una pipeta de acero inoxidable diseñada para entregar 50 L, a una temperatura de referencia de 20 °C (ver figura 1). Los laboratorios que participaron en este proyecto de comparación son: National Institute of Standards and Technology (NIST-USA), National Research Council/Industry Canada (NRC-Canadá), Physikalisch Technische Bundesanstalt (PTB-Alemania) y el Centro Nacional de Metrología (CENAM-México), [2]



Fig. 1 Patrón nacional de volumen; empleado como patrón de transferencia en la intercomparación de medición de volumen a 50 L

El diseño del patrón de transferencia se debe al PTB, y fue fabricado en México. Su geometría es tal que la resolución en el tubo de rebosamiento es de 0,1 mL/mm y la superficie interior posee un acabado superficial tipo espejo con el propósito de lograr valores de repetibilidad (estimada en base a la desviación estándar experimental de las mediciones) del orden de 0,005 % o mejor.

Los cuatro laboratorios determinaron el volumen que entrega la pipeta aplicando el método gravimétrico y usando agua bidestilada como fluido de trabajo. Cada laboratorio siguió su propio procedimiento para la determinación de la masa de líquido que entrega el patrón de transferencia. En Industry Canada se usa el método de pesado de sustitución simple y se dispone de una balanza electrónica. En NIST y en CENAM se emplea el método de doble sustitución usando una balanza comparadora como herramienta en determinación de la masa de líquido. En el PTB se usa una balanza de brazos iguales y se aplica el método de sustitución simple para la determinación de la masa de agua entregada por la pipeta.

El modelo matemático genérico empleado para la determinación del volumen de la pipeta, a una temperatura de referencia de 20 °C es el siguiente [3]:

$$V_{20^{\circ}\text{C}} = \left(\frac{(m_2 - m_1) * \left(1 - \frac{\rho_{\text{aire}}}{\rho_s} \right)}{\rho_{\text{agua}} - \rho_{\text{aire}}} \right) * (1 - \alpha(t - 20)) \quad (1)$$

donde:

$V_{20^{\circ}\text{C}}$: volumen que entrega la pipeta, a una temperatura de referencia de 20 °C, [L]

m_2 : masa de agua mas la masa del recipiente, [kg]

m_1 : masa del recipiente vacío, [kg]

ρ_{aire} : densidad del aire, a las condiciones atmosféricas locales [4], [kg/m³]

ρ_{agua} : densidad del agua bi-destilada, a la temperatura actual. Este valor se obtiene de la aplicación de la ecuación de Patterson y Morris [5], Kell [6], Watanabe [7], Takenaka and Masui [8] o Wagenbreth and Blanke [9], [kg/m³]

ρ_s : densidad de las masas, [kg/m³]

α : coeficiente de dilatación térmica del material de construcción de la pipeta (= 47,7E-06 °C⁻¹)

t : temperatura del metal, y del líquido (se asumen iguales), [°C]

el modelo matemático anterior puede sufrir ligeras modificaciones, dependiendo de la técnica de pesado usada en cada uno de los laboratorios.

En la tabla 1 y fig. 2 se muestran los resultados obtenidos durante esta comparación, se incluye la mejor estimación así como el valor de incertidumbre del volumen que entrega la pipeta de 50 L. En todos los laboratorios, las mediciones se realizaron al menos en dos días de trabajo, por lo que la declaración de incertidumbre incluye cierta aportación por reproducibilidad. La incertidumbre que se declara es expandida con un factor de cobertura k=2, en todos los casos y fue estimada de acuerdo con la GUM 1995 [11].

En la fig. 2 se aprecia que todos los resultados están comprendidos en el intervalo de - 0,003 % hasta + 0,006 % respecto del valor promedio; se aprecia también que solamente en el caso de las mediciones de CENAM2 y IC/NRC no existe “traslape” en los intervalos definidos a partir de la incertidumbre expandida declarada por dichos laboratorios.

laboratorio	fecha	volumen	mediciones
CENAM1	octubre 1997	50 000,6 ± 3,6	9
PTB	noviembre 1997	50 003,8 ± 1,7	8
NIST1	diciembre 1997	50 002,8 ± 0,8	10
CENAM2	marzo 1998	50 005,5 ± 3,6	22
CENAM3	agosto 1998	50 001,8 ± 3,7	12
NIST2	septiembre 1998	50 001,7 ± 1,2	11
IC/NRC	septiembre 1998	50 000,8 ± 1,2	3

Tabla 1 Resultados de medición de la pipeta de 50 L.

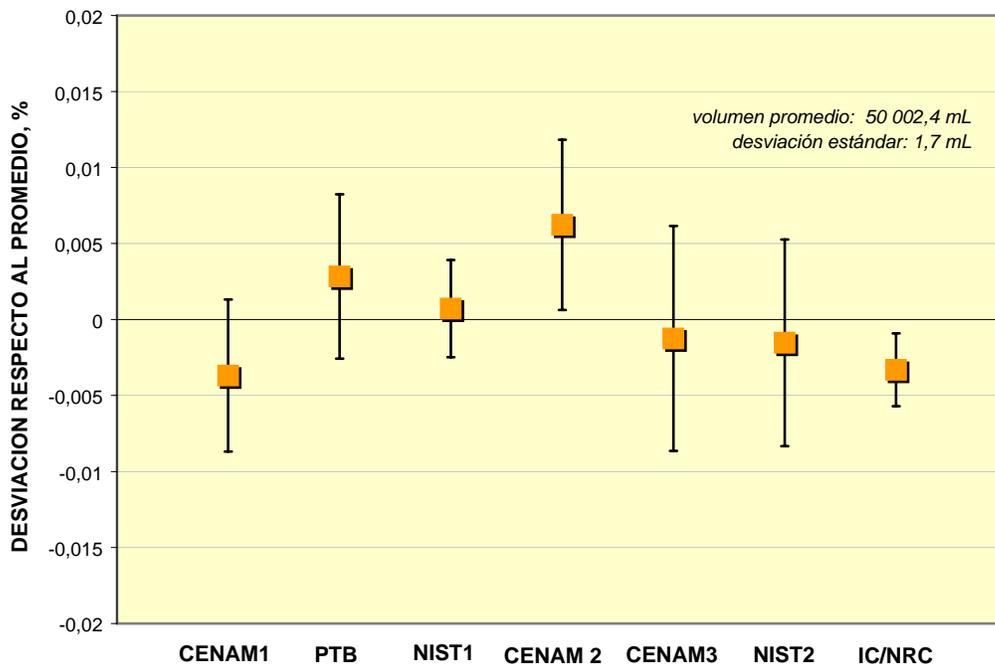


Fig. 2 Resultados de la comparación en medición de volumen a 50 L (participantes: México, Estados Unidos de Norteamérica, Canadá y Alemania)

II.1 Medición de volumen a 20 L, por método gravimétrico

Durante 1999 y en el marco del Sistema Interamericano de Metrología (SIM), se desarrolló bajo el liderazgo del CENAM una intercomparación en medición de volumen a 20 L usando como patrón de transferencia un patrón volumétrico de acero inoxidable de 20 L. Los laboratorios que participaron en este ejercicio de comparación son: Industry Canada/NRC (Canadá), NIST (USA), CENAM (México), ONNUM (Costa Rica), JBS (Jamaica), INDECOPI (Perú), LATU (Uruguay), INMETRO (Brasil) e INTI (Argentina).

El patrón de transferencia usado para esta comparación es un patrón volumétrico de 20 L con escala de lectura (ver fig. 3) en el cuello, con división mínima de 5 mL, de fabricación mexicana. La calibración del patrón volumétrico se realizó por el método gravimétrico usando agua bi-distilada como fluido de trabajo, y aplicando un procedimiento de calibración para determinar el volumen *a contener* del patrón volumétrico.

De igual forma que para la comparación de volumen a 50 L, el modelo matemático empleado para la determinación del volumen que contiene el patrón volumétrico es el que se indica en la ecuación 1. En la tabla 2 se muestran los resultados de calibración obtenidos por cada uno de los laboratorios participantes.

Los valores de incertidumbre que se muestran en la tabla 2 fueron estimados de acuerdo con la GUM 1995 y en todos los casos se expresan con un factor de cobertura, $k=2$. Como laboratorio piloto, CENAM propuso que todos los participantes incluyeran en su presupuesto de incertidumbre una contribución de 1,4 mL debido a la resolución en la escala de lectura del patrón de transferencia, siendo ésta la contribución dominante en la incertidumbre estándar combinada para el volumen del patrón a la temperatura de referencia.



Fig. 3 Patrón de transferencia empleado en la intercomparación de medición de volumen a 20 L.

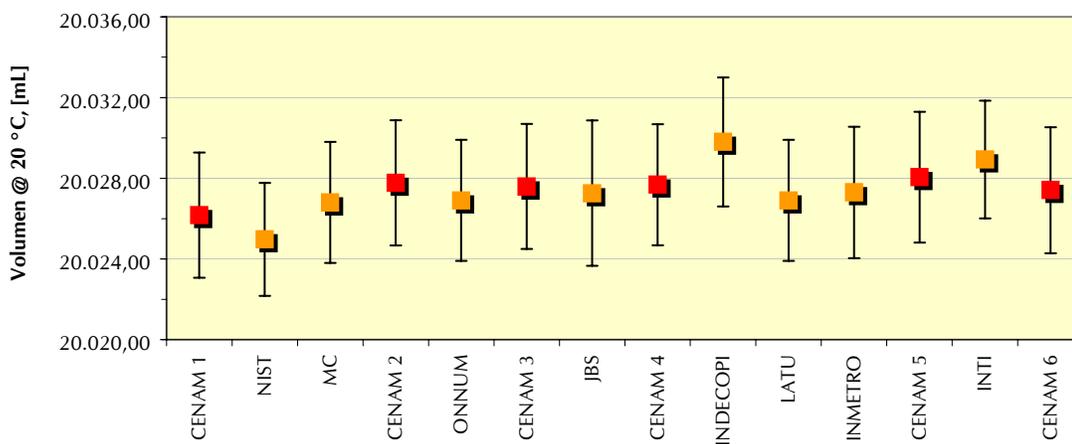


Fig. 4 Resultados de la comparación en medición de volumen a 20 L (participantes: México, Estados Unidos de Norteamérica, Canadá, Costa Rica, Jamaica, Perú, Uruguay, Brasil y Argentina)

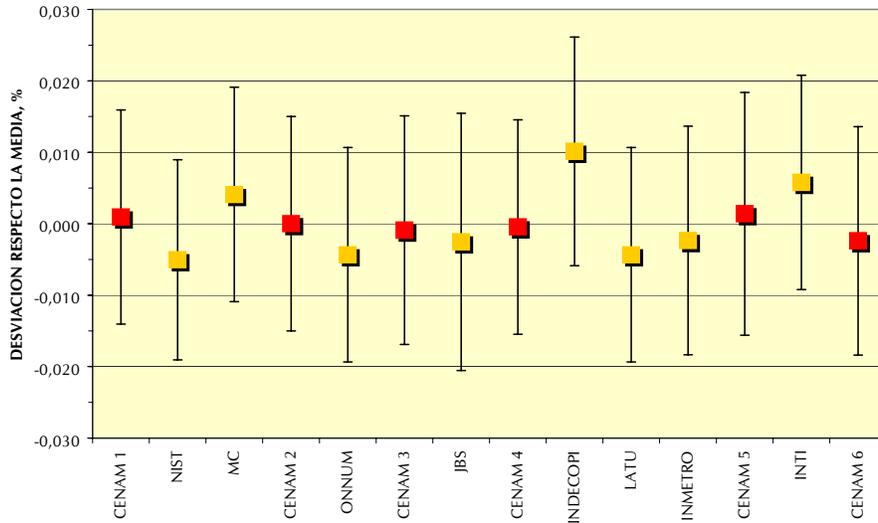


Fig. 5 Resultados de la comparación en medición de volumen a 20 L (participantes: México, Estados Unidos de Norteamérica, Canadá, Costa Rica, Jamaica, Perú, Uruguay, Brasil y Argentina)

laboratorio	fecha	volumen	método de pesado	mediciones
CENAM1	septiembre 1998	20 026,17 ± 3,1	DS	5
NIST	septiembre 1998	20 024,97 ± 3,1	DS	5
IC/NRC	septiembre 1998	20 026,80 ± 3,0	SS	4
CENAM2	mayo 1999	20 027,77 ± 3,1	DS	12
ONNUM	junio 1999	20 026,90 ± 3,0	DS	5
CENAM3	junio 1999	20 027,59 ± 3,1	DS	4
JBS	julio 1999	20 027,26 ± 3,6	SS	5
CENAM4	agosto 1999	20 027,68 ± 3,0	DS	4
INDECOPI	octubre 1999	20 029,80 ± 3,2	LD	10
LATU	octubre 1999	20 026,90 ± 3,0	SS	10
INMETRO	octubre 1999	20 027,30 ± 3,3	LD	13
CENAM5	noviembre 1999	20 028,05 ± 3,3	DS	3
INTI	diciembre 1999	20 028,93 ± 2,9	SS	7
CENAM6	febrero 2000	20 027,41 ± 3,1	DS	4

DS: doble sustitución; SS: sustitución simple; LD: lectura directa

Tabla 2 Resultados obtenidos durante la comparación en medición de volumen a 20 L, usando un patrón volumétrico de cuello graduado como patrón de transferencia.

El tubo de vidrio del patrón volumétrico sufrió un daño irreparable después de las mediciones realizadas en Industry Canada. La diferencia de diámetro interno entre el tubo original y el nuevo dio origen a un crecimiento en el volumen del orden de 2 mL. Este cambio de volumen se aprecia en la Fig. 4, donde se muestran los resultados obtenidos por cada laboratorio en orden cronológico. La fig. 5 muestra las desviaciones de cada laboratorio respecto del promedio adecuado. Las mediciones de CENAM1, IC/NRC y NIST son graficados con respecto a su promedio; mientras que las mediciones realizadas por CENAM2, ONNUM, CENAM3, JBS, CENAM4, INDECOPI, LATU, INMETRO, CENAM5, INTI y CENAM6 son graficados con respecto a su promedio.

III COMPARACIONES EN EL AMBITO NACIONAL

Durante el año de 1998, y bajo el liderazgo del CENAM, se llevó a cabo una intercomparación en medición de volumen a 20 L, usando como patrón de transferencia un patrón volumétrico de cuello graduado (este instrumento fue también utilizado durante la intercomparación a nivel del Sistema Interamericano de Metrología). La calibración del patrón se realizó en el modo “para contener”. Los participantes en este evento fueron los laboratorios que gozaban de acreditamiento como Laboratorios Secundarios de Calibración en medición de volumen: INYMET, IBSEI, CIDESI, CIATEC, CIATEJ, CIATEQ, COMIMSA y VOLFLUX.

Algunos laboratorios determinaron el volumen del patrón volumétrico usando el método gravimétrico y los restantes laboratorios lo hicieron haciendo uso del método de transferencia volumétrica. Para efectos de control metrológico, el CENAM determinó el volumen del patrón volumétrico después de la participación de cada laboratorio. En la fig. 6 se anota un solo valor para el CENAM, éste representa el promedio de 9 mediciones; la declaración de incertidumbre del CENAM incluye la aportación por reproducibilidad al variar el tiempo de realización de las mediciones. Por acuerdo con los laboratorios participantes, se decidió no indicar el nombre de los laboratorios en los reportes o publicaciones para la difusión de los resultados. En el gráfico de resultados se aprecia que la máxima diferencia entre los valores informados por los laboratorios es de 10,5 mL (0,05% del valor informado por CENAM). Los laboratorios 2 y 3 presentan los resultados para los cuales el empalme en los intervalos definidos por la incertidumbre expandida de cada uno de los dos laboratorios es mínimo.

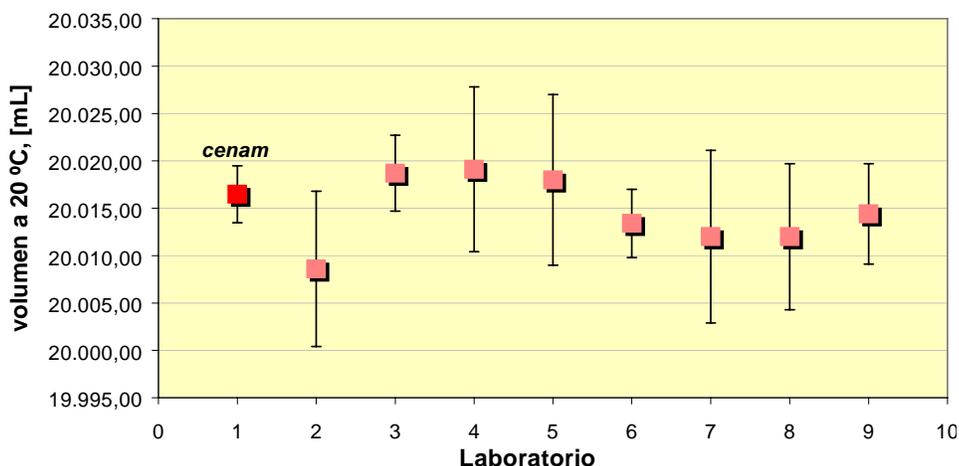


Fig. 6 Resultados de la comparación en medición de volumen a 20 L (NACIONAL)

IV CONCLUSIONES

1. Las mediciones de volumen que se realizan en CENAM son comparables a las mediciones que se realizan en laboratorios nacionales de gran prestigio como el National Institute of Standards and Technology (NIST) y el Physikalisch Technische Bundesanstalt (PTB). En la comparación de medición de volumen a 50 L la diferencia máxima entre las mediciones realizadas fue de 0,009%.
2. Los resultados obtenidos en la comparación de medición de volumen a 20 L, en la que tomaron parte los laboratorios nacionales de metrología de Canadá, Estados Unidos de Norteamérica, México, Costa Rica, Jamaica, Perú, Uruguay, Brasil y Argentina indican que los sistemas de medición de volumen a 20 L de los participantes son comparables.
3. La comparación en medición de volumen a 20 L realizada en México, y en la que se incluyó a todos los laboratorios acreditados se llevó a cabo de manera exitosa; los resultados de 8 de los 9 participantes reflejan una dispersión máxima de 0,035% respecto del valor de referencia.
4. En el ámbito nacional es indispensable mantener un programa permanente de intercomparaciones, con la finalidad de fortalecer la confianza de la industria respecto de los servicios de calibración que prestan los laboratorios de calibración acreditados.

V REFERENCIAS

1. Mutual recognition of national measurement standards and of calibration and measurement certificates issued by national metrology institutes, CIPM; Paris, 14 October 1999
2. International Comparison of Volume Measurement Standards at 50 Liters at CENAM, PTB, Measurement Canada, and NIST. DRAF.
3. Houser, J. F., Procedures for the Calibration of Volumetric Test Measures, National Bureau of Standards (U.S.), NBSIR 73-287, 1973, 22 p.
4. Davis, R. S., Equation for the Determination of the Density of Moist Air, *Metrologia*, **29**, 1992, 67-70.
5. Patterson, J. B. and Morris, E. C., Measurement of Absolute Water Density, 1°C to 40°C, *Metrologia*, **31**, 1994, 277-288.
6. Kell, G. S., Density, Thermal Expansivity, and Compressibility of Liquid Water from 0°C to 150°C: Correlations and Tables for Atmospheric Pressure and Saturation Reviewed and Expressed on 1968 Temperature Scale, *J. Chem. Eng. Data*, **20**, 1975, 97-105.
7. Watanabe, H., Thermal Dilation of Water Between 0°C and 44°C, *Metrologia*, **28**, 1991, 33-43.
8. Takenaka, M. and Masui, R., Measurement of the Thermal Expansion of Pure Water in the Temperature Range 0°C - 85°C, *Metrologia*, **27**, 1990, 165-171.

9. Wagenbreth, H and Blanke, W., Die Dichte des Wassers im Internationalen Einheitensystem und in der Internationalen Praktischen Temperaturskala von 1968, PTB –Mitteilungen, **81**, 1971, 412-415.
10. Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, International Organization for Standardization, 1995.

VI AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan profundo agradecimiento a todos los metrólogos que participaron en los diferentes proyectos de intercomparación a que se refiere el presente trabajo. En especial al Dr. Vern Bean del National Institute of Standards and Technology, por sus valiosos comentarios y colaboración.