

S I M P O S I O

# metrología

M E M O R I A S



## Compiladores

Luis Omar Becerra Santiago  
Vicente González Juárez  
Carlos Alberto Galván Hernández  
Luis Manuel Peña Pérez

ISBN: 978-607-96162-0-5

## **Simposio Metrología 2012**

Primera Edición

Luis Omar Becerra Santiago

Vicente González Juárez

Carlos Alberto Galván Hernández

Luis Manuel Peña Pérez

# Simposio Metrología 2012

Primera edición  
Mayo de 2013

© Centro Nacional de Metrología  
Km. 4.5 carretera a los Cués  
Mpio. El Marqués, Querétaro  
CP 76246  
www.cenam.mx  
Email: servtec@cenam.mx  
Teléfono: 442 211 0500 al 04

Edición: Comité Técnico del Simposio de Metrología 2012

Esta obra fue creada con los trabajos presentados en el Simposio de Metrología 2012 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

ISBN 978-607-96162-0-5

## 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

## EDITORES

Luis Omar Becerra Santiago

Carlos Alberto Galván Hernández

Vicente González Juárez

Luis Manuel Peña Pérez

## REVISIÓN EDITORIAL

Mariano Botello Pérez

Daniel Cárdenas García

José Manuel Juárez García

Froylán Martínez Suárez

Edgar Méndez Lango

Eric Rosas Solís

## CLAUSTRO ARBITRAL

Edson Afonso, INMETRO, Brasil.  
Gregorio Alvarez Clara, CENAM, México.  
Rogelio Amezola Luna, UPSRJ, México.  
Víctor Manuel Aranda Contreras, MetAs, México.  
Mariana Arce Osuna, CENAM, México.  
Eduardo Arias Marín, CIQA, México.  
Roberto Arias Romero, CENAM, México.  
Edgar Arizmendi Reyes, CENAM, México.  
Benjamín Arroyo Ramírez, ITC, México.  
María del Rocío Arvizu Torres, CENAM, México.  
Norberto Arzate Plata, CIO, México.  
Carlos David Avilés Castro, CENAM, México.  
Michael G. Bair, Fluke Corp., USA.  
Walter Bich, INRIM, Italia.  
J. Gerardo Cabañas Moreno, CNMN – IPN, México.  
Joselaine Cáceres Gonzalez, LATU, Uruguay.  
Lenom Cajuste Bontemps, COLPOS, México.  
Pablo Canalejo, IBSEI, S.A. de C.V., México.  
Máximo Cargnelutti, ITESM – Campus Querétaro, México.  
Jazmín Carranza Gallardo, INAOE, México.  
René D. Carranza López Padilla, CENAM, México.  
Ismael Arturo Castelazo Sinencio, CENAM, México.  
Eduardo Castillo Castañeda, CICATA – IPN, México.  
Héctor Alfonso Castillo Matadamas, CENAM, México.  
Esther Castro Galván, CENAM, México.  
Carlos Colín Castellanos, CENAM, México.  
Andrés Conejo Vargas, CENAM, México.  
Paulo Couto, INMETRO, Brasil.  
Silke Cram, IGg UNAM, México.  
Vicente Cutanda Henríquez, SDU, Dinamarca.  
Armando De La Torre Alcocer, CENAM, México.  
Rufino Díaz Uribe, CCADET, México.  
Hector Javier Dorantes Rosales, ESIQIE – IPN, México.  
José Salvador Echeverría Villagómez, CENAM, México.  
Alfredo Arturo Elías Juárez, CENAM, México.  
Marco Antonio Escobar Valderrama, CENAM, México.  
Ramón Esquivel González, UVM – Campus Lomas Verdes, México.  
Andrés Francisco Estrada Alexanders, UAM – Iztapalapa, México.  
Claudia Feregrino Uribe, INAOE, México.  
Juan Forastieri, INTI, Argentina.  
Juan Garay, SEPRI, S.A. de C.V., México.  
Rafael Garcia Gutierrez, USON, México.  
Francisco J. García Leoro, CESMEC, S.A., Chile.  
Israel García Ruiz, CENAM, México.  
Samir N. Y. Gerges, UFSC, Brasil.  
Patricia Giorgio, INTI, Argentina.  
Gilberto Gómez Rosas, UDG, México.

Javier Gonzalez Villarruel, VIDEOTRON, Canadá.

Norma González Rojano, CENAM, México.

Juan Antonio Guardado Pérez, CENAM, México.

Anne Hansen, IMTA, México.

Dionisio Hernández Villaseñor, CENAM, México.

Ignacio Hernández Gutiérrez, CENAM, México.

José Efraín Hernández López, CENAM, México.

Jesús Huerta Chua, CENAM, México.

Juan B. Hurtado Ramos, CICATA – IPN, México.

Claude Jacques, NRC – INMS, Canadá.

Hideberto Jardón Aguilar, CINVESTAV – IPN, México.

José Jassón Flores, CENIDET, México.

Ricardo José de Carvalho, ON, Brasil.

Fernando Juárez López, IPN, México.

José Luis Jurado Baizaval, CIDETEQ, México.

Kazuto Kawakita, IPT, Brasil.

Jorge Koelliker Delgado, CENAM, México.

Gregory Kyriazis, INMETRO, Brasil.

Héctor Laiz, INTI, Argentina.

Judith Velina Lara Manzano, CENAM, México.

Rubén J. Lazos Martínez, CENAM, México.

Lorenzo Leija Salas, CINVESTAV – IPN, México.

Ignacio Lira Canguilhem, UC, Chile.

Leonel Lira Cortés, CENAM, México.

Víctor M. Loayza, INMETRO, Brasil.

Raymundo Lopez Callejas, UAM – Azcapotzalco, México.

José Mauricio López Romero, CENAM, México.

Rosa María López Romero, COLPOS, México.

Saúl López Silva, UAGRO, México.

Sergio López López, CENAM, México.

Salvatore Lorefice, INRIM, Italia.

Darío Alejandro Loza Guerrero, CENAM, México.

Federico Manríquez Guerrero, CIDETEQ, México.

Ignacio Ramiro Martin Domínguez, CIMAV, México.

Edgar Martínez Guerra, UANL, México.

Carlos Humberto Matamoros García, CENAM, México.

José Luis Medina Monroy, CICESE, México.

Nieves Medina Martin, CEM, España.

Jorge Enrique Mejía Sánchez, UDG, México.

Fernando Mendoza Santoyo, CIO, México.

Flora Emperatriz Mercader Trejo, UPSRJ, México.

Jaime Mimila Arroyo, CINVESTAV – IPN, México.

Yoshito Mitani Nakanishi, CENAM, México.

Manrique Humberto Montemayor

De La Luz Mendoza, INYMET, S.A. de C.V., México.

Daniel Morales Matamoros, IMP, México.

José Ángel Moreno Hernández, CENAM, México.

David Morillón Gálvez, II – UNAM, México.

Fernando Motolinía Velázquez, CIDESI, México.

Roberto S. Murphy Arteaga, INAOE, México.  
Renato Nunes Teixeira, INMETRO, Brasil.  
Felipe Orduña Bustamante, CCADET, México.  
Raúl Ortega Borges, CIDETEQ, México.  
José Luis Ortiz Aparicio, CENAM, México.  
Susana Padilla Corral, CENAM, México  
Juan Palacio Rodríguez, ROA, España.  
Luiz Henrique Paraguassú de Oliveira,  
INMETRO, Brasil.  
Gustavo Pedraza Aboytes, UAQ, México.  
Alejandro Pérez Castorena, CENAM, México.  
Andrés E. Pérez Matzumoto, CENAM,  
México.  
Carlos Pérez López, CIO, México.  
Manuel Pérez Tello, USON, México.  
Melina Pérez Urquiza, CENAM, México.  
Luis Carlos Platt Lucero, IQ – USON, México.  
Alicia Pons Aglio, CSIC, España.  
Aldo Quiroga Rojas, INDECOPI, Perú.  
Oلمان Ramos Alfaro, LACOMET, Costa Rica.  
José Noé Razo Razo, CENAM, México.  
Luis Efraín Regalado, CIFUS – USON, México.  
Renato Reis Machado, INMETRO, Brasil.  
Adrián Reyes Del Valle, CENAM, México.  
Gustavo P. Ripper, INMETRO, Brasil.  
José Ángel Robles Carbonell, CEM, España.  
Ponciano Rodríguez Montero, INAOE,  
México.  
Ramón Rodríguez Vera, CIO, México.  
Guadalupe Judith Sainz Uribe, CENAM,  
México.  
José Antonio Salas Téllez, CENAM, México.  
Florencio Sánchez Silva, IPN, México.

Jesús Carlos Sánchez Ochoa, ESIQIE – IPN,  
México.  
Claudia Santo, LATU, Uruguay.  
Alejandro Savarin, INTI, Argentina.  
Detlef Schiel, PTB, Alemania.  
Wolfgang Schmid, EURAMET, Internacional  
(Europa).  
Guillermo Silva Pineda, CENAM, México.  
Alejandra Tonina, INTI, Argentina.  
Ismael Torres Gómez, CIO, México.  
Jorge C. Torres Guzmán, CENAM, México.  
Miguel Tufiño Velázquez, IPN, México.  
Jorge Uribe Godínez, IQ – UNAM, México.  
Joaquín Valdés, UNSAM, Argentina.  
Ana Isabel Valenzuela Quintanar, CIAD,  
México.  
Luz Vázquez Moreno, CIAD, México.  
Víctor Hugo Vázquez Morales, CENAM,  
México.  
Miguel R. Viliesid Alonso, CENAM, México.  
Enrique Villa Diharce, CIMAT, México.  
María Eugenia Edith Zapata Campos,  
CENAM, México.  
Alba Zaretsky, CNEA, Argentina.  
José Ramón Zeleny Vázquez, Mitutoyo  
Mexicana, S.A. DE C.V., México.  
Luis Omar Becerra Santiago, CENAM,  
México.  
Carlos Alberto Galván Hernández, CENAM,  
México.  
Vicente González Juárez, CENAM, México.  
Luis Manuel Peña Pérez, CENAM, México.

# ÍNDICE DE CONTENIDO

## SIMULTÁNEAS 1

### ***Electromagnetismo***

CORRECCIÓN DEL MISMATCH E INCERTIDUMBRE ASOCIADA EN LA MEDICIÓN DE POTENCIA EN RF <i>Silva H., Monasterios G.</i>	1
MEJORA EN LA APLICACIÓN DEL MÉTODO DE MEDICIÓN DE LA POTENCIA DE PERTURBACIÓN MEDIANTE EL USO DE HERRAMIENTAS ESTADÍSTICAS <i>Olguín L., Perera M.</i>	7
SISTEMA DE REFERENCIA PARA LA CALIBRACIÓN DE DETECTORES DE POTENCIA POR COMPARACIÓN DIRECTA <i>Botello M., García I.</i>	13
AMPLIACIÓN DEL ALCANCE EN FRECUENCIA DEL PATRÓN NACIONAL DE COEFICIENTE DE REFLEXIÓN Y TRANSMISIÓN HASTA 30 GHz <i>Padilla S., García I.</i>	19
EMC TESTING & AUTOMOTIVE EMC SOLUTIONS <i>Gray D.</i>	28
SISTEMA DE REFERENCIA PARA LA MEDICIÓN DE PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE ACEROS ELÉCTRICOS POR EL MÉTODO EPSTEIN <i>Chávez J., Alatorre M., Escobar M.</i>	34

### ***Química***

ESTUDIO TEÓRICO APLICADO A LA MEDICIÓN DE EDTA A NIVEL METROLÓGICO <i>Ortíz J., García A., Montero J.</i>	38
SEPARACIÓN DE CALCIO EN AGUA NATURAL Y TEJIDO VEGETAL POR INTERCAMBIO CATIONICO PARA SU MEDICIÓN POR DILUCIÓN ISOTÓPICA Y ESPECTROMETRÍA DE MASAS CON PLASMA ACOPLADO INDUCTIVAMENTE <i>Arvizu M., Valle E., Lara V.</i>	45
RESPUESTA EN FRECUENCIA DEL SISTEMA DE MEDICIÓN DE CONDUCTIVIDAD ELECTROLÍTICA <i>Reyes A., Rodríguez A., Monroy M., Ávila M.</i>	57

SOBRE LA IMPORTANCIA DE ESTIMAR EL LÍMITE DE DETECCIÓN EN LA MEDICIÓN DE IMPUREZAS DE MATERIALES DE REFERENCIA DE COMPOSICIÓN QUÍMICA GASEOSA <i>Fuerte F., Koelliker J.</i>	62
 <b>Temperatura</b>	
MÉTODO PARA ESTIMAR LA CORRECCIÓN EN TEMPERATURA DEBIDA A LA EMISIVIDAD ESPECTRAL DE UN CALIBRADOR PLANO CALIBRADO RADIOMÉTRICAMENTE <i>Cárdenas D., Méndez E.</i>	69
MATHEMATICAL CONSIDERATIONS BEHIND THE SWEEP SIZE-OF-SOURCE EFFECT METHOD <i>Liebmann F.</i>	74
 <b>Acreditación</b>	
NUEVO LABORATORIO DE METROLOGÍA EN EL S.T.C. "METRO" DE LA CD. DE MÉXICO <i>Martínez R.</i>	79
EXPERIENCIA DE COLABORACIÓN PARA EL DESARROLLO DE ENSAYOS DE APTITUD ENTRE LA EMA Y EL CENAM <i>López A.</i>	83
 <b>Masa</b>	
MÉTODO ALTERNATIVO PARA LA DETERMINACIÓN DE ERRORES DE INDICACIÓN Y DE LINEALIDAD EN MICROBALANZAS <i>Komblit F., Leiblich J., Sánchez J.</i>	90
CHARACTERIZATION OF A STAINLESS STEEL ALLOY TO MAKE HIGH ACCURACY MASS STANDARDS TO PERFORM STUDIES ABOUT THE INTERACTIONS BETWEEN ENVIRONMENT AND STANDARDS SURFACE <i>Cacais F., Loayza V., Beatrice A., Mendonça J.</i>	96
CALIBRACIÓN DE SISTEMAS DE PESAR UTILIZANDO UN MEDIDOR DE FLUJO TIPO CORIOLIS <i>Canalejo P., González F.</i>	102
 <b>Ensayos de Aptitud</b>	
ANÁLISIS DE ENSAYOS DE APTITUD EN METROLOGÍA DIMENSIONAL Y MÉTODO DE ANÁLISIS PROPUESTO <i>Viliesid M., Colín C.</i>	109

EVALUACIÓN DEL DESEMPEÑO EN LOS ENSAYOS DE APTITUD DE LOS LABORATORIOS DE CALIBRACIÓN Y EL IMPACTO EN SUS CMCs <i>Becerra L. O., Peña L. M.</i>	116
--	-----

### **Acústica y Vibraciones**

ESTIMACIÓN DE INCERTIDUMBRE EN LA MEDICIÓN DE ESPESORES USANDO ULTRASONIDO <i>López A., Elías A., Amezola R.</i>	122
DESARROLLO DE UN SISTEMA DE CONTROL DE MOVIMIENTO PARA UN ROBOT HEXÁPODO Y COMPROBACIÓN DE MOVIMIENTOS ANGULARES <i>García A., Silva G., Camarillo K.</i>	128
DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE UN YUNQUE PARA PRODUCIR ACELERACIONES TRANSITORIAS <i>Velázquez C., Silva G.</i>	134

### **Densidad**

INCERTIDUMBRE REQUERIDA EN LA EVALUACIÓN DE LA CONFORMIDAD DE INSTRUMENTOS PARA LA MEDICIÓN DE DENSIDAD: HIDRÓMETROS Y DENSÍMETROS DE TIPO OSCILATORIO <i>Becerra L., Peña L., Dauded A.</i>	142
THE PROBLEM OF WATER VAPOR OUTGASSING IN GAS (HELIUM) PYCNOMETRY Tamari S., Zisa J. M., Albarrán A.	148
DESARROLLO DE UN SISTEMA PARA MEDIR EL COEFICIENTE DE COMPRESIBILIDAD DE LOS LÍQUIDOS <i>Medina R., Díaz C., Becerra L., Dauded A., Sánchez A.</i>	153
ANÁLISIS DE LA INCERTIDUMBRE REQUERIDA EN LA MEDICIÓN DE VOLUMEN Y/O DENSIDAD DE LAS PESAS PARA SU CALIBRACIÓN EN MASA <i>Díaz J. C., Becerra L., Peña L.</i>	159
AMPLIACIÓN DEL ALCANCE DE APLICACIÓN DE LA ECUACIÓN SIMPLE SUGERIDA EN OIML R111-1 PARA EL CÁLCULO DE LA DENSIDAD DEL AIRE <i>Arias R.</i>	168

## SIMULTANEAS 2

### ***Tiempo y Frecuencia***

PROTOCOLO DE DISTRIBUCIÓN CUÁNTICA DE LLAVE (QKD) CON DETECCIÓN DE HACKING CUÁNTICO <i>Lizama L., López M., De Carlos E.</i>	173
GENERACIÓN DE SUPERCONTINUO EN FIBRA ÓPTICA FOTÓNICA USANDO UN LASER DE PULSOS ULTRACORTOS CON UN CRISTAL DE Cr: LiSAF <i>Robles M., Castillo H.A. Rivera E.M.</i>	178
DISEÑO Y CARACTERIZACION DE ANTENAS PARA ETIQUETAS PASIVAS DE RFID EN LA BANDA DE UHF (902-928 MHz) <i>Solares F., Tirado J., Linares R.</i>	184

### ***Electromagnetismo***

MEJORAS EN LAS MEDICIONES DE ALTA RESISTENCIA EN EL CENAM <i>Pacheco A., Rodríguez B., Hernández F.</i>	190
VALIDACIÓN DEL MÉTODO DE CALIBRACIÓN PARA MULTÍMETROS DE 8.5 DÍGITOS EN TENSIÓN ELÉCTRICA CONTINUA EN EL INTERVALO DE MEDICIÓN DE 1 mV a 100 mV USANDO UN DIVISOR RESISTIVO <i>Rodríguez M., Hernández D.</i>	196
COMPARACIÓN DE PATRONES DE TENSIÓN ELÉCTRICA CONTINUA BASADOS EN EL EFECTO JOSEPHSON EN EL NIVEL DE 10 V ENTRE EL BIPM Y EL CENAM <i>Avilés D., Navarrete E., Hernández D.</i>	202
DESARROLLO DE UN PATRÓN DE EFECTO JOSEPHSON PROGRAMABLE EN EL CENAM PARA APLICACIONES EN TENSIÓN ELÉCTRICA CONTINUA Y ALTERNA; ESTADO DE AVANCE DEL PROYECTO <i>Avilés C., Medina J., Navarrete E., Hernández D.</i>	208
ASEGURAMIENTO DE LAS MEDICIONES EN LABORATORIOS DE PRUEBAS DE EMC Y TELECOMUNICACIONES <i>García I.</i>	214
SOPORTE TÉCNICO PARA UNA COMPARACIÓN INTERNACIONAL DE PATRONES DE AUTOINDUCTANCIA <i>Moreno J., Hernández F.</i>	221

CORRECCIÓN DE FUGA ESPECTRAL AL UTILIZAR LA TRANSFORMADA DISCRETA DE FOURIER CON DIGITALIZACIÓN INCOHERENTE <i>Carranza R., Campos S.</i>	227
--	-----

### **Temperatura y Humedad**

CALIBRACIÓN DE TERMÓMETROS ÓTICOS CON UN SISTEMA DESARROLLADO EN CENAM <i>Cárdenas D., Méndez E.</i>	233
---	-----

CONSTRUCCIÓN DE CELDA PARA EL PUNTO DE SOLIDIFICACIÓN DEL COBRE <i>Licea D., Méndez E.</i>	238
---	-----

ENSAYO DE APTITUD INTERLABORATORIO EN LA CALIBRACIÓN DE TERMÓMETROS DE LÍQUIDO EN VIDRIO ENTRE LOS LABORATORIOS SECUNDARIOS DE CALIBRACIÓN DE PANAMÁ <i>Ortega R., Muñoz J., López J., de Rotar E., Girón B., Guevara T.</i>	241
---	-----

COMPENSACIÓN DE JUNTA FRÍA SIN PUNTO DE HIELO, EN LA CALIBRACIÓN DE INDICADORES PARA TERMOPARES POR SIMULACION ELECTRICA <i>Banegas J., Marconetti F., Acosta J.</i>	247
---	-----

PROPAGACIÓN DE INCERTIDUMBRE EN LA CALIBRACIÓN DE HIGRÓMETROS DIGITALES CON UN MEDIDOR DE TEMPERATURA DE PUNTO DE ROCÍO COMO PATRÓN <i>Dávila P.</i>	253
---	-----

CARACTERIZACIÓN EN CONTENIDO DE HUMEDAD DE TARTRATO DE SODIO DIHIDRATADO Y DE CITRATO DE POTASIO MONOHIDRATADO <i>Martines E., Lira L.</i>	258
---	-----

DETERMINACIÓN DE LA CONDUCTIVIDAD TÉRMICA DE UN LÍQUIDO NO CONDUCTOR ELÉCTRICO <i>García S., Lira L.</i>	266
---	-----

### **Óptica**

SISTEMA DE CARACTERIZACIÓN DE FIBRA ÓPTICA EN DISPERSIÓN CROMÁTICA EN LAS BANDAS S, C Y L DE TELECOMUNICACIONES <i>Ruíz Z.E., Matamoros C.H., Huerta J., Bermúdez J.C.</i>	271
---	-----

GENERACIÓN DE FRECUENCIAS ÓPTICAS DE REFERENCIA MEDIANTE PEINES DE FRECUENCIA FILTRADOS POR AMPLIFICACIÓN BRILLOUIN EN FIBRA ÓPTICA <i>Corredera P.</i>	277
--	-----

INITIAL RESULTS FOR A FIBER-COUPLED PICOWATT CRYOGENIC RADIOMETER  
*Tomlin N., Lehman J., Dowell M., Nam S.* 285

COEFICIENTE DE RESPONSABILIDAD ESPECTRAL DE DETECTORES DE SILICIO CON LA  
TEMPERATURA PARA CALIBRACIONES DE POTENCIA ÓPTICA  
*Mora J., Molina J.C., Castillo H.* 288

### **Mediciones Analíticas**

MÉTODO DE RECONSTITUCIÓN PARA SU USO EN ESPECTROMETRÍA DE FLUORESCENCIA  
DE RAYOS X  
*Molina A., Zapata E., Salas A., Guardado A.* 294

DIGESTIÓN ÁCIDA EN SISTEMA DE REACCIÓN ACELERADA ASISTIDA POR MICROONDAS  
EN TEJIDO VEGETAL PARA LA MEDICIÓN DE METALES TÓXICOS Y ELEMENTOS  
ESENCIALES  
*Estrella Z., Arvizu M., Arciga R., Valle E.* 302

MEDICIÓN DE CADMIO, PLOMO Y ZINC EN TEJIDO VEGETAL EMPLEANDO EL PATRÓN  
NACIONAL DE DILUCIÓN ISOTÓPICA  
*Valle E., Arvizu M., Reyes A.* 309

COMPARACIÓN DE RESULTADOS VARIANDO EL MÉTODO DE RECONSTITUCIÓN EN  
FLOURESCENCIA DE RAYOS X  
*Zapata E., Molina A., Guardado A., Salas A.* 323

### **Radiación Ionizante**

SIMULACION DE MONTECARLO DEL FACTOR DE CORRECCION POR ATENUACION Y  
DISPERSION EN LA PARED kwall PARA PATRONES PRIMARIOS DE KERMA EN AIRE  
*Álvarez J., de la Cruz D., Tovar V.* 332

### **Calidad**

RESPONSABILIDAD SOCIAL: UNA RUTA PARA ALCANZAR LA EXCELENCIA EN  
LABORATORIOS DE ENSAYOS Y CALIBRACIONES  
*Herrera R., Mercader F., Torres O.* 338

PROTOCOLO DE CALIBRACIÓN PARA MAQUINAS DE CIRCULACIÓN EXTRACORPÓREA  
*García J.H., Meza L. G., Suárez R. A., Ramírez V.* 347

VIA HACIA LA EXCELENCIA METROLOGICA DE UNA ORGANIZACIÓN. CALIDAD, CONFIANZA Y LA EFICACIA EN LA GESTIÓN <i>Rodríguez J., Carvajal M., Veitia E., Gacría T., Saavedra J.</i>	353
--	-----

### **SIMULTANEAS 3**

#### ***Educación en Metrología***

ANÁLISIS Y EVALUACIÓN DE ERRORES DETECTADOS EN LA UTILIZACIÓN DE INSTRUMENTOS OPTÁLMICOS <i>Martorelli C., Alberdi N., Agustina M, Bergamini J.</i>	359
INGENIERÍA EN METROLOGÍA INDUSTRIAL UNA INNOVADORA Y VANGUARDISTA OPCIÓN EDUCATIVA <i>Mercader F., Narváez L. E., Amezola R.</i>	365
LA ENSEÑANZA DE LA METROLOGÍA EN UN ESQUEMA BASADO EN COMPETENCIAS <i>Domínguez A., Martínez V.</i>	372
USO DE LA INGENIERÍA INVERSA EN EL DESARROLLO DE PROCEDIMIENTOS PARA LA MEDICIÓN SISTEMÁTICA DE COMPONENTES <i>Jiménez E., Luna A., Ontiveros S., López A., García L.A., Luna G., Martínez V., Pérez S., Carrillo E.</i>	376
METROLOGÍA EN EL DISEÑO Y DESARROLLO DE NUEVOS PRODUCTOS Y SISTEMAS <i>Echeverría S., García D.</i>	382

#### ***Herramientas Estadísticas***

MONITOREO ESTADÍSTICO DE PERFILES DE CALIBRACIÓN <i>Russell M., Villa E.,</i>	388
ANALYZING COMPLEX TEMPORAL DECAY DATA <i>Quintero R., Castillo H. A., Ocampo M. A., Young J.</i>	395
REGRESIÓN LINEAL, UN ENFOQUE VECTORIAL <i>Bouchot C., Castro J.L., Sánchez J. C.</i>	401
A PRACTICAL IMPLEMENTATION OF THE PROPAGATION OF UNCERTAINTY USING MAXIMA AND OCTAVE IN THE EXAMPLE CLAUSE 9.5 FROM GUM SUPPLEMENT 2 <i>Sánchez J. C., Bouchot C., Castro J. L.,</i>	406
DISEÑO ESTADÍSTICO DE CONFIRMACIÓN METROLÓGICA CON 5Ms <i>Martínez G., Torres J. C.</i>	413

## **Flujo y Volumen**

ESTABILIDAD DEL PATRÓN NACIONAL DE CAUDAL DE GAS TIPO CAMPANA MODELO FTBP05 A TRAVÉS DEL TIEMPO <i>Gervacio J. C.</i>	418
CALIBRACIÓN DE BOMBAS DE INFUSIÓN POR MÉTODO GRAVIMÉTRICO <i>Ramírez A.</i>	426
CALIBRACIÓN VOLUMÉTRICA DE TANQUES DE ALMACENAMIENTO VERTICALES <i>Pérez J., García M., Castillo H.</i>	433
AUTOMATIZATION OF THE VOLUME MEASURING SYSTEM OF INMETRO Tortelote A.S., Baldner F. O., Santo Filho D. M., Lima, L.S., da Silva L. F. B., Araujo, S. P., <i>Cabral Junior, M. L.</i>	440
RESULTADOS DE LA COMPARACIÓN SIM.M.FF-S5 EN MEDICIÓN DE VOLUMEN DE LÍQUIDOS A 50 mL <i>Arias R., Morales A., Kornblit F., Malta D., Ramírez R.</i>	446

## **Fuerza y Presión**

EFFECTOS EN LAS MEDICIONES AL PROGRAMAR LOS INDICADORES DIGITALES, PARA MEDIR DIRECTAMENTE EN UNIDADES DE FUERZA (kN) <i>Dájer A.</i>	450
AN EXAMINATION OF THE UNCERTAINTY IN PRESSURE OF INDUSTRIAL DEAD-WEIGHT TESTERS USED FOR PRESSURE CALIBRATIONS IN DIFFERENT ENVIRONMENTS <i>Bair M.</i>	457
DESARROLLO DE LA MEDICIÓN DE LA LONGITUD EN UN NUEVO PATRÓN DE COLUMNA DE LÍQUIDO DE BAJA PRESIÓN POR MEDIO DE INTERFEROMETRÍA LÁSER <i>Flores F., Torres J., Huerta J.</i>	466
MEDICIÓN Y EVALUACIÓN DE PARÁMETROS DEL VIENTO DURANTE LA CONSTRUCCIÓN DEL PUENTE MÁS ALTO DE MÉXICO: PUENTE “EL BALUARTE” <i>Gómez R., Arenas L. M., Pozos A., Mendoza M. A., Paredes C. A., Escobar J. A.</i>	470

## **Tiempo y Frecuencia**

AVANCES EN EL DESARROLLO DE UN PEINE DE FRECUENCIAS PARA APLICACIONES EN METROLOGÍA <i>Minguela J.A, López S., López J.M., de Carlos E.</i>	476
--	-----

ESTABLECIMIENTO Y EVOLUCIÓN DE LA METROLOGÍA DE TIEMPO Y FRECUENCIA EN PANAMÁ <i>Solís R., Mojica L.</i>	482
A NEW ALGORITHM FOR CLOCK WEIGHTS FOR THE SIM TIME SCALE <i>López J. M., Lombardi M.A., Diaz N., de Carlos E.</i>	488
SINCRONIZACIÓN DE LA HORA OFICIAL CON SERVIDOR NTP CRONOS DEL CENAM <i>Jiménez F. J., Tapia, López J.M.</i>	494

## SESIÓN CARTELES CAR 1

INTEGRACIÓN DE UN SISTEMA PARA MEDICIÓN DE TIEMPO DE REVERBERACIÓN EN RECINTOS BASADO EN ISO 3382-1:2009 <i>Fernández F., Razo J.N.</i>	500
MEDICIÓN DE LA ATENUACIÓN DEL ULTRASONIDO EN TEJIDO ANIMAL EN EL INTERVALO DE TEMPERATURA DE 25°C A 50°C <i>López S.A., Vera A., Leija L.</i>	507
GESTIÓN CONJUNTA DE ENSAYOS DE APTITUD <i>Camacho E., Prieto J. L., Rivera C., Rodríguez R.</i>	513
LA METROLOGÍA COMO HERRAMIENTA PARA LA INNOVACIÓN Y EL DESARROLLO TECNOLÓGICO, FUNDAMENTAL PARA EL DESARROLLO DEL PAÍS <i>Ovando E.</i>	519
MEDIDORES DE FLUJO ULTRASÓNICO PARA MEDICIÓN DE TRANSFERENCIA DE CUSTODIA <i>Contreras I. J., Pérez J. C.</i>	522
COMPONENTES DE LA INCERTIDUMBRE EN LA CALIBRACIÓN DE FRENÓMETROS UNIVERSALES EN SU ESCALA DE FUERZA <i>Solano P.</i>	527
CALIBRACIÓN DE DINAMÓMETROS DE TORSIÓN EN LA MAGNITUD PAR TORSIONAL <i>Martínez F.</i>	532
FABRICACIÓN DEL PATRÓN PRIMARIO DE PEQUEÑAS FUERZAS DE MASAS SUSPENDIDAS DE 5 N A 200 N <i>Cárdenas A., Torres J. C., Canizal G.</i>	537
DIAGNOSTICO DE LOS INSTRUMENTOS UTILIZADOS PARA LA MEDICIÓN DE LA PRESIÓN ARTERIAL EN LOS PACIENTES ATENDIDOS EN UN CENTRO MEDICO <i>López M. A., Chávez M., Romero L. F., Luque R. A.</i>	543

INCERTIDUMBRE A CUADROS <i>Rivera C. A., Rodríguez M. R.</i>	549
APLICACIÓN PRÁCTICA PARA ESTIMAR LA INCERTIDUMBRE DE MEDICIÓN DE pH EN UN INSTRUMENTO MULTIFUNCIONES <i>Rivera C. A., Suastes S. L., Rodríguez M. R.</i>	554
ESTIMACIÓN DE INCERTIDUMBRE EXPANDIDA POR DISTRIBUCIONES DE PROBABILIDAD LAPLACE-GAUSS, RECTANGULARES Y FUNCIONES DE ONDA: CALIBRACIÓN DE PESÓMETROS CON BASTIDOR NUCLEAR <i>Echaurren J. C.</i>	558
TIEMPOS DE ESTABILIZACIÓN EN PESAS, DESPUÉS DE UNA PESADA HIDROSTÁTICA <i>Martínez G.</i>	564
DESARROLLO Y CERTIFICACIÓN DE UN PLÁSMIDO CALIBRANTE PARA LA MEDICIÓN DE UN EVENTO DE MODIFICACIÓN GENÉTICA EN MAÍZ <i>Pérez M., Xoconostle B.</i>	569
ADECUACIÓN DE LA METODOLOGÍA PARA LA CERTIFICACIÓN DE HUMEDAD POR KARL-FISCHER VOLUMÉTRICO DEL CANDIDATO A MATERIAL DE REFERENCIA DE MIEL NATURAL DMR-492a <i>Hernández M., Castro E.</i>	574
ESTUDIO COLABORATIVO CIBIOGEM 2011 <i>Campos N., Ortiz S., Alvarez A., Pérez M.</i>	580
RETOS DE LAS MEDICIONES EN LA NANOESCALA <i>Herrera R., Simonet B., Valcárcel M.</i>	587
PARTICIPACIÓN EN EL ESTUDIO ROUND ROBIN PARA LA DETERMINACIÓN DE LA DISTRIBUCIÓN DEL VECTOR QUIRAL EN UNA MUESTRA DE NANOTUBOS DE CARBONO MONOCAPA <i>Martínez F., Gochi Y., Perez Y. E., Gómez C. M.</i>	593
EFFECT OF SPARK PLASMA SINTERING TEMPERATURE IN A MCrAlY-Ta ALLOY <i>Sánchez J. C., Juárez F., Escalona R., Juárez J. M.</i>	601
PREPARACIÓN DEL CANDIDATO A MATERIAL DE REFERENCIA DE CLEMBUTEROL EN MÚSCULO DE BOVINO <i>Laguna L. A., Córdova K., Castro E., González N.</i>	606
ESQUEMA DE LA IMPLEMENTACIÓN DEL PROGRAMA DE MATERIALES DE REFERENCIA TRAZABLES CERTIFICADOS CON COMPETENCIA TÉCNICA DEL PRODUCTOR <i>Ramírez M., Lara V., Torres A., Castellanos S.</i>	613

EFFECTO DE LA TEMPERATURA Y CAIDA DE PRESIÓN EN EL RENDIMIENTO DE UN MEDIDOR DIFERENCIAL DE PRESIÓN TIPO PLACA DE ORIFICIO  
*Juárez I., Moncada D. N., Aguilar M.* 622

CREACIÓN DEL LABORATORIO DE CALIBRACIÓN DE EQUIPOS BIOMÉDICOS METROLAB COLOMBIA S.A.S  
*Hernández G.E., Laverde S.* 628

## SESIÓN CARTELES CAR 2

METROLOGÍA LEGAL EN EL DEPARTAMENTO DE RISARALDA, COLOMBIA  
*López D. C.* 635

USO DE LA INFORMACIÓN QUE PROPORCIONA LA INCERTIDUMBRE DE LAS MEDICIONES, COMO ESTRATEGIA DIDÁCTICA EN LA ASIGNATURA “ANÁLISIS DE MEDICAMENTOS ENSEÑANZA PRÁCTICA”  
*Olvera A., Carrera I., De la Torre E., Hernández O., Georgina M., Sosa E.* 641

DESARROLLO DE COMPETENCIAS EN METROLOGÍA MEDIANTE LA INSTALACIÓN DE UN LABORATORIO SECUNDARIO EN EL INSTITUTO TECNOLÓGICO DE ATITALAQUIA  
*Martínez S., Domínguez C., Vázquez N., Martínez M. J., Navarrete E., González A., Domínguez E., Treviño R.* 644

DISTRIBUCIONES UNIFORMES EN MODELOS NO LINEALES RESULTADOS ANALÍTICOS Y COMPARACIÓN CON LA GUM  
*Castro J. L., Bouchot C., Sánchez J. C.* 648

PLANIFICACIÓN DEL CUMPLIMIENTO DE ISO/IEC 17025 CON UNA ORIENTACIÓN POR ISO 10012  
*Rodríguez M. R., Rivera C. A.* 654

MEASUREMENT OF NANOPARTICLES SIZE BY AFM  
*Cabrera J. L.* 661

MEJORA CONTINUA EN CAPACITANCIA  
*Castro I., Sánchez H.* 669

DEVELOPMENT OF A NEW THIN FILM SOI-MEMS AC-DC THERMAL CONVERTER WITH A RESISTIVE SILICON DETECTING ELEMENT  
*Estrada H.V.* 674

NUEVAS INSTALACIONES DEL LABORATORIO DE RESISTENCIA ELÉCTRICA DEL CENAM  
*Morales B., Hernández F. L., Rodríguez B.* 677

DEVELOPMENT OF A MEASUREMENT REFERENCE SYSTEM FOR THE CALIBRATION OF INSTRUMENTS USED IN CONDUCTED EMISSIONS TESTING <i>Huerta J.</i>	682
DESARROLLO DE UNA ANTENA SEMI-ISOTRÓPICA PARA EMISIONES RADIADAS E INMUNIDAD ELECTROMAGNÉTICA EN EL INTERVALO DE FRECUENCIAS DE 300 MHz A 3 GHz <i>Muñoz M. A., Tirado J. A. Linares R.</i>	689
DISEÑO DE EXPERIMENTOS EMI RADIADAS PARA REDUCIR EMISIONES EN UN APARATO ELECTRODOMÉSTICO <i>Chávez A., Linares R., Jiménez R.</i>	696
CÁLCULO DEL ERROR DE COLIMACIÓN DE LA RETÍCULA EN LOS EJES HORIZONTAL Y VERTICAL DE UN TEODOLITO <i>Rivera C. A., Moreno M., Pavel N., Rodríguez M.</i>	702
ESTIMACIÓN DE VOLUMEN DE PARTÍCULAS AGLOMERADAS USANDO RECONSTRUCCIÓN TRIDIMENSIONAL BASADA EN UN SENSOR DE DESPLAZAMIENTO LÁSER <i>Zavala J. P., Castillo E.</i>	706
REPETIBILIDAD Y REPRODUCIBILIDAD DE MÉTODOS GENERALES DE ANÁLISIS DE TIPO CUALITATIVO. CASO ESPECIAL: ASPECTO DE LA SOLUCIÓN <i>Olvera M., Valencia A. C.</i>	712
ESTIMACION DE INCERTIDUMBRES EN LA MEDICIÓN DEL ÁNGULO DE DIVERGENCIA DE UN HAZ LÁSER GAUSSIANO SEGÚN LA NORMA ISO/TR 11146-3:2004 <i>Marín L. D.</i>	717
APLICACIÓN DE LOS PRINCIPIOS PARA DISEÑO DE SISTEMAS METROLÓGICOS <i>Rodríguez J. F., Echeverría S.</i>	723
MEDICIÓN DE CONDUCTIVIDAD TÉRMICA DE UN MATERIAL COMPUESTO DE FLUIDO DE SILICÓN Y OXIDO DE ZINC POR MEDIO DE DOS MÉTODOS <i>González O., Lira L., García S., Méndez E.</i>	731
SISTEMA DE CALIBRACIÓN PARA HIGRÓMETROS DIGITALES Y ANÁLOGOS EMPLEANDO SALES COMO GENERADORES DE HUMEDAD RELATIVA <i>Guevara T., Muñoz J., Ortega R.</i>	735
MEDICIÓN DE GRADIENTES DE TEMPERATURA MEDIANTE EL COCIENTE DE RESISTENCIA DE DOS TERMÓMETROS DE PLATINO <i>Rodríguez H., Licea D.</i>	741
EFFECTO DE TAMAÑO DE FUENTE EN LA MEDICIÓN DE EMISIVIDAD CON UN ESPECTRÓMETRO FTIR Y SU USO PARA DETERMINAR EL TAMAÑO MÍNIMO DE UNA MUESTRA <i>Cárdenas D.</i>	748

LLENADO POR ETAPAS DE CAVIDADES DE CUERPO NEGRO DE PUNTOS FIJOS <i>Hernández J. E., Cárdenas D.</i>	753
SISTEMA ÓPTICO DEL PATRÓN PRIMARIO DE FRECUENCIA DE HAZ TÉRMICO CON BOMBEO ÓPTICO DEL CENAM, CSOP-2 <i>López E., López J. M., López S., Espinosa M. G., Lizama L. A.</i>	758

## PRÓLOGO

El Comité Organizador a través del Centro Nacional de Metrología pone a su disposición este compendio en el que se recopilan las memorias de los trabajos presentados en el Simposio de Metrología en su decima edición, 2012, bajo el lema ***“Innovación en las mediciones para una mejor calidad de vida”***.

El CENAM en su papel de laboratorio primario de mediciones en México, cuya misión establece el apoyar a los diversos sectores de la sociedad en la satisfacción de sus necesidades metrológicas estableciendo patrones nacionales de medición, desarrollando materiales de referencia y diseminando sus exactitudes por medio de servicios científicos y tecnológicos de la más alta calidad, para incrementar la competitividad del país, contribuir al desarrollo sustentable y mejorar la calidad de vida de la población. Bajo este cometido, el CENAM ha promovido avances y perfeccionamiento en la realización de mediciones y comparaciones en un entorno de innovación y mejoramiento.

Uno de sus más exitosos eventos de promoción y difusión metrológica sin duda ha sido definido mediante el **Simposio de Metrología**, en esta ocasión siendo su décima edición, con el lema ***“Innovación en las mediciones para una mejor calidad de vida”***, llevado a cabo del 10 al 12 de octubre de 2012. Este evento permitió disponer de un foro en que se presentaron y discutieron situaciones específicas de medición como planteamientos de problemáticas, avances más recientes, aplicaciones, enseñanza, actualizaciones técnicas, instrumentos, servicios y productos especializados. En este foro se dieron lugar los sectores científico, tecnológico, industrial, empresarial, medio ambiente, salud, académico, normativo y gubernamental, entre otros, dando cita a especialistas, investigadores, docentes, fabricantes y proveedores de instrumentos, así como, usuarios con experiencia práctica e interesados en el medio, provenientes de laboratorios de Metrología, calibración, verificación y de ensayos, instituciones de investigación, educación superior, acreditación, normalización, industriales, fabricantes, distribuidores, usuarios de equipos de medición y buscadores de soluciones en materia de Metrología.

La información documentada en este compendio refleja las sesiones simultáneas de los trabajos, que fueron presentados en sesiones orales y en cartel, sometidos a revisión arbitral por un grupo selecto de especialistas en coordinación con el comité técnico del Simposio, logrando así obtener una fuente de conocimiento robusta y confiable. Esta compilación, vierte los trabajos escritos sobre metrología y temas afines, donde se tuvo la participación de 129 trabajos presentados de manera simultánea en 81 presentaciones orales y 47 en cartel, de los cuales el 49% fueron trabajos de especialistas del CENAM, 34% de procedencia nacional y el 17% de procedencia internacional. Asimismo por primera vez se ha establecido la inclusión del registro ISBN dando mayor formalidad a este compendio. Esperamos pues, que este documento sea un medio para transmitir los resultados de estudios, avances y el intercambio de experiencias en el tema de la metrología a todos los sectores interesados.

A nombre del Comité organizador agradecemos la participación de quienes hicieron posible la realización de este Simposio, patrocinadores, promotores, autores, árbitros, a los conferencistas provenientes del extranjero, miembros del comité técnico, autoridades y colegas del CENAM.

Atentamente,

Dr. Vicente González Juárez  
*Coordinador General del Simposio de Metrología 2012*

# CORRECCIÓN DEL MISMATCH E INCERTIDUMBRE ASOCIADA EN LA MEDICIÓN DE POTENCIA EN RF

H. Silva, G. Monasterios, A. Henze y N. Tempone

Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI), Electrónica e Informática, Lab. Metrología RF & Microondas  
 Colectora de Avenida General Paz 5445, B1650KNA, San Martín, República Argentina  
 Tel: (+5411) 4724-6200 / 6300 / 6400, e-mail: metrologiarf@inti.gov.ar

**Resumen:** En este documento se evalúan las incertidumbres que aparecen como consecuencia de la falta de adaptación en sistemas de medición cuando se dispone del valor de las componentes real e imaginaria de los coeficientes de reflexión. Particularmente este trabajo se enfoca en las incertidumbres por desadaptación al medir potencia en RF y el factor de calibración de sensores de potencia por el método de comparación directa.

## 1. INTRODUCCIÓN

En mediciones de potencia incidente de una fuente de RF, el factor de desadaptación, o "Mismatch"  $M$ , se define como [1]:

$$M = \frac{1}{|1 - \Gamma_G \Gamma_L|^2} \quad (1)$$

donde  $\Gamma_G$  representa el coeficiente de reflexión de la fuente de señal y  $\Gamma_L$  representa el coeficiente de reflexión de la carga.

En el caso de la calibración de sensores de potencia por el método de comparación directa, cuando se expresa el factor de calibración del sensor bajo prueba (DUT) en función del factor de calibración del sensor patrón [1], el factor de desadaptación  $MM$  es:

$$MM = \frac{|1 - \Gamma_G \Gamma_{DUT}|^2}{|1 - \Gamma_G \Gamma_{STD}|^2} \quad (2)$$

donde  $\Gamma_G$  representa el coeficiente de reflexión de la fuente de señal,  $\Gamma_{STD}$  representa el coeficiente de reflexión del sensor patrón y  $\Gamma_{DUT}$  representa el coeficiente de reflexión del sensor bajo prueba.

En general, en la estimación de la incertidumbre debida a los factores de desadaptación, se suele considerar que la información de fase de los coeficientes de reflexión involucrados es desconocida. Como resultado, no es posible corregir estos factores, por lo que debe considerarse que  $M$  o  $MM$  son iguales a 1 con una incertidumbre

asociada, debido al desconocimiento de la fase de uno o más coeficientes de reflexión [2].

Sin embargo, si los coeficientes de reflexión involucrados son medidos, se puede calcular el valor de  $M$  o  $MM$  y de esta forma corregir el valor del resultado de la medición.

En el presente trabajo se calculan las varianzas de  $M$  y  $MM$ , tanto en forma analítica como por medio del método de la GUM [5], a partir de los coeficientes de reflexión complejos medidos con sus incertidumbres asociadas.

Seguidamente se comparan los desvíos standards resultantes de los cálculos con los obtenidos aplicando el método de Monte Carlo a ambos factores de desadaptación y se discuten las diferencias observadas.

## 2. ANÁLISIS DE LOS FACTORES DE DESADAPTACIÓN

### 2.1 ANÁLISIS DE $M$

El análisis del factor  $M$  se lleva a cabo por medio de una expresión aproximada que permite simplificar considerablemente los desarrollos.

Partiendo de (1) se obtiene:

$$M = 1 + 2|\Gamma_G||\Gamma_L|\cos\phi - (|\Gamma_G||\Gamma_L|\sin\phi)^2$$

El ángulo  $\phi$  es la suma de las fases de ambos coeficientes de reflexión.

Si se cumple la siguiente condición:

$$|\Gamma_G||\Gamma_L| \ll 1$$

entonces se obtiene la siguiente expresión aproximada de M :

$$M \approx 1 + 2 \operatorname{Re} \{ \Gamma_G \Gamma_L \} \quad (3)$$

donde:

$$\Gamma_G = X_1 + jY_1 \quad (4)$$

$$\Gamma_L = X_2 + jY_2 \quad (5)$$

y Re representa la parte real.

$X_1$  y  $X_2$  son las variables aleatorias de la parte real de los coeficientes de reflexión  $\Gamma_G$  y  $\Gamma_L$  respectivamente. Asimismo,  $Y_1$  e  $Y_2$  son las variables aleatorias de la parte imaginaria de los coeficientes de reflexión  $\Gamma_G$  y  $\Gamma_L$ . Todas estas variables aleatorias se consideran independientes entre sí.

Además:

$$\Gamma_G \Gamma_L = (X_1 X_2 - Y_1 Y_2) + j(X_1 Y_2 + X_2 Y_1) \quad (6)$$

Por medio de las expresiones (3), (4) y (5) se calcula la esperanza matemática de M :

$$E(M) \approx 1 + 2(x_1 x_2 - y_1 y_2) \quad (7)$$

donde se definen los valores estimados de  $\Gamma_G$  y  $\Gamma_L$  como:

$$\bar{\Gamma}_G = x_1 + j y_1$$

$$\bar{\Gamma}_L = x_2 + j y_2$$

Estos valores corresponden al resultado de la medición de dichos parámetros. De la Ec. (7) se observa que para calcular el valor estimado de M se debe conocer el valor estimado de ambos coeficientes de reflexión.

La varianza de M se obtiene partiendo de la expresión aproximada (3):

$$\sigma^2(\operatorname{Re}\{\Gamma_G \Gamma_L\}) = E(\operatorname{Re}\{\Gamma_G \Gamma_L\}^2) - E(\operatorname{Re}\{\Gamma_G \Gamma_L\})^2 \quad (8)$$

$$= E((X_1 X_2 - Y_1 Y_2)^2) - E(X_1 X_2 - Y_1 Y_2)^2 \quad (9)$$

Considerando que para una variable aleatoria X se cumple que:

$$E(X^2) = \sigma_X^2 + E(X)^2 \quad (10)$$

siendo  $\sigma_X^2$  la varianza de X .

Entonces, reemplazando en (9) y operando:

$$\begin{aligned} \sigma^2(\operatorname{Re}\{\Gamma_G \Gamma_L\}) &= \sigma_{X_1}^2 \sigma_{X_2}^2 + y_2 \sigma_{Y_1}^2 + x_1 \sigma_{X_2}^2 + x_2 \sigma_{X_1}^2 \\ &\quad + y_1 \sigma_{Y_2}^2 + \sigma_{Y_1}^2 \sigma_{Y_2}^2 \end{aligned} \quad (11)$$

Para cada coeficiente de reflexión medido se asume que las varianzas de las componentes real e imaginaria son iguales entre sí, debido al modelo adoptado para la estimación de incertidumbres en la medición del coeficiente de reflexión [3] [4]:

$$\sigma_1^2 = \sigma_{X_1}^2 = \sigma_{Y_1}^2 \quad (12)$$

$$\sigma_2^2 = \sigma_{X_2}^2 = \sigma_{Y_2}^2 \quad (13)$$

Operando algebraicamente se obtiene la varianza de M como:

$$\sigma^2(M) \approx 4\sigma^2(\operatorname{Re}\{\Gamma_G \Gamma_L\})$$

$$\sigma^2(M) \approx 8\sigma_1^2 \sigma_2^2 + 4|\bar{\Gamma}_L|^2 \sigma_1^2 + 4|\bar{\Gamma}_G|^2 \sigma_2^2 \quad (14)$$

Se puede distinguir en la expresión (14) una parte no lineal respecto a las varianzas compuesta por el primer término y una parte lineal respecto a las mismas compuesta por los dos términos restantes.

La varianza de M también puede ser calculada siguiendo la metodología de la GUM. Es importante destacar que la GUM utiliza una aproximación en serie de Taylor de primer orden para el cálculo de la varianza del mensurando, donde los coeficientes de cada término lineal son las derivadas parciales de la expresión a analizar.

Aplicando dicha metodología a la expresión (3) se obtiene como resultado:

$$\sigma^2(M) = 4|\bar{\Gamma}_L|^2 \sigma_1^2 + 4|\bar{\Gamma}_G|^2 \sigma_2^2 \quad (15)$$

Es interesante notar que tanto la expresión (15) obtenida mediante el método de la GUM, como la expresión (14) alcanzada analíticamente coinciden en los términos lineales. El método de la GUM llega a un resultado para el cálculo de la varianza por medio de una aproximación lineal respecto a las variables de entrada. En cambio, el cálculo analítico al no tener esta restricción, llega a una expresión más exacta.

## 2.2 ANÁLISIS DE MM

Al igual que para M, el análisis del factor MM se lleva a cabo por medio de una expresión aproximada que permite simplificar considerablemente los desarrollos.

Partiendo de (2) se obtiene:

$$MM = \left( \frac{1 + 2|\Gamma_G||\Gamma_{DUT}|\cos\phi_1 - (|\Gamma_G||\Gamma_{DUT}|\operatorname{sen}\phi_1)^2}{1 + 2|\Gamma_G||\Gamma_{STD}|\cos\phi_2 - (|\Gamma_G||\Gamma_{STD}|\operatorname{sen}\phi_2)^2} \right)$$

El ángulo  $\phi_1$  es la suma de las fases de  $\Gamma_G$  y  $\Gamma_{DUT}$ .

El ángulo  $\phi_2$  es la suma de las fases de  $\Gamma_G$  y  $\Gamma_{STD}$ .

Si se cumplen las siguientes condiciones:

$$|\Gamma_G||\Gamma_{DUT}| \ll 1$$

$$|\Gamma_G||\Gamma_{STD}| \ll 1$$

entonces se obtiene la siguiente expresión aproximada de MM:

$$MM \approx 1 + 2\operatorname{Re}\{\Gamma_G \Gamma_{STD}\} - 2\operatorname{Re}\{\Gamma_G \Gamma_{DUT}\} \quad (16)$$

donde:

$$\Gamma_G = X_1 + jY_1 \quad (17)$$

$$\Gamma_{DUT} = X_2 + jY_2 \quad (18)$$

$$\Gamma_{STD} = X_3 + jY_3 \quad (19)$$

$X_1$ ,  $X_2$  y  $X_3$  son las variables aleatorias de la parte real de los coeficientes de reflexión  $\Gamma_G$ ,  $\Gamma_{DUT}$  y  $\Gamma_{STD}$ , respectivamente. Asimismo  $Y_1$ ,  $Y_2$  e  $Y_3$  son las variables aleatorias de la parte imaginaria de los coeficientes de reflexión  $\Gamma_G$ ,  $\Gamma_{DUT}$  y  $\Gamma_{STD}$ . Todas estas variables aleatorias se consideran independientes entre sí.

Para calcular la esperanza matemática de (16) se aplica (6) a ambos términos que incluyen la parte real del producto de coeficientes de reflexión:

$$E(MM) \approx 1 + 2(x_1x_3 - y_1y_3) - 2(x_1x_2 - y_1y_2) \quad (20)$$

donde se definen los valores estimados de  $\Gamma_G$ ,  $\Gamma_{DUT}$  y  $\Gamma_{STD}$  como:

$$\bar{\Gamma}_G = x_1 + jy_1$$

$$\bar{\Gamma}_{DUT} = x_2 + jy_2$$

$$\bar{\Gamma}_{STD} = x_3 + jy_3$$

La varianza total de (16) se calcula según la siguiente expresión:

$$\begin{aligned} \sigma^2(MM) &\approx \sigma^2(1 + 2\operatorname{Re}\{\Gamma_G \Gamma_{STD}\} - 2\operatorname{Re}\{\Gamma_G \Gamma_{DUT}\}) \\ \sigma^2(MM) &\approx 4\sigma^2(\operatorname{Re}\{\Gamma_G \Gamma_{STD}\}) + 4\sigma^2(\operatorname{Re}\{\Gamma_G \Gamma_{DUT}\}) \\ &\quad - 8\operatorname{cov}(\operatorname{Re}\{\Gamma_G \Gamma_{STD}\}, \operatorname{Re}\{\Gamma_G \Gamma_{DUT}\}) \quad (21) \end{aligned}$$

Los primeros dos términos de la Ec. (21) ya fueron calculados para la varianza de M:

$$\sigma^2(\operatorname{Re}\{\Gamma_G \Gamma_{STD}\}) = 2\sigma_1^2\sigma_3^2 + |\bar{\Gamma}_{STD}|^2\sigma_1^2 + |\bar{\Gamma}_G|^2\sigma_3^2 \quad (22)$$

$$\sigma^2(\operatorname{Re}\{\Gamma_G \Gamma_{DUT}\}) = 2\sigma_1^2\sigma_2^2 + |\bar{\Gamma}_{DUT}|^2\sigma_1^2 + |\bar{\Gamma}_G|^2\sigma_2^2 \quad (23)$$

donde:

$$\sigma_1^2 = \sigma_{X_1}^2 = \sigma_{Y_1}^2$$

$$\sigma_2^2 = \sigma_{X_2}^2 = \sigma_{Y_2}^2$$

$$\sigma_3^2 = \sigma_{X_3}^2 = \sigma_{Y_3}^2$$

El tercer término representa la covarianza entre los dos primeros términos y puede demostrarse que es igual a:

$$\operatorname{cov}(\operatorname{Re}\{\Gamma_G \Gamma_{STD}\}, \operatorname{Re}\{\Gamma_G \Gamma_{DUT}\}) = \sigma_1^2(x_3x_2 - y_3y_2) \quad (24)$$

Finalmente, sumando las Ecs. (22), (23) y (24) se obtiene la expresión de la varianza de MM:

$$\begin{aligned} \sigma^2(MM) &\approx 4 \left[ 2\sigma_1^2\sigma_3^2 + |\bar{\Gamma}_{STD}|^2\sigma_1^2 + |\bar{\Gamma}_G|^2\sigma_3^2 \right] \\ &\quad + 4 \left[ 2\sigma_1^2\sigma_2^2 + |\bar{\Gamma}_{DUT}|^2\sigma_1^2 + |\bar{\Gamma}_G|^2\sigma_2^2 \right] \\ &\quad - 8\sigma_1^2[x_3x_2 - y_3y_2] \\ \sigma^2(MM) &\approx 8\sigma_1^2\sigma_3^2 + 4|\bar{\Gamma}_{STD}|^2\sigma_1^2 + 4|\bar{\Gamma}_G|^2\sigma_3^2 \\ &\quad + 8\sigma_1^2\sigma_2^2 + 4|\bar{\Gamma}_{DUT}|^2\sigma_1^2 + 4|\bar{\Gamma}_G|^2\sigma_2^2 \\ &\quad - 8\sigma_1^2[x_3x_2 - y_3y_2] \quad (25) \end{aligned}$$

La varianza de MM también puede ser calculada siguiendo la metodología de la GUM. El suplemento 2 de dicha guía [6] detalla la siguiente expresión matricial:

$$U_y = C_x U_x C_x^T \quad (26)$$

En la Ec. (26)  $U_x$  corresponde a la matriz covarianza de entrada. Al igual que en M, se

asume que los coeficientes de reflexión medidos poseen las varianzas de las componentes real e imaginaria iguales entre sí, entonces  $U_x$  toma la siguiente forma:

$$U_x = \begin{pmatrix} \sigma_1^2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_1^2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_2^2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sigma_2^2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \sigma_3^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \sigma_3^2 \end{pmatrix} \quad (27)$$

$C_x$  corresponde a un vector traspuesto cuyas componentes representan a los coeficientes de sensibilidad:

$$C_x = \left( \frac{\partial MM}{\partial X_1} \quad \frac{\partial MM}{\partial Y_1} \quad \frac{\partial MM}{\partial X_2} \quad \frac{\partial MM}{\partial Y_2} \quad \frac{\partial MM}{\partial X_3} \quad \frac{\partial MM}{\partial Y_3} \right) \quad (28)$$

$U_y$  corresponde a la varianza de MM.

Introduciendo los resultados de las Ecs. (27) y (28) en (26):

$$\sigma^2(MM) = 4|\bar{\Gamma}_{STD}|^2 \sigma_1^2 + 4|\bar{\Gamma}_G|^2 \sigma_2^2 + 4|\bar{\Gamma}_{DUT}|^2 \sigma_1^2 + 4|\bar{\Gamma}_G|^2 \sigma_2^2 - 8\sigma_1^2 [x_3 x_2 - y_3 y_2] \quad (29)$$

Se observa que la expresión (29) difiere de (25) en la ausencia de los términos no lineales respecto a las varianzas.

Por lo tanto, al igual que con el cálculo de  $\sigma^2(M)$ , el método de la GUM llega a un resultado para el cálculo de la varianza por medio de una aproximación lineal respecto a las varianzas de las variables de entrada. En cambio el cálculo analítico, al no tener esta restricción, llega a una expresión más exacta.

### 3. RESULTADOS

En esta sección se comparan las expresiones analíticas (14) y (25) y las aproximaciones lineales siguiendo la metodología de la GUM (15) y (29) con los resultados que se obtienen con una simulación de Monte Carlo.

La simulación de Monte Carlo se realiza con  $1 \times 10^6$  muestras, asignando una distribución gaussiana bivariada a los coeficientes de reflexión donde  $|\Gamma_G| = |\Gamma_L|$  para M y  $|\Gamma_G| = |\Gamma_{DUT}| = |\Gamma_{STD}|$  para MM.

### 3.1. Varianza de M

En la Tabla 1 se presenta un caso donde el desvío standard de las componentes de ambos coeficientes de reflexión es bajo,  $\sigma_1 = \sigma_2 = 5$  mU. Se observa una buena coincidencia de ambas expresiones con los resultados de la simulación por el método de Monte Carlo, que son de esta forma validadas para este caso. Las diferencias no son significativas, disminuyendo a medida que aumentan los módulos de los coeficientes de reflexión.

En la Tabla 2 se incrementa el valor del desvío standard a  $\sigma_1 = \sigma_2 = 10$  mU, donde se observan efectos similares al caso anterior.

En la Tabla 3 se incrementa el valor del desvío standard a  $\sigma_1 = \sigma_2 = 100$  mU. Se observa que el método empleado por la GUM difiere de la simulación de Monte Carlo ya que carece del término alineal. Por otro lado, en todos los casos se verifica que la expresión analítica muestra concordancia con las simulaciones.

$ \Gamma_G  =  \Gamma_L $	$\sigma(M)$		
	Expresión Analítica [ $\times 10^{-3}$ ]	GUM [ $\times 10^{-3}$ ]	Monte Carlo [ $\times 10^{-3}$ ]
$\approx 0$	0,0707	0	0,0704
0,02	0,292	0,283	0,291
0,04	0,570	0,566	0,570
0,06	0,852	0,849	0,880
0,08	1,13	1,13	1,15
0,1	1,42	1,41	1,49

**Tabla 1.** Verificación de las expresiones de desadaptación con  $\sigma_1 = \sigma_2 = 0,005$

$ \Gamma_G  =  \Gamma_L $	$\sigma(M)$		
	Expresión Analítica [ $\times 10^{-3}$ ]	GUM [ $\times 10^{-3}$ ]	Monte Carlo [ $\times 10^{-3}$ ]
$\approx 0$	0,283	0	0,278
0,02	0,633	0,566	0,629
0,04	1,17	1,13	1,16
0,06	1,72	1,70	1,76
0,08	2,28	2,26	2,35
0,1	2,84	2,83	2,91

**Tabla 2.** Verificación de las expresiones de desadaptación con  $\sigma_1 = \sigma_2 = 0,01$

$ \Gamma_G  =  \Gamma_L $	$\sigma(M)$		
	Expresión Analítica [ $\times 10^{-3}$ ]	GUM [ $\times 10^{-3}$ ]	Monte Carlo [ $\times 10^{-3}$ ]
$\approx 0$	28,3	0	27,4
0,02	28,8	5,66	28,8
0,04	30,5	11,3	30,7
0,06	33,0	17,0	33,3
0,08	36,2	22,6	37,0
0,1	40,0	28,3	42,1

**Tabla 3.** Verificación de las expresiones de desadaptación con  $\sigma_1 = \sigma_2 = 0,1$

**3.2. Varianza de MM**

En la Tabla 4 se muestra un caso donde el desvío standard de las componentes de los coeficientes de reflexión involucrados es bajo,  $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3 = 5$  mU.

En la Tabla 5 se incrementa el valor del desvío standard a  $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3 = 10$  mU.

En la Tabla 6 se incrementa el valor del desvío standard a  $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3 = 100$  mU.

En las tablas 4 a 6 se observa un comportamiento del desvío standard de MM similar al descrito en la sección 3.1 para el desvío standard de M. También se verifica que la expresión analítica de la varianza de MM muestra concordancia con las simulaciones.

$ \Gamma_G  =  \Gamma_{DUT}  =  \Gamma_{STD} $	$\sigma(MM)$		
	Expresión Analítica [ $\times 10^{-3}$ ]	GUM [ $\times 10^{-3}$ ]	Monte Carlo [ $\times 10^{-3}$ ]
$\approx 0$	0,100	0	0,0973
0,02	0,300	0,283	0,300
0,04	0,575	0,566	0,571
0,06	0,854	0,849	0,863
0,08	1,14	1,13	1,13
0,1	1,42	1,41	1,41

**Tabla 4.** Verificación de las expresiones de desadaptación con  $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3 = 0,005$

$ \Gamma_G  =  \Gamma_{DUT}  =  \Gamma_{STD} $	$\sigma(MM)$		
	Expresión Analítica [ $\times 10^{-3}$ ]	GUM [ $\times 10^{-3}$ ]	Monte Carlo [ $\times 10^{-3}$ ]
$\approx 0$	0,400	0	0,410
0,02	0,693	0,566	0,688
0,04	1,20	1,13	1,19
0,06	1,74	1,70	1,76
0,08	2,30	2,26	2,29
0,1	2,86	2,83	2,89

**Tabla 5.** Verificación de las expresiones de desadaptación con  $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3 = 0,01$

$ \Gamma_G  =  \Gamma_{DUT}  =  \Gamma_{STD} $	$\sigma(MM)$		
	Expresión Analítica [ $\times 10^{-3}$ ]	GUM [ $\times 10^{-3}$ ]	Monte Carlo [ $\times 10^{-3}$ ]
$\approx 0$	40,0	0	39,6
0,02	40,4	5,66	40,2
0,04	41,6	11,3	42,1
0,06	43,5	17,0	44,6
0,08	46,0	22,6	46,0
0,1	49,0	28,3	49,3

**Tabla 6.** Verificación de las expresiones de desadaptación con  $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3 = 0,1$

**4. CONCLUSIONES**

En las tablas comparativas de la secciones precedentes se puede apreciar que si el desvío standard de las componentes de los coeficientes de reflexión es comparativamente pequeño respecto al valor de sus módulos, las expresiones obtenidas en forma analítica y mediante el método de la GUM obtienen resultados similares y coincidentes con los resultados generados mediante el método de Monte Carlo.

Sin embargo, cuando el valor del desvío standard de las componentes de los coeficientes de reflexión aumenta respecto a sus módulos, el término alineal de la expresión analítica comienza a influir. En estos casos, se deben utilizar las expresiones (14) y (25). En el resto de los casos, la aproximación lineal siguiendo la metodología de la GUM permite obtener un valor adecuado para estimar la incertidumbre por desadaptación.

**REFERENCIAS**

- [1] Agilent "(AN 1449-3): Fundamentals of RF and microwave power measurements (Part 3)", Abril 2011.
- [2] B. Hall, "The uncertainty of a complex quantity with unknown phase", 33<sup>th</sup> ANAMET Meeting, Mayo 2010.
- [3] K. Yhland, J. Stenarson, "A Simplified treatment of uncertainties in complex quantities", en 2004 Conference on Precision Electromagnetic Measurements Digest, pág. 652-653, Junio 2004.
- [4] R. Willink, B. D. Hall, "A classical method for uncertainty analysis with multidimensional data", en Metrologia, vol. 39, pág. 361-369, 2002.
- [5] BIPM, "Evaluation of measurement data - Guide to the expression of uncertainty in measurement", Septiembre 2008.
- [6] BIPM, "Evaluation of measurement data - Supplement 2 to the Guide to the expression of uncertainty in measurement - Extension to any number of output quantities", Octubre 2011.
- [7] INTI - Lab. Metrología RF & Microondas, "Incertidumbre por Desadaptación en RF (Parte 1)", Septiembre 2011.
- [8] INTI - Lab. Metrología RF & Microondas, "Incertidumbre por Desadaptación en RF (Parte 2)", Mayo 2012.

# MEJORA EN LA APLICACIÓN DEL MÉTODO DE MEDICIÓN DE LA POTENCIA DE PERTURBACIÓN MEDIANTE EL USO DE HERRAMIENTAS ESTADÍSTICAS

M.C. Luis Roberto Olgún Valenzuela, Ing. Marcos Perera Marrufo  
Mabe S.A. de C.V.

Acceso B # 406, Parque Industrial Jurica, Querétaro, Qro., México  
+52 442 2114800, luis.olguin@mabe.com.mx, marcos.perera@mabe.com.mx

**Resumen:** En el presente trabajo se muestra cómo las herramientas estadísticas permiten mejorar la aplicación de un método de medición, en este caso, el método de medición de la potencia de perturbación emitida por aparatos electrodomésticos en el rango de 30 MHz a 300 MHz que es utilizado en el laboratorio de EMC de Mabe. Las herramientas usadas en el desarrollo del proyecto permiten verificar si la forma en la que se realiza la medición es la correcta, encontrar los parámetros críticos de configuración que la afectan, y validar que el control de éstos permite tener un resultado de medición confiable.

## 1. INTRODUCCIÓN

Los productos desarrollados por las áreas de ingeniería de lavadoras, secadoras, estufas y refrigeradores de Mabe, deben cumplir con los requerimientos señalados por las normas de compatibilidad electromagnética (EMC) referentes a aparatos electrodomésticos para poder ser comercializados principalmente en Europa, Estados Unidos y Canadá.

Para verificar que los productos de Mabe cumplen con estos requerimientos, se realizan diferentes mediciones y pruebas de acuerdo a lo indicado en el Procedimiento de Prueba de Ingeniería (*Engineering Test Procedure*) ETP 910E001 de General Electric, el cual está basado en los métodos de medición y procedimientos de prueba descritos en las normas de EMC de CISPR, IEC, FCC y UL.

A pesar de que el personal del laboratorio utiliza este procedimiento para la medición de la potencia de perturbación emitida por un producto a través de su cable de alimentación, en ocasiones los resultados obtenidos por distintos operadores para un mismo modelo presentan diferencias entre sí.

Dado que el objetivo del laboratorio es proporcionar a las áreas de ingeniería resultados de medición confiables, es decir, exactos, reproducibles y repetibles [1], es necesario encontrar si la variación entre los datos obtenidos por diferentes operadores es estadísticamente significativa. Si es así, hay que hallar los factores causantes de dicha variación.

## 2. DESARROLLO

### 2.1. Descripción del método de medición

Para realizar la medición es necesario un receptor EMI, una pinza de absorción y una red de estabilización de impedancia (LISN – *Line Impedance Stabilization Network*).

A continuación se enumeran los pasos a seguir para realizar la medición [2]:

1. Colocar el equipo bajo prueba (EBP) de tal forma que un lado esté a 0.4 m de una pared o del piso de una cámara blindada. Los demás lados deben estar por lo menos a 0.8 m de cualquier superficie metálica.
2. Colocar de igual forma la LISN.
3. Si el EBP es un aparato de piso, colocarlo en un soporte de madera de 0.1 m de altura.
4. Si el EBP se utiliza normalmente sobre una mesa, colocarlo en un soporte de madera de 0.8 m de altura.
5. Conectar una extensión de 6 m al cable de alimentación del EBP.
6. Colocar la extensión en forma de “S” sobre una mesa de madera de 0.4 m de altura como se muestra en la figura 1.
7. Acomodar la extensión dentro de la pinza de absorción.
8. Conectar la extensión a la LISN.
9. Conectar la LISN a una fuente de alimentación de AC filtrada de acuerdo a la tensión nominal del EBP.
10. Conectar el cable coaxial de la pinza de absorción a la entrada RF del receptor EMI.

11. Realizar mediciones de la potencia emitida en diferentes posiciones a lo largo de la extensión.

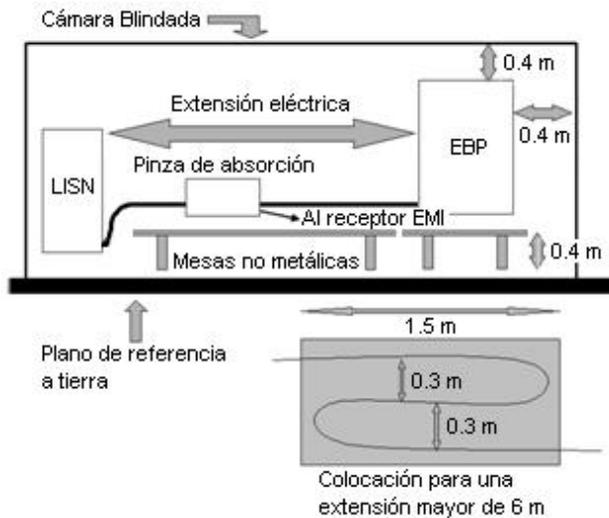


Fig. 1. Ejemplo de colocación del conjunto de prueba. [2]

Las mediciones se deben de realizar en los modos de operación más representativos del EBP, por ejemplo, si éste es una lavadora, las mediciones se llevan a cabo en el modo de espera, lavado y centrifugado.

**2.2. Comparación de mediciones obtenidas por dos operadores**

Como primer paso hay que verificar si la diferencia entre las mediciones de dos operadores es estadísticamente significativa. Para esto es necesario obtener datos de mediciones de cada operador para un mismo producto, por lo que se mide el valor de la potencia emitida en un punto en específico del rango de frecuencia mientras el compresor de un refrigerador está operando. Este valor de potencia es medido en dBpW y es representado por el cuasi-pico. Para este estudio se obtendrá el valor de cuasi-pico del pico localizado aproximadamente en 80 MHz, ver figura 2. Para cada medición el operador debe colocar el conjunto de prueba como se muestra en la figura 3.

Una vez obtenidos los datos, éstos se comparan mediante una gráfica de dispersión como se muestra en la figura 4. Aunque se aprecia una diferencia entre los datos obtenidos por cada operador, aun no se puede indicar si esta diferencia es estadísticamente significativa, por lo que se decide realizar un análisis de varianza (ANOVA).

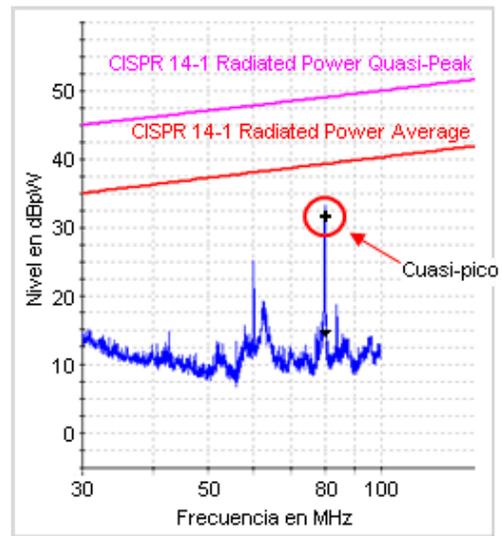


Fig. 2. Medición de cuasi-pico en 80 MHz.



Fig. 3. Colocación del conjunto de prueba. (1) EBP, (2) Pinza de absorción, (3) LISN, (4) Receptor EMI.

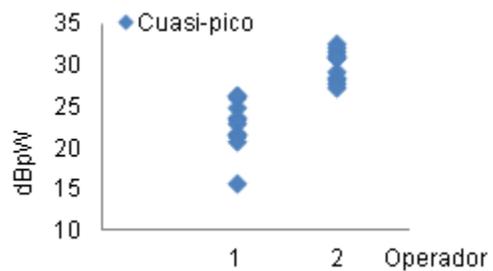


Fig. 4. Mediciones obtenidas por dos operadores.

El ANOVA es una técnica que se utiliza para decidir si existe una diferencia entre las medias de distintos grupos mediante la comparación de la variación interna de los grupos con la variación entre ellos [3].

Antes de realizar el ANOVA es necesario verificar los supuestos de que los datos de cada operador siguen una distribución normal y que la varianza de éstos es constante [4].

Para comprobar que los datos se comportan como una distribución normal, se utiliza la prueba de normalidad del software Minitab, la cual compara los datos obtenidos con la distribución perfecta normal. En este caso, ambos grupos de datos cumplen con el supuesto de normalidad.

Para verificar que la varianza es constante se utiliza la prueba de Bartlett, la cual es un procedimiento que se usa para diagnosticar la igualdad de la varianza en todos los niveles del factor [4], en este caso el factor es el operador, y los niveles son operador 1 y operador 2. En la figura 5 se muestra el resultado de la prueba de Bartlett obtenido mediante Minitab, en la cual se puede observar un valor de P igual a 0.093 que es mayor que 0.05, lo que indica que no se puede afirmar una diferencia de varianzas entre los niveles.

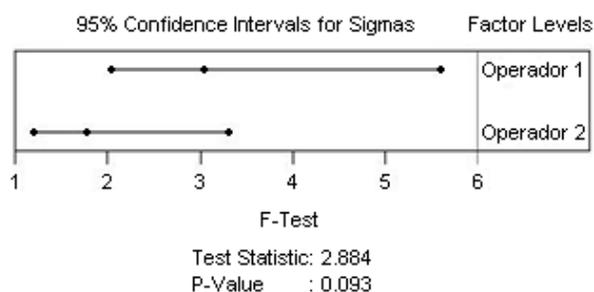


Fig. 5. Resultados de la prueba de Bartlett.

Una vez comprobados ambos supuestos se realiza un ANOVA de una vía, es decir, para un factor (el operador) con una variable dependiente (el cuasi-pico). El resultado que se obtiene utilizando Minitab, es de un valor de P igual a 0, el cual es menor a 0.05, lo que indica que hay una diferencia estadísticamente significativa entre las medias de los grupos de datos de ambos operadores. Esto se puede apreciar de forma gráfica en la figura 6, en donde se observa que los intervalos que representan a cada operador no se traslapan.

En el análisis se encuentra también que la media para el operador 1 es mayor que la media para el operador 2, y que los datos obtenidos por el operador 1 se encuentran más dispersos que los del operador 2, ya que la desviación estándar del operador 1 es mayor que la del operador 2.

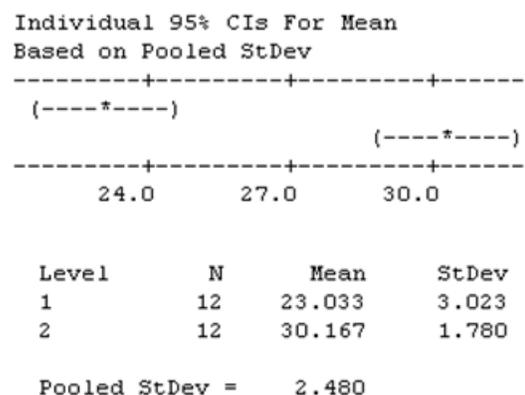


Fig. 6. Resultados del ANOVA.

### 2.3. Diseño de experimentos

Se considera que esta diferencia estadísticamente significativa entre las mediciones de los operadores se debe a tres posibles causas principalmente:

#### 1. Colocación del conjunto de prueba:

El procedimiento que siguen los operadores no especifica cómo debe ser colocada la mesa, ni la pinza de absorción, además que toma en cuenta ciertas consideraciones para la colocación del EBP y LISN que no son posibles de realizar debido al tamaño de la cámara blindada, esto es, tres de los lados del EBP y LISN deben de estar por lo menos a 0.8 m de cualquier superficie metálica. Es por esto que puede haber variaciones en la forma en que cada operador acomoda el conjunto de prueba afectando así a las mediciones.

#### 2. Experiencia del operador:

La experiencia es un factor importante, ya que un operador con más tiempo realizando la prueba tendrá mayor cuidado al colocar el conjunto de pruebas, además de que tomará en cuenta ciertos aspectos en el momento de realizar la medición que un operador sin experiencia no consideraría, por ejemplo si las resistencias del horno de una estufa eléctrica están activas para alcanzar la temperatura deseada o tan sólo para mantenerla.

#### 3. Modo de operación del EBP:

Aunque en el procedimiento están indicados los modos de operación en que se debe de realizar la prueba para cada tipo de producto, no está especificado en que preciso momento de estos modos de operación se deben realizar las mediciones.

Para este caso no se considera a los instrumentos de medición como una fuente de variación, ya que éstos se encuentran calibrados y funcionando adecuadamente.

Para encontrar como estos factores afectan a las mediciones de los operadores se utiliza un diseño de experimentos (DDE). El DDE es un medio para estudiar múltiples variables y cuantificar su efecto sobre la respuesta [5], en este caso el cuasi-pico de la potencia emitida en determinada frecuencia.

Las causas mencionadas anteriormente son expresadas en los siguientes factores para la realización del DDE:

1. Colocación de mesa
2. Colocación de EBP
3. Colocación de LISN
4. Colocación de pinza
5. Colocación de extensión
6. Modo de operación del EBP
7. Experiencia del operador

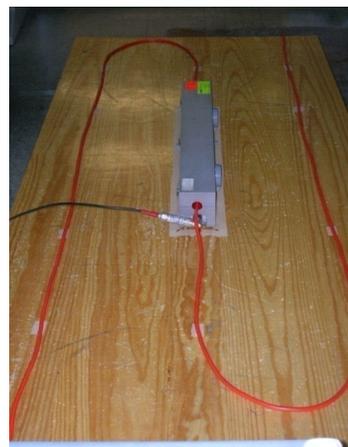
Tomando en cuenta estos factores y considerando que cada uno tiene por lo menos dos niveles se obtendrían  $2^7$  combinaciones posibles, lo cual no es conveniente debido a los recursos y tiempo que esto tomaría. Por lo tanto, desde este momento se decide controlar algunas variables, reduciendo así el número de factores para el DDE.

De acuerdo a la norma CISPR 14-1 Parte 1: Emisión, el EBP debe colocarse por lo menos a una distancia de 0.4 m de cualquier objeto metálico y no a 0.8 m como lo indica el procedimiento del ETP 910E001. Por lo tanto, el EBP se ubica a 0.4 m de la pared y de la puerta de la cámara blindada quedando así controlada su colocación.

En cuanto a la pinza de absorción por cuestiones de practicidad ésta es colocada sólo en tres posiciones en la mesa, las cuales son cerca del EBP, lejos del EBP y a la mitad de la mesa. Las distancias para estas posiciones no están especificadas, así que para el DDE se decide colocar la pinza a la mitad de la mesa, pero en esta ocasión asignando distancias fijas, las cuales son marcadas en la mesa como se muestra en la figura 7. Lo mismo procede para la colocación de la extensión.

El DDE se realiza con el mismo refrigerador (EBP) que se utilizó para el ANOVA y el modo de operación es con el compresor funcionando. Se piensa que el realizar las mediciones en diferentes momentos durante el intervalo en el que se

encuentra operando el compresor puede provocar variación de éstas. Por el momento este factor se omite ya que el tomar un tiempo específico del funcionamiento del EBP para realizar la medición complica la ejecución del experimento.



**Fig. 7.** Colocación de la pinza de absorción y extensión.

Teniendo controladas las variables mencionadas anteriormente, quedan los siguientes factores para el DDE:

1. Colocación de la mesa.
2. Colocación de la LISN.
3. Experiencia del operador.

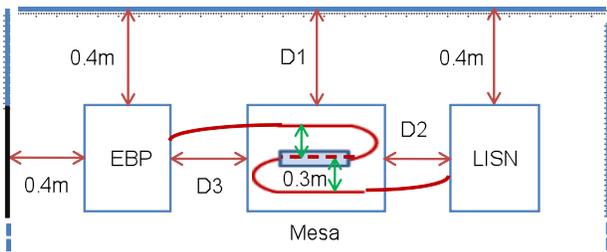
Para realizar el DDE se asignan dos niveles a cada factor, por lo tanto éstos quedan como se menciona en la tabla 1.

Con cuatro factores y dos niveles se tiene un DDE de  $2^4$  combinaciones, pero como se realizará con dos réplicas, se tendrá un total de 32 corridas.

Factores	Niveles	
	Distancia 1 – D1 (mesa-pared)	Lejos (0.5m)
Distancia 2 – D2 (LISN-mesa)	Lejos (0.5m)	Cerca (0.1m)
Distancia 3 – D3 (mesa-EUT)	Lejos (0.5m)	Cerca (0.1m)
Operador	Mayor experiencia	Menor experiencia

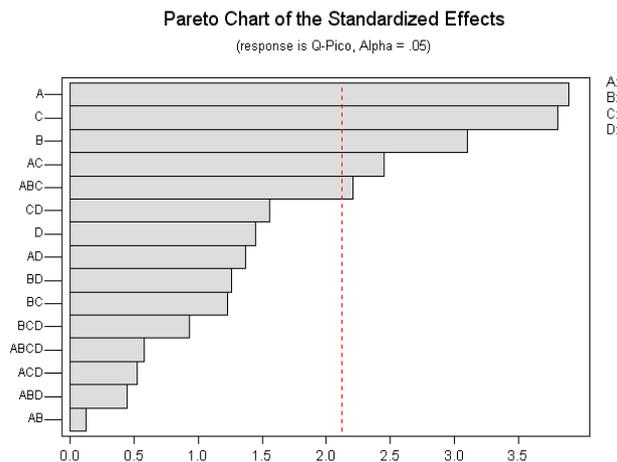
**Tabla 1.** Factores y niveles para el DDE.

El conjunto de pruebas para el DDE queda como se muestra en la figura 8.



**Fig. 8.** Colocación del conjunto de prueba para el DDE.

Con los 32 datos obtenidos en el DDE se realiza un análisis matemático utilizando Minitab para encontrar que factores e interacciones entre factores afectan de forma significativa a la medición. Estos resultados se muestran mediante una gráfica de pareto, ver figura 9, en la que se aprecia que los factores que influyen significativamente son D1, D3, D2, interacción D1-D3 y por último la interacción D1-D2-D3. Para todos estos factores se encontró en el análisis un valor de P menor a 0.05.



**Fig. 9.** Diagrama de pareto del análisis matemático del DDE.

En cuanto al operador, se le considera como un factor no significativo ya que su respectiva barra no atraviesa la línea roja en el diagrama de pareto. Esto se debe a que en el DDE se controlaron y especificaron varios parámetros que no lo estaban cuando se realizaron las mediciones para el ANOVA. Aun así, cabe resaltar que dado a que la distancia entre la barra y la línea no es muy grande no se le debe descartar del todo como un factor significativo para la variación.

En la gráfica de cubo, ver figura 10, en la que el cubo etiquetado con “-1” representa al operador de

menor experiencia, se observa para ambos operadores que si el nivel es “Cerca” para las tres distancias, el valor del cuasi-pico es el mayor (círculo rojo). Y por el contrario, cuando están en el nivel “Lejos”, el valor es el menor (círculo azul). Estos puntos y los marcados en verde, son los valores que presentan una menor variación entre operadores.

Con los valores de *Error* y *Total* de la suma de cuadrados secuencial que se obtienen del análisis, se calcula el porcentaje de la variación de la medición que se explica a través de los factores elegidos para el DDE mediante la fórmula (1):

$$\% \text{ Variabilidad explicada} = \left( 1 - \frac{SS_{\text{Error}}}{SS_{\text{Total}}} \right) \cdot 100 \quad (1)$$

Dado que el *Error* es de 27.145 y el *Total* es 131.585, se tiene un 79.37% de variación explicada para este DDE. Esto quiere decir, que a través de los cuatro factores elegidos, las tres distancias y la experiencia del operador, se encuentra casi el 80% de las causas que originan las diferencias entre las mediciones de los dos operadores.

Como siguiente paso se realizan tres DDE más, utilizando como EBP el refrigerador, una estufa y una lavadora, teniendo ahora como variables al operador y al tiempo que lleva funcionando en determinado modo de operación cada EBP, esto con el fin de encontrar si el momento en que se realiza la medición influye en la variación del resultado. El modo de operación a utilizar para cada EBP son: compresor operando, horneado con convección y centrifugado, respectivamente.

Para realizar estos tres DDE se definen, con base a lo observado en la gráfica de cubo, los valores para las distancias de la siguiente forma: D1=0.4 m, D2=0.1 m y D3=0.1 m. Estos son los niveles de la combinación D1=Lejos, D2=D3=Cerca, la cual es una de las marcadas en verde. Se elige esta combinación por ser una de las que tienen menor variación entre operadores y porque presenta valores intermedios de emisión, con lo cual no se perjudica ni se beneficia al producto en evaluación. El valor de D1 se cambia de 0.5 m a 0.4 m con el fin de que la mesa esté alineada con el EBP y la LISN.

Para los tres DDE se encontró que el tiempo que lleve operando el EBP en determinado modo no es un factor de variación estadísticamente significativo para la medición.

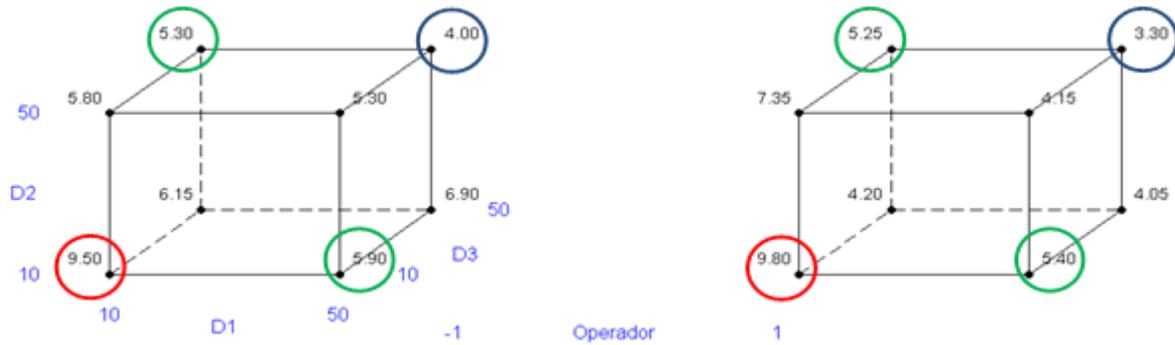


Fig. 10. Gráfica de cubo.

2.4. Gage R&R

Para validar que el control sobre los factores analizados ayuda a disminuir la variación de las mediciones, se realiza un gage R&R con cuatro lavadoras y dos operadores. El conjunto de pruebas se coloca utilizando las distancias definidas en los últimos DDE y la pinza de absorción se ubica nuevamente a la mitad de la mesa. Se elige como modo de operación lavado, y para cada lavadora se miden los cuasi-picos de los picos ubicados aproximadamente en 50 y 85 MHz.

El resultado del análisis de varianza del gage R&R indica que el operador y la interacción operador-muestra no contribuyen significativamente con el total de la variación, ya que sus valores de P son mayores que 0.05. En cambio, el valor de P para la diferencia entre partes es de 0, lo que significa que la variación es causada por este factor.

En cuanto al porcentaje de estudio de variación para el gage R&R se tiene un 8.26% que es menor a 20%, lo que indica que el sistema de medición ya es aceptable. El porcentaje para la diferencia entre partes es de 99.66%, lo que también indica que la variación es ocasionada por este factor como se puede ver en la figura 11.

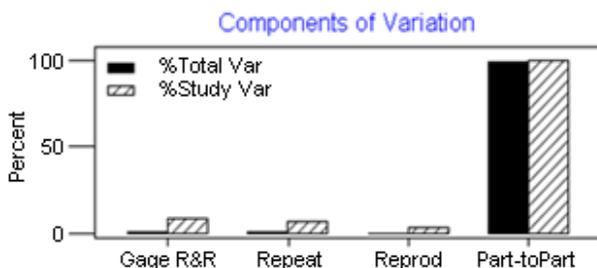


Fig. 11. Resultados del Gage R&R.

3. RESULTADOS

Los resultados del gage R&R muestran que las medidas tomadas para controlar la colocación de los elementos del conjunto de prueba, que en el DDE se encontraron como causantes de la variación, han mejorado la forma en la que se aplica el método de medición de la potencia de perturbación, permitiendo así la obtención de resultados sin diferencias significativas entre operadores.

4. CONCLUSIONES

Básicamente con el uso de tres herramientas estadísticas, ANOVA, DDE y gage R&R, se encontró que había un problema en la aplicación del método de medición ya que había una diferencia significativa entre las mediciones de diferentes operadores, se entendió el efecto que tienen los parámetros de configuración sobre la medición y además se verificó que el control de las variables halladas como críticas propicia una medición confiable, obteniéndose así, un procedimiento con pasos más claros y específicos para su realización.

REFERENCIAS

- [1] Mabe, 6 Sigma – Análisis de Sistemas de Medición, pág. 9, Mabe, México, 2010.
- [2] Jennifer Johnson, ETP 910E001 – Power Line and EMI Product Testing, Rev. 7, pág. 41-44, General Electric, EUA, 2009.
- [3] Edgardo Escalante, Seis-Sigma Metodología y Técnicas, Limusa, Cap. 4, pag. 113, 2006.
- [4] Douglas Montgomery, Diseño y Análisis de Experimentos, Limusa, Cap. 3, pág. 63-82, 2003.
- [5] Mabe, 6 Sigma – Experimentos 2x2, pág. 2, Mabe, México, 2010.

# SISTEMA DE REFERENCIA PARA LA CALIBRACIÓN DE DETECTORES DE POTENCIA POR COMPARACIÓN DIRECTA

Mariano Botello-Pérez, Israel García-Ruiz, Dania Covarrubias-Martínez  
 División de Mediciones Electromagnéticas, Centro Nacional de Metrología,  
 Carr. a Los Cués km 4.5, El Marqués, Querétaro, México  
 Teléfono: (442) 211-05-00 al 04, Ext.:3450, 3451,3452  
[mbotello@cenam.mx](mailto:mbotello@cenam.mx), [igarcia@cenam.mx](mailto:igarcia@cenam.mx), [dcovarru@cenam.mx](mailto:dcovarru@cenam.mx)

**Resumen:** En este trabajo se describe la implantación de un sistema de referencia para la calibración de detectores de potencia eléctrica en radiofrecuencias mediante el método por comparación directa. El sistema permite determinar la Eficiencia efectiva y el Factor de calibración de detectores del tipo termistor, termopar y de diodo en el intervalo de frecuencias de 10 MHz a 18 GHz, con trazabilidad hacia los patrones nacionales que materializan las unidades del SI en CENAM. Las incertidumbres de medición se evalúan exhaustivamente, incluyendo las magnitudes complejas involucradas en el proceso de medición en términos de su módulo y fase. Se presentan también algunos resultados típicos de medición.

## 1. INTRODUCCIÓN

A medida que la industria de las telecomunicaciones se desarrolla y se vuelve más sofisticada, se requiere que las mediciones de las magnitudes usadas para describir la transmisión de información mediante energía de radiofrecuencias (RF) se hagan con los más altos niveles de confiabilidad y con los menores niveles de incertidumbre posibles. Siendo la potencia eléctrica en RF una de esas magnitudes, el CENAM trabaja en el desarrollo de patrones y sistemas de medición que sean capaces de satisfacer las necesidades de medición de potencia en RF que requiere la creciente industria de las telecomunicaciones en México.

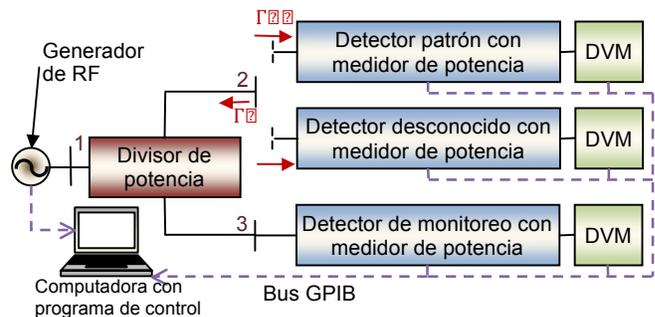
En CENAM se ha desarrollado un sistema de referencia para la calibración de detectores de potencia eléctrica en RF por el método de comparación directa; esto, con el propósito de aprovechar plenamente los niveles bajos de incertidumbre del nuevo patrón primario de potencia eléctrica en RF, el microcalorímetro [1], el cual tiene trazabilidad directa hacia los patrones nacionales que materializan las unidades del SI en CENAM. Este sistema de referencia permite determinar la eficiencia efectiva ( $\eta$ ) y el factor de calibración (CF) de detectores del tipo termistor, termopar y de diodo en el intervalo de frecuencias de 10 MHz a 18 GHz.

En las secciones siguientes se describe el sistema de referencia, se presentan los modelos matemáticos que se utilizan para determinar la  $\eta$  y el CF, y se explica cómo se evalúa exhaustivamente la incertidumbre de medición de acuerdo con la Guía para la expresión de la incertidumbre de medición (GUM) [2]. Cabe señalar que los modelos de  $\eta$  y CF involucran magnitudes complejas que

dificultan la evaluación de la incertidumbre, por lo que estos se expresan en términos de su módulo y su fase, lo que facilita obtener los coeficientes de sensibilidad a través de derivadas parciales de ecuaciones en coordenadas polares. También, se presentan algunos resultados de medición para calibraciones de  $\eta$  y CF típicas, así como los valores de incertidumbre asociados.

## 2. DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA DE REFERENCIA

El sistema de referencia por comparación directa se utiliza frecuentemente en laboratorios nacionales de metrología para proveer servicios de calibración de Eficiencia efectiva y Factor de calibración de detectores de potencia en RF [3] – [7]. El sistema implantado en CENAM tiene la estructura mostrada en la Figura 1 y consiste de un generador de RF, un divisor resistivo de tres puertos de alta calidad y un detector de potencia permanentemente conectado al puerto 3 del divisor de potencia (DM). En el puerto 2 del divisor de potencia se conectan alternadamente un detector patrón (DP) y el detector bajo calibración (DBC).



**Fig. 1** Diagrama a bloques del sistema de referencia por comparación directa.

La eficiencia efectiva,  $DBC$ , y el CF del DBC,  $CFDBC$ , se determinan a partir de las lecturas de potencia en los detectores monitor, patrón y bajo calibración que resultan de las combinaciones de monitor—patrón y monitor—bajo calibración. La implantación del método por comparación directa además requiere mediciones separadas de  $DP$ ,  $G$  y  $DBC$ , donde las  $\Gamma$  son los coeficientes de reflexión complejos del detector patrón, del generador equivalente en el puerto dos del divisor de potencia y del detector bajo calibración, respectivamente.

Cuando los detectores de potencia son del tipo termistor, estos se conectan a puentes de sustitución de potencia en c.c. que mantienen constante la tensión de polarización en los termistores. Las tensiones de polarización se registran con Voltímetros digitales (DVM) de muy alta resolución, típicamente 8.5 dígitos, conectados a los puentes de sustitución. El valor de potencia aplicado al detector se determina a partir de las lecturas de las tensiones de polarización. Cuando los detectores son del tipo termopar o de diodo, estos se conectan a medidores de potencia que registran directamente el nivel de potencia aplicado al detector.

El detector monitor que se conecta al puerto 3 del divisor de potencia es del tipo termistor, ya que su contribución a la incertidumbre es típicamente de un orden de magnitud más pequeña que la de un detector del tipo termopar. Los detectores patrón que utiliza CENAM son del tipo termistor. El detector con los niveles de incertidumbre más bajos es el termistor del patrón primario (CN65) [8] – [9], con el cual se calibran dos detectores del tipo termistor horneado (M1110 y F1109), los que a su vez se utilizan como patrones de trabajo para proporcionar servicios de calibración de detectores de potencia.

**3. MODELOS MATEMÁTICOS PARA DETERMINAR LA Y EL CF DEL DBC**

Con el sistema de transferencia mostrado en la Figura 1, es posible determinar la  $\eta$  y el CF del DBC en términos ya sea de la eficiencia efectiva o del CF del DP. Por lo que en este trabajo se consideran los modelos matemáticos para los casos siguientes:

- **Caso 1:** la  $\eta$  del DBC,  $DBC$ , se determina a partir de la eficiencia efectiva del DP,  $DP$ .
- **Caso 2:** el CF del DBC,  $CFDBC$ , se determina a partir del CF del DP,  $CFDP$ .
- **Caso 3:** similar al caso 1, con la particularidad que se coloca un dispositivo de dos puertos, atenuador o adaptador, entre el DBC y el divisor de potencia.

- **Caso 4:** similar al caso 2 pero con la misma particularidad del caso 3.

**3.1 Caso 1 - DBC en función de la DP**

La eficiencia efectiva del DBC en términos de la eficiencia efectiva del DP se determina con la ecuación 1.

$$\eta_{DBC} = \eta_{DP} \frac{P_R}{P_{DP}} MF$$

$$\eta_{DBC} = \eta_{DP} \frac{P_{DUT}}{P_{DP}} \frac{P_{MDP}}{P_{MDBC}} \frac{1 - |\Gamma_{DP}|^2}{1 - |\Gamma_{DBC}|^2} \frac{|1 - \Gamma_{DBC}\Gamma_G|^2}{|1 - \Gamma_{DP}\Gamma_G|^2} \quad (1)$$

donde el término  $PR$  representa la relación de las lecturas de potencia en los puertos 2 y 3 del divisor de potencia.  $PMDP$  y  $PMDBC$  representan las potencias de c.c. sustituidas en el detector de monitoreo cuando se conectan alternadamente el DP y el DBC en el puerto 2 del divisor de potencia.  $PDP$  es la potencia de c.c. sustituida en el DP y  $PDBC$  es la lectura de potencia en el DBC cuando se conectan al puerto 2 del divisor. El término  $MF$  se le denomina factor de desacoplamiento de impedancia, y sirve para corregir errores por los desacoplamientos de impedancia que se presentan entre los componentes del sistema, este término depende de los coeficientes de reflexión de entrada del DP,  $DP$ , del DBC  $DBC$  y del generador equivalente en el puerto dos del divisor de potencia  $G$ . Los coeficientes de reflexión del DP y del DBC se miden directamente en un analizador vectorial de redes (AVR), no así el coeficiente  $G$  el cual se calcula con la ecuación 2 [10].

$$\Gamma_G = S_{22} - \frac{S_{12}S_{23}}{S_{13}} \quad (2)$$

donde los términos  $S_{ij}$  son los parámetros de dispersión del divisor de potencia los cuales se miden con el AVR. Para propósitos de análisis de incertidumbres, la eficiencia efectiva del DBC se expresa en términos del módulo,  $\eta$ , y la fase,  $\theta$ , de los coeficientes de reflexión [11], la expresión resultante se presenta en la ecuación 3.

$$\eta_{DBC} = \eta_{DP} \frac{P_{DBC}}{P_{DP}} \frac{P_{MDP}}{P_{MDBC}} \frac{1 - |\Gamma_{DP}|^2}{1 - |\Gamma_{DBC}|^2} \times \frac{1 + |\Gamma_{DBC}|^2 |\Gamma_G|^2 - 2|\Gamma_{DBC}||\Gamma_G| \cos(\theta_{DBC} + \theta_G)}{1 + |\Gamma_{DP}|^2 |\Gamma_G|^2 - 2|\Gamma_{DP}||\Gamma_G| \cos(\theta_{DP} + \theta_G)} \quad (3)$$

**3.2 Caso 2 - CFDBC en función del CFDP**

El factor de calibración del DBC en términos del factor de calibración del DP se determina con la ecuación 4.

$$CF_{DBC} = CF_{DP} P_R MF$$

$$CF_{DBC} = CF_{DP} \frac{P_{DBC}}{P_{DP}} \frac{P_{MDP}}{P_{MDBC}} \frac{|1 - \Gamma_{DBC} \Gamma_G|^2}{|1 - \Gamma_{DP} \Gamma_G|^2} \quad (4)$$

La ecuación anterior expresada en términos del módulo y la fase de los coeficientes de reflexión da como resultado la ecuación 5.

$$CF_{DBC} = CF_{DP} \frac{P_{DBC}}{P_{DP}} \frac{P_{MDP}}{P_{MDBC}} \times \frac{1 + |\Gamma_{DBC}|^2 |\Gamma_G|^2 - 2|\Gamma_{DBC}||\Gamma_G| \cos(\theta_{DBC} + \theta_G)}{1 + |\Gamma_{DP}|^2 |\Gamma_G|^2 - 2|\Gamma_{DP}||\Gamma_G| \cos(\theta_{DP} + \theta_G)} \quad (5)$$

**3.3 Caso 3 -  $\eta_{DBC}$  en función de la  $\eta_{DP}$  con un adaptador entre el DBC y el divisor de potencia**

En la práctica, es muy probable que en el puerto de entrada de los detectores de potencia se tenga que colocar un dispositivo de dos puertos. Este dispositivo puede servir para atenuar el nivel de la señal de entrada (atenuador), o permitir la conexión entre dos familias de conectores de RF diferentes (adaptador). La presencia de este dispositivo de dos puertos entre el DBC y el divisor de potencia impacta los valores de  $\eta$  y CF del DBC, por lo cual el efecto de este dispositivo debe removerse mediante manipulación matemática. Para este caso la eficiencia efectiva del DBC en términos de la eficiencia efectiva del DP se determina con la ecuación 6.

$$\eta_{DBC} = \eta_{DP} \frac{P_{DBC}}{P_{DP}} \frac{P_{MDP}}{P_{MDBC}} \frac{1 - |\Gamma_{DP}|^2}{1 - |\Gamma_{DBC}|^2} \times \frac{|1 - S_{11} \Gamma_G - S_{22} \Gamma_{DBC} + \Gamma_{DBC} \Gamma_G (S_{11} S_{22} - S_{12} S_{21})|^2}{|S_{21}|^2 |1 - \Gamma_{DP} \Gamma_G|^2} \quad (6)$$

donde los términos  $S_{ij}$  son los parámetros de dispersión del dispositivo de dos puertos, los cuales se miden en un AVR. La ecuación 6 expresada en términos del módulo y la fase de las variables complejas, da como resultado la ecuación 7.

$$\eta_{DBC} = \eta_{DP} \frac{P_{DBC}}{P_{DP}} \frac{P_{MDP}}{P_{MDBC}} \frac{1 - |\Gamma_{DP}|^2}{1 - |\Gamma_{DBC}|^2} \frac{N_{RE}^2 + N_{IM}^2}{D^2} \quad (7)$$

donde:

$$N_{RE} = 1 - |\Gamma_G||S_{11}| \cos(\theta_G + \theta_{11}) - |\Gamma_{DBC}||S_{22}| \cos(\theta_{DBC} + \theta_{22}) + |\Gamma_G||\Gamma_{DBC}||S_{11}||S_{22}| \cos(\theta_G + \theta_{DBC} + \theta_{11} + \theta_{22}) - |\Gamma_G||\Gamma_{DBC}||S_{12}||S_{21}| \cos(\theta_G + \theta_{DBC} + \theta_{12} + \theta_{21})$$

$$N_{IM} = -|\Gamma_G||S_{11}| \sin(\theta_G + \theta_{11}) - |\Gamma_{DBC}||S_{22}| \sin(\theta_{DBC} + \theta_{22}) + |\Gamma_G||\Gamma_{DBC}||S_{11}||S_{22}| \sin(\theta_G + \theta_{DBC} + \theta_{11} + \theta_{22}) - |\Gamma_G||\Gamma_{DBC}||S_{12}||S_{21}| \sin(\theta_G + \theta_{DBC} + \theta_{12} + \theta_{21})$$

$$D = |S_{21}|^2 (|\Gamma_{DP}|^2 |\Gamma_G|^2 - 2|\Gamma_{DP}||\Gamma_G| \cos(\theta_{DP} + \theta_G))$$

**3.4 Caso 4 - CFDBC en función del CFDP con adaptador entre el DBC y el divisor de potencia**

El factor de calibración del DBC en términos del factor de calibración del DP para el caso en que se coloca un dispositivo de dos puertos entre el puerto 2 del divisor de potencia y el DBC se determina con la ecuación 8.

$$CF_{DBC} = CF_{DP} \frac{P_{DBC}}{P_{DP}} \frac{P_{MDP}}{P_{MDBC}} \times \frac{|1 - S_{11} \Gamma_G - S_{22} \Gamma_{DBC} + \Gamma_{DBC} \Gamma_G (S_{11} S_{22} - S_{12} S_{21})|^2}{|S_{21}|^2 |1 - \Gamma_{DP} \Gamma_G|^2} \quad (8)$$

La ecuación anterior expresada en términos del módulo y la fase de las magnitudes complejas, da como resultado la ecuación 9.

$$CF_{DBC} = CF_{DP} \frac{P_{DBC}}{P_{DP}} \frac{P_{MDP}}{P_{MDBC}} \frac{N_{RE}^2 + N_{IM}^2}{D^2} \quad (9)$$

donde los términos  $N_{RE}$ ,  $N_{IM}$  y  $D$  son iguales a los términos correspondientes en la ecuación 7.

**4. EVALUACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE**

Las ecuaciones 3, 5, 7 y 9 se emplean como modelos para la estimación de incertidumbre en la medición de  $\eta$  y de CF, con estos modelos se evalúa la incertidumbre combinada, ecuación 10, siguiendo las recomendaciones de [2].

$$u_c^2(\eta_{DBC} \text{ or } CF_{DBC}) = \sum_{n=1}^m c_n^2 \times u_n^2 \quad (10)$$

Los coeficientes de sensibilidad,  $c_n$ , se obtienen a través de las derivadas parciales de las ecuaciones 3, 5, 7 y 9 respecto de cada una de las variables,

$u_n$ , que contribuyen a la incertidumbre combinada. Para el caso particular de la sección 3.1, la incertidumbre combinada de la Eficiencia efectiva se evalúa con la ecuación 11.

$$u_c^2(\eta_{DBC}) = \left[ \frac{\partial \eta_{DBC}}{\partial \eta_{DP}} u(\eta_{DP}) \right]^2 + \left[ \frac{\partial \eta_{DBC}}{\partial P_{DBC}} u(P_{DBC}) \right]^2 + \left[ \frac{\partial \eta_{DBC}}{\partial P_{DP}} u(P_{DP}) \right]^2 + \left[ \frac{\partial \eta_{DBC}}{\partial P_{MDBC}} u(P_{MDBC}) \right]^2 + \left[ \frac{\partial \eta_{DBC}}{\partial P_{MDP}} u(P_{MDP}) \right]^2 + \left[ \frac{\partial \eta_{DBC}}{\partial MF} u(MF) \right]^2 \quad (11)$$

donde:

$$u^2(MF) = \left[ \frac{\partial MF}{\partial |\Gamma_{DP}|} u(|\Gamma_{DP}|) \right]^2 + \left[ \frac{\partial MF}{\partial \theta_{DP}} u(\theta_{DP}) \right]^2 + \left[ \frac{\partial MF}{\partial |\Gamma_{DBC}|} u(|\Gamma_{DBC}|) \right]^2 + \left[ \frac{\partial MF}{\partial \theta_{DBC}} u(\theta_{DBC}) \right]^2 + \left[ \frac{\partial MF}{\partial |\Gamma_G|} u(|\Gamma_G|) \right]^2 + \left[ \frac{\partial MF}{\partial \theta_G} u(\theta_G) \right]^2$$

Las expresiones resultantes de cada una de las derivadas parciales en la ecuación 11, no se presentan por la restricción al número de páginas. La estimación de incertidumbre para los casos presentados en las secciones 3.2, 3.3 y 3.4 se hace con la ecuación 11, con la única diferencia que el término  $u_{2MF}$  es diferente para cada caso particular.

Las principales fuentes de incertidumbre en las mediciones de  $\eta$  y CF que se consideran son:

- La de la  $\eta$  o del CF de los detectores patrón del CENAM.
- La de los factores de corrección por desacoplamiento entre el divisor de potencia y los detectores de potencia.
- La de las lecturas de potencia en el detector monitor, en el patrón y en el bajo calibración.
- Para el caso de detectores de termopar y de diodo se considera una componente adicional debida a la referencia de potencia del medidor de potencia.

Cuando se calibran detectores del tipo termistor, las fuentes de incertidumbre dominantes en la incertidumbre combinada son, en primer lugar la de la  $\eta$  o CF del detector patrón, en segundo lugar la del factor de desacoplamiento de impedancia, y en

tercer lugar las de las lecturas de potencia en los detectores monitor, patrón y bajo calibración.

Para el caso de detectores del tipo termopar y de diodo, se tiene que las fuentes de incertidumbre dominantes en la incertidumbre combinada son en primer lugar la del CF del detector patrón, en segundo lugar la de las lecturas de potencia en el DBC, en tercer lugar la del factor de desacoplamiento, y en cuarto lugar las de las lecturas de potencia en los detectores monitor y patrón. En este tipo de detectores, generalmente el valor de la incertidumbre de las lecturas de potencia es alto, porque depende del valor de incertidumbre de la referencia de 50 MHz y de la electrónica del medidor de potencia que se utilice en la calibración.

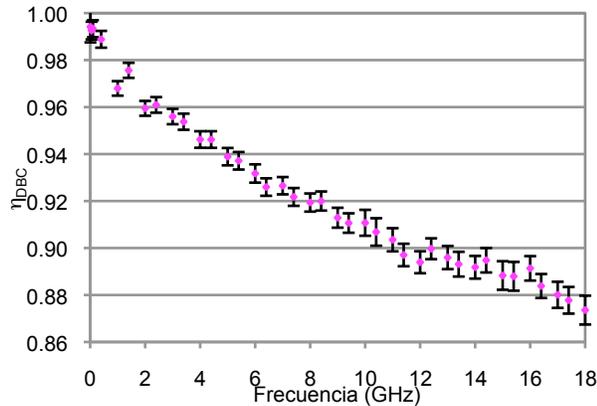
Cabe mencionar que cuando se coloca un atenuador o un adaptador entre el DBC y el divisor de potencia, la componente de incertidumbre dominante en la incertidumbre del factor de desacoplamiento es la del parámetro S21 del dispositivo de dos puertos. Durante el desarrollo del sistema de transferencia se encontró que la repetibilidad de los valores tanto de  $\eta$  como de CF para múltiples conexiones y desconexiones es bastante alta para el caso de detectores del tipo termistor, y no constituye una fuente de incertidumbre dominante.

## 5 RESULTADOS DE MEDICIÓN

En esta sección se presentan resultados de medición de  $\eta$  y CF de los detectores de potencia de RF que se calibran típicamente en CENAM, así como los valores de incertidumbre asociados. Se presta principal atención a los niveles de incertidumbre, ya que uno de los objetivos de desarrollar un sistema de referencia era reducir tales niveles de incertidumbre, ya que anteriormente los servicios de calibración de detectores de RF se realizaban con un sistema comercial que no permitía disminuir dichos niveles de incertidumbre.

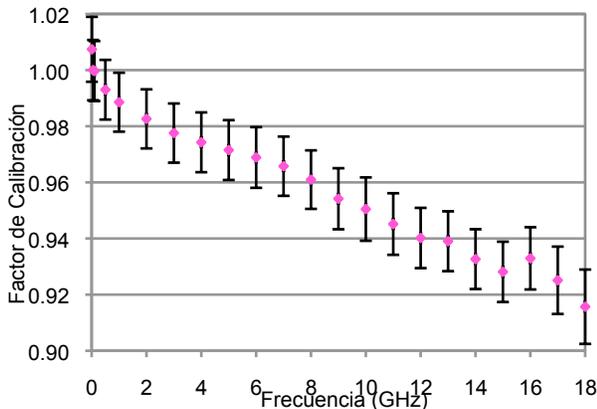
En la Figura 2 se muestran los valores de Eficiencia efectiva de un detector del tipo termistor horneado (F1109), el cual se calibró en el intervalo de frecuencias de 10 MHz a 40 MHz con un detector patrón del tipo termistor horneado M1110, y de 50 MHz a 18 GHz con el detector del patrón primario (CN65). Los niveles de incertidumbre expandida para las mediciones de  $\eta$  de detectores del tipo termistor, con el sistema implantado en CENAM, varían de aproximadamente 0.0066 a 0.0044 MHz en el intervalo de 10 MHz a 40 MHz, y de 0.0034 a 0.0070 en el intervalo de 50 MHz a 18 GHz. Los

niveles de incertidumbre mencionados son validos para un factor de cobertura de 2.0 el cual corresponde a un nivel de confianza de 95.45 %.



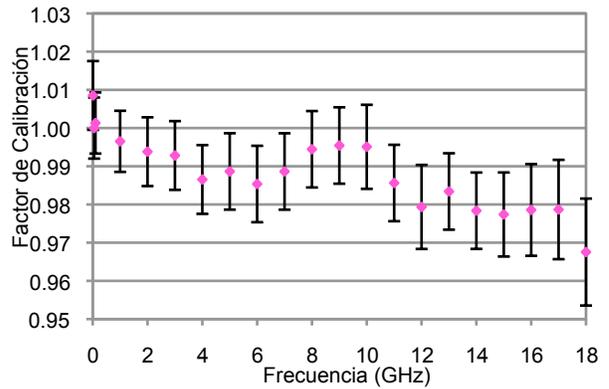
**Fig. 2** Eficiencia efectiva de un detector del tipo termistor horneado F1109.

En la Figura 3 se presentan los valores de CF de un detector del tipo termopar 8481A, el cual se calibró en el intervalo de frecuencias de 10 MHz a 18 GHz con un detector patrón del tipo termistor horneado M1110.



**Fig. 3** Factor de calibración de un detector del tipo termopar 8481A.

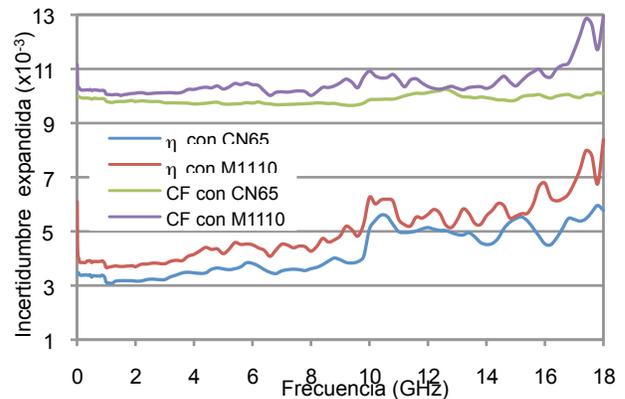
Para el caso de mediciones del CF de detectores del tipo termopar y de diodo, con o sin dispositivo de dos puertos, la incertidumbre expandida varía de aproximadamente 0.0092 a 0.013 en el intervalo de frecuencias de 10 MHz a 18 GHz. Los niveles de incertidumbre mencionados son válidos para un factor de cobertura de 2.0 con un nivel de confianza de 95.45 %. En la figura 4 se muestra un ejemplo de los resultados de CF para un detector de diodo de bajo nivel, el cual se calibró empleando un atenuador de 30 dB conectado a su entrada.



**Fig. 4** Factor de calibración de un detector de diodo 8481D con un atenuador de 30 dB entre el detector y el divisor de potencia

En la Figura 5 se muestran los niveles de incertidumbre expandida típicos de las mediciones de DBC y de CFDBC para las condiciones siguientes:

- $\eta$  con CN65: nivel típico de incertidumbre de la  $\eta$  en detectores del tipo termistor cuando se utiliza el detector del patrón primario, CN65, como detector patrón.
- $\eta$  con M1110: nivel típico de incertidumbre de la  $\eta$  en detectores del tipo termistor cuando se utiliza el detector del tipo termistor M1110, como detector patrón.
- CF con CN65: nivel típico de incertidumbre del CF en detectores del tipo termopar y de diodo cuando se utiliza el detector del patrón primario, CN65, como detector patrón.
- CF con M1110: nivel típico de incertidumbre del CF en detectores del tipo termopar y de diodo cuando se utiliza el detector del tipo termistor M1110, como detector patrón.



**Fig. 5** Niveles de incertidumbre expandida en diferentes mediciones de DBC y de CFDBC

En general, el nivel de incertidumbre de calibración de detectores de termopar y de diodo es mucho más grande que la de los detectores a base de termistores, esto se debe principalmente a la contribución de incertidumbre de la referencia de potencia del medidor de potencia ( $\approx 4$  mW/W) que requieren los detectores de termopar y de diodo.

## 5. CONCLUSIONES

El sistema de referencia descrito en el presente artículo permite determinar la  $\eta$  y el CF de detectores de potencia en RF con exactitud alta, con incertidumbres de medición pequeñas y con trazabilidad hacia los patrones nacionales que materializan las unidades del SI en CENAM. 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  $\eta$  y de CF en la calibración de detectores de potencia que se obtienen con el sistema de referencia implantado en CENAM son comparables a los de otros institutos nacionales de metrología de primer nivel.

## REFERENCIAS

- [1] Fred R. Clague, "Microcalorimeter for 7 mm Coaxial Transmission Line", NIST Technical Note 1358, August 1993.
- [2] *Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement* GBIPM/ISO 1995.
- [3] M. P. Weidman, "Direct Comparison Transfer of Microwave Power Sensor Calibration," NIST Tech. Note 1379, Jan 1996.
- [4] J. R. Juroshek, "NIST 0.05-50 GHz Direct-Comparison Power Calibration System," CPEM 2000 Conf. Digest, Sydney, Australia, pp. 166 – 167, May 2000.
- [5] R. A. Ginley, "A Direct Comparison System for Measuring Radio Frequency power (100 KHz to 18 GHz)," MEASURE, vol. 1, no. 4, pp. 46 – 49, December 2006.
- [6] Y. Shan, S. W. Chua, H. Neo, and T. Wu, "A Direct Comparison Transfer Microwave Power Sensor Calibration System," CPEM 2008 Conf. Digest, Broomfield, CO, USA, pp. 512 – 513, June 2008.
- [7] Y. Shan, S. W. Chua, and Y. K. Yan, "Development of a 50 GHz Coaxial Direct Comparison Transfer Microwave Power Sensor Calibration System at NMC," CPEM 2010 Conf. Digest, Daejeon, Korea, pp. 738 – 739, June 2010.
- [8] T. P. Crowley, "Type N Calorimeters – Correction Factor and Uncertainty" NIST internal memorandum February, 2012
- [9] Fred R. Clague, "A Calibration Service for Coaxial Reference Standards for Microwave Power", NIST Technical Note 1374, May 1995.

[10] J. R. Juroshek, "A Direct Calibration Method for Measuring Equivalent Source Mismatch," Microwave Journal, vol. 58, no. 4, pp. 106 – 118, October 1997.

[11] T. P. Crowley, "Microwave and Millimeter-wave Power Measurements," ARTFG/NIST Measurements Short Course, December 2010.

# AMPLIACIÓN DEL ALCANCE EN FRECUENCIA DEL PATRÓN NACIONAL DE COEFICIENTE DE REFLEXIÓN Y TRANSMISIÓN HASTA 30 GHz

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 trabajo se describen las características mecánicas y eléctricas de dispositivos de precisión en conector 3.5 mm sobre los cuales se fundamenta la ampliación del alcance en frecuencia del patrón nacional de coeficiente de reflexión y parámetros de dispersión hasta 30 GHz. Esto incluye la caracterización dimensional de un conjunto de líneas coaxiales de precisión con conector 3.5 mm y dieléctrico de aire. Se presentan también los requerimientos para aplicar el método de corrección de errores TRL a un Analizador Vectorial de Redes comercial. Finalmente, se presentan los resultados obtenidos para verificar la correcta implementación del método TRL.

Acrónimos: **AVR** Analizador Vectorial de Redes, **TRL** Thru-Reflect-Line

## 1. INTRODUCCIÓN

Actualmente, en el CENAM se cuenta con el patrón nacional de coeficiente de reflexión y parámetros de dispersión con un alcance en frecuencia de 100 kHz hasta 18 GHz en conector Tipo N [1]. Con este patrón se ha satisfecho de manera confiable gran parte de la demanda de servicios de calibración. Existe una necesidad adicional de servicios donde el límite superior es 26.5 GHz o incluso 30 GHz en conector 3.5 mm. Esto condujo al CENAM a la necesidad de ampliar los alcances del patrón nacional de coeficiente de reflexión y transmisión.

Para cubrir el intervalo hasta 30 GHz se adicionan al patrón 2 líneas coaxiales de precisión con dieléctrico de aire con conector 3.5 mm. Las características eléctricas de estas líneas son calculables a partir de sus dimensiones físicas y de las propiedades de los materiales de que están construidas. Esto permite su empleo como patrones eléctricos primarios de coeficiente de reflexión y parámetros de dispersión.

En este trabajo se muestran las características mecánicas y eléctricas más importantes de los conectores 3.5 mm de precisión, así como la caracterización dimensional y eléctrica de las líneas coaxiales empleadas como patrones.

## 2. DESCRIPCIÓN DEL CONECTOR 3.5 mm

Este conector se encuentra en dos versiones:

- GPC: del inglés *General Precision Connector*,
- LPC: del inglés *Laboratory Precision Connector*

La versión GPC tiene dieléctrico de aire en el plano de referencia y cuenta con un soporte de material dieléctrico, normalmente se utiliza en los puertos de prueba (*test set*) de los analizadores de redes, patrones de trabajo o juegos de verificación y accesorios de precisión como adaptadores, cables, etc. La versión LPC tiene únicamente dieléctrico de aire y usualmente se utiliza en los dispositivos tales como las líneas de precisión con dieléctrico de aire empleados para la “puesta a punto” de los analizadores de redes, así como en patrones de verificación.

Para los conectores GPC, la estabilidad y la repetibilidad de la impedancia son los objetivos principales. Para los conectores LPC el rendimiento óptimo es el objetivo principal.

Los conductores interior y exterior de un conector de precisión deberán tener valores de diámetro tal que su combinación más adversa no deba causar un error en la impedancia característica nominal ( $50 \Omega$ ), la norma IEEE Std 287 “*Standard for Precision Coaxial Connectors (DC to 110 GHz)*” [2], indica las tolerancias mecánicas máximas que debe tener el valor del diámetro del conductor exterior, para lograr un valor de incertidumbre de impedancia característica permitida, véase tabla 1.

El conector 3.5 mm se conoce frecuentemente como conector GPC 3.5 mm y se diseña con un

alcance en frecuencia desde c.c. hasta 33 GHz y en tipo Hembra (socket) y tipo Macho (plug).

Valor nominal del diámetro interno del conductor exterior, en mm:	3.500
LPC:	±0.2 %
GPC:	±0.4 %

Tabla 1. Tolerancias mecánicas máximas

**3. ESPECIFICACIONES MECÁNICAS Y ELÉCTRICAS DEL CONECTOR 3.5 mm**

En las tablas 2 y 3 se muestran algunas de las especificaciones mecánicas para el conector de 3.5 mm indicadas en la norma IEEE Std 287 [2].

Característica	Especificación
Diámetro interno del conductor exterior	3.500 mm
Diámetro externo del conductor interior	1.5199 mm
Vida útil por conexión/desconexión	3000 ciclos
Tamaño de la tuerca de los conectores	8 mm
Par Torsional	0.904 N.m (8 lb-in)

Tabla 2. Especificación mecánica de los conectores 3.5 mm

La tabla 3 y figura 1 muestran las especificaciones de la profundidad del pin (pin depth) de los conectores 3.5 mm –Hembra- y –Macho-. El plano de referencia de estos conectores es la superficie de unión del conductor exterior, véase figura 1.

Tipo de conector 3.5 mm	Profundidad del pin, en mm (in)	
	Hembra (Socket)	Macho (Plug)
LPC	0 a +0.0127 (+0.0005)	0 a +0.0127 (+0.0005)
GPC	0 a +0.0508 (+0.002)	0 a +0.0508 (+0.002)

Tabla 3. Profundidad de penetración del pin de los conectores 3.5 mm

Este desplazamiento está diseñado en los conectores para reducir la posibilidad de daños mecánicos debido a una desalineación durante la conexión. A este desplazamiento se le conoce como profundidad de penetración del pin. Por lo tanto, antes de usar los conectores 3.5 mm se debe revisar la profundidad de penetración del pin para asegurar que esté dentro de las tolerancias

mecánicas recomendadas y así minimizar posibles daños cuando se realiza su conexión y desconexión.

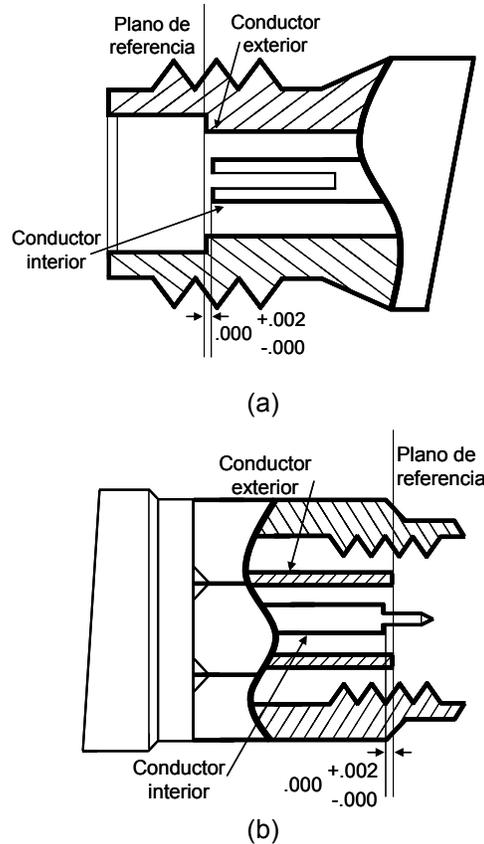


Fig. 1. (a) conector GPC 3.5 mm -Hembra- (socket) y (b) conector GPC 3.5 mm -Macho- (plug). Valores en in.

Característica	Especificación	
	GPC	LPC
Impedancia	50 Ω	50 Ω
Pérdidas por retorno	32 dB	36 dB
Repetibilidad de las pérdidas por retorno	55 dB @ 26.5 GHz	60 dB @ 26.5 GHz
Pérdidas por inserción	0.30 dB @ 33 GHz	0.30 dB @ 33 GHz
Repetibilidad de las pérdidas por inserción	0.008 dB @ 33 GHz	0.008 dB @ 33 GHz

Tabla 4. Especificación eléctrica de los conectores 3.5 mm

La superficie de unión del conductor interior está desplazado del plano de referencia en 0.0508 mm para el caso de los GPC y 0.0127 mm para el caso de los LPC, véase tabla 3.

La tabla 4 indica algunas de las especificaciones eléctricas de estos conectores, que es necesario analizar y verificar con el sistema de medición.

#### 4. REPETIBILIDAD DE LAS PÉRDIDAS POR RETORNO DEL CONECTOR 3.5 mm

Las pérdidas por retorno son un factor que indica el grado de desacoplamiento en función del módulo del coeficiente de reflexión [3]. Las pérdidas por retorno del conector se define como el módulo del coeficiente de reflexión en decibeles de un par de conectores cuando se inserta en un sistema de medición de 50 Ω:

$$RL[dB] = -20 \log_{10} |s_{11}| \quad (1)$$

La repetibilidad de las pérdidas por retorno del conector 3.5 mm indica la deriva que presentan las mediciones en reflexión de un par de conectores durante un número específico de ciclos de conexión/desconexión con rotación o sin rotación. La repetibilidad con rotación puede ser determinada por 16 ciclos aproximadamente de conexión/desconexión del conector con rotaciones de 45° hasta completar dos rotaciones de 360°. La repetibilidad sin rotación puede estimarse por 20 ciclos de conexión/desconexión del conector sin que este se rote.

La configuración realizada para medir la repetibilidad de la RL de los conectores se ilustra en la figura 2.

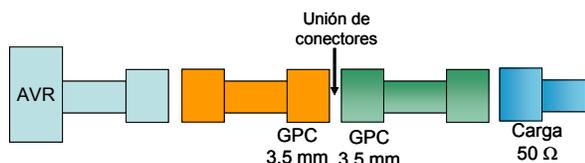


Fig. 2. Configuración para la repetibilidad de la RL de los conectores.

La repetibilidad del coeficiente de reflexión puede determinarse de la conexión GPC/GPC y GPC/LPC.

#### 5. REPETIBILIDAD DE LAS PÉRDIDAS POR INSERCIÓN DEL CONECTOR 3.5 mm

Las pérdidas por inserción son la relación de la señal de salida con respecto a la señal de entrada, matemáticamente se expresa:

$$PI [dB] = -20 \log_{10} |s_{21}| \quad (2)$$

Las pérdidas por inserción del conector se definen como las pérdidas de un par de conectores cuando éstos se insertan dentro de un sistema de medición de 50 Ω.

La configuración que se utiliza para medir la repetibilidad de las pérdidas por inserción del conector se ilustra en la figura 3.

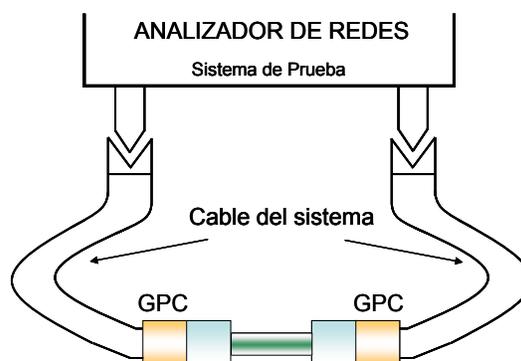


Fig. 3. Configuración para la repetibilidad de las IL de los conectores.

En este caso, el movimiento de los cables puede afectar las mediciones después de la puesta a punto del analizador. El movimiento de los cables debe ser mínimo o, en su defecto, es recomendable utilizar un solo cable

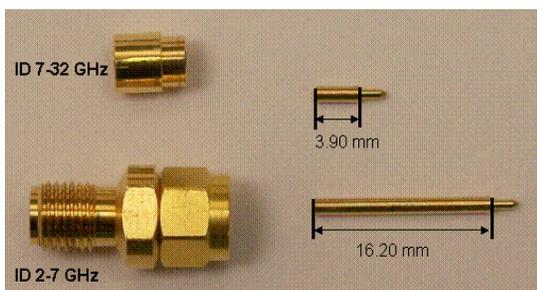
#### 6. LÍNEAS DE TRANSMISIÓN DE PRECISIÓN EN CONECTOR 3.5 mm

Una línea de transmisión es un medio a través del cual se propaga energía guiada entre los conductores de la misma. Existen diversas geometrías de líneas de transmisión: coaxial, guía de onda, microcinta, coplanar, etc. Las de más amplio uso para aplicaciones de banda ancha en la región de radiofrecuencias por debajo de los 32 GHz, son las líneas con geometría coaxial. Las líneas de transmisión coaxiales consisten de dos conductores cilíndricos concéntricos separados por un dieléctrico.

Para ampliar los alcances del patrón nacional de coeficiente de reflexión y parámetros de dispersión

hasta 30 GHz se utilizan dos líneas coaxiales de precisión con dieléctrico de aire con conector LPC 3.5 mm, véase figura 4.

Como se mencionó anteriormente, las características eléctricas de estas líneas son calculables a partir de sus dimensiones físicas y de las propiedades de los materiales de que están construidas, como la permitividad, permeabilidad de su dieléctrico y la conductividad de los conductores. Esto permite su empleo como patrones eléctricos calculables de coeficiente de reflexión y parámetros de dispersión.



**Fig. 4.** Líneas de transmisión coaxial en conector 3.5 mm. Inferior ID 2-7 GHz Superior ID 7-32GHz.

Por lo tanto, para obtener sus características eléctricas y determinar que las especificaciones mecánicas estén dentro de lo establecido en la tabla 1 y 2, es necesario que las líneas coaxiales se caractericen dimensionalmente.

**6.1 Caracterización dimensional de las líneas coaxiales**

Las dos líneas coaxiales se calibraron en el laboratorio de “Patrones y Calibres D018A” y “Micrometrología D014A” del CENAM, las características son las siguientes:

- a) Diámetro interno promedio del conductor exterior, *b*.
- b) Diámetro externo promedio del conductor interior, *a*.
- c) Longitud del conductor exterior, *l*.
- d) Longitud del conductor interior *L*.
- e) Longitud total del conductor interior *LT*, con lo cual es posible determinar la profundidad del pin central.

Los valores medidos de estas características y su incertidumbre se presentan en las tablas 5 y 6 [4,5]:

Modelo de la línea:	85052-60036
<i>b</i> (mm)	3.503 ± 0.001
<i>a</i> (mm)	1.5207 ± 0.0005
<i>l</i> (mm)	18.135 ± 0.002
<i>L</i> (mm)	16.20 ± 0.01
<i>LT</i> (mm)	18.78 ± 0.01

**Tabla 5.** Características dimensionales de la línea coaxial “ID 2-7 GHz”.

Modelo de la línea:	85052-60035
<i>b</i> (mm)	3.503 ± 0.001
<i>a</i> (mm)	1.516 ± 0.001
<i>l</i> (mm)	6.600 ± 0.002
<i>L</i> (mm)	3.90 ± 0.01
<i>LT</i> (mm)	6.50 ± 0.01

**Tabla 6.** Características dimensionales de la línea coaxial “ID 7-32 GHz”.

**6.2. Características eléctricas calculables de las líneas coaxiales de precisión**

Existe un conjunto de características eléctricas que pueden obtenerse a partir de sus dimensiones físicas y propiedades de los materiales, estas se describen a continuación:

**Impedancia Característica**

La impedancia característica de una línea coaxial ideal puede calcularse mediante la ecuación (3):

$$Z_{00} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\mu}{\epsilon}} \ln\left(\frac{b}{a}\right) \tag{3}$$

donde

$\mu = \mu_0\mu_r$  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,

$\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$  H/m es la constante magnética, y

$\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$  F/m es la constante eléctrica.

**Retardo de la línea coaxial**

El retardo introducido por la línea coaxial (*offset delay*), es decir, el tiempo que tarda una onda electromagnética en viajar a lo largo de ella, se calcula usando la ecuación (4):

$$t(\text{ps}) = \frac{L\sqrt{\epsilon_r}}{c} * 1 \times 10^{12} \quad (4)$$

donde  $L$  es la longitud física del conductor interior de la línea coaxial,  $\epsilon_r$  es la permitividad relativa del dieléctrico y  $c$  es la velocidad de propagación de las ondas electromagnéticas en el vacío.

**Pérdidas en GΩ/s**

Es la propagación de las pérdidas por unidad de longitud a una frecuencia normalizada, 1 GHz, multiplicada por la velocidad de propagación de ondas electromagnéticas en el vacío. Para dispositivos coaxiales este se puede calcular con el módulo del parámetro de transmisión a 1 GHz, o con las pérdidas por inserción a 1 GHz [6].

$$R_{\text{pérdidas}} (\text{G}\Omega/\text{s}) = \left[ -2 * \ln |s_{21}|_{1\text{GHz}} \right] \left[ \frac{Z_{00}}{t} \right] \quad (5)$$

$$R_{\text{pérdidas}} (\text{G}\Omega/\text{s}) = \left[ \frac{-\ln(10) * \text{dB}_{1\text{GHz}}}{10} \right] \left[ \frac{Z_{00}}{t(\text{ps})} \right] * 1e^3 \quad (6)$$

**Profundidad de penetración**

La profundidad de penetración de los campos, conocido también como efecto piel o pelicular, depende de la frecuencia, de la conductividad y permeabilidad de los conductores. Puede calcularse mediante (7):

$$\delta = \frac{1}{\sqrt{\pi\mu\sigma f}} \quad (7)$$

donde  $\mu$  y  $\sigma$  son la permeabilidad y la conductividad del metal con que están fabricados los conductores de la línea coaxial, y  $f$  es la frecuencia de operación.

**Impedancia de la línea coaxial**

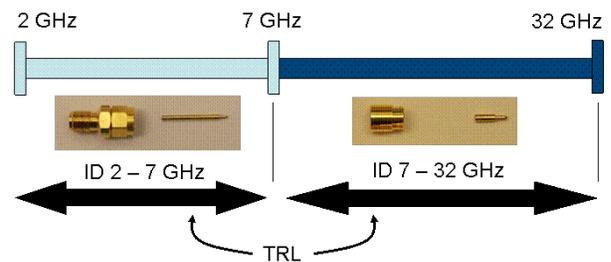
Debido al efecto de penetración de la onda en un conductor, la impedancia de la línea coaxial es función de la frecuencia. Esta impedancia puede expresarse como:

$$Z_0 = Z_{00} \left[ 1 + \frac{\delta \left( \frac{1}{a} + \frac{1}{b} \right)}{4 \ln \left( \frac{b}{a} \right)} (1-j) \right] \quad (8)$$

**7. “PUESTA A PUNTO” DEL ANALIZADOR DE REDES MEDIANTE EL MÉTODO TRL**

Una vez que se obtienen las características eléctricas de las líneas de transmisión coaxiales de precisión, se almacenan en el AVR los resultados de las tablas 8 y 9, que se muestran en la sección de Resultados. Esto permite utilizar las dos líneas de transmisión en el intervalo de frecuencias de 2 GHz hasta 32 GHz (Figura 5) con el método de corrección o “puesta a punto” TRL [7].

Para ejecutar la rutina TRL en el analizador es necesario realizar las siguientes conexiones [8]: *Reflect* puerto1, *Lines*, *Thru*, *Reflect* puerto2. Se conecta un adaptador TRL–Hembra en el puerto 1 del AVR y un adaptador TRL–Macho en el puerto 2 del AVR.



**Fig. 5.** Intervalo de frecuencias de operación de las líneas de precisión

**Reflect puerto1**

Consiste en conectar una terminación en circuito corto -Macho- en el puerto 1 del AVR



**Fig. 6.** Conexión del circuito corto -Macho-

**Lines**

Si la frecuencia inicial es menor a 7 GHz se utiliza la línea de transmisión “ID 2-7 GHz” de la siguiente forma:

- a) Se conecta el conductor exterior de la línea y se centra el conductor interior de la línea en el conductor interior del conector Macho del puerto 2.
- b) Se sujeta el conductor exterior de la línea, se aprieta el conector -Macho- utilizando los dedos, posteriormente se usa un torquímetro tipo click para que logre un par torsional de 8 lb-in.



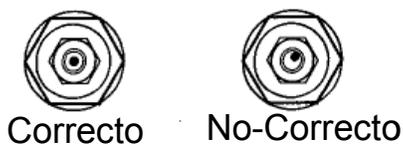
**Fig. 7.** Conexión de la línea de transmisión "ID 2-7 GHz".

- c) Se empuja la herramienta de instalación que sostiene al conductor interior de la línea para evitar que queden ranuras en la conexión, se retira la herramienta dejando el conductor central.



**Fig. 8.** Uso de la herramienta de instalación en la línea de transmisión "ID 2-7 GHz".

- d) Se revisa que los conductores exterior y central estén posicionados de forma correcta, si el conductor interior no está centrado se utiliza la punta de la herramienta de instalación para alinearlos.



**Fig. 9.** Concentricidad y no concentricidad de los conductores de la línea

- e) Se conecta la línea al puerto 1 del AVR. y se indica que la línea está conectada en el sistema de medición.



**Fig. 10.** Conexión de la línea con el puerto 1

- f) Para desconectar la línea se conecta el conductor interior de nuevo en la herramienta de instalación, extremo conector -Macho- primero.

Si la frecuencia final es superior a los 7 GHz, es necesario conectar adicionalmente la línea "ID 7-32 GHz".

- g) Se repiten los pasos a, c, d. Para este caso, es necesario extender el adaptador con conector -Macho- con la línea conectada. Posteriormente se conecta al puerto 1 del AVR.



a)



b)

**Fig. 11.** Adaptador TRL conector -Macho- a -Macho-. a) posición normal del adaptador b) posición desplazada

- h) Para desconectar la línea, se coloca el adaptador -Macho- a su posición normal y se utiliza la herramienta de instalación para tomar los conductores de la línea.



**Fig. 12.** Línea de transmisión "ID 7-32 GHz".

**Thru**

Conexión directa entre el puerto 1 y puerto 2, en este caso es un THRU-CERO



**Fig. 13.** Conexión Thru-cero

**Reflect puerto 2**

Consiste en conectar una terminación circuito corto -Hembra- en el puerto 2 del AVR



**Fig. 14.** Conexión de la terminación en circuito corto -Hembra-.

Una vez finalizadas todas las conexiones, los errores derivados del sistema de medición utilizando el método de corrección TRL se calculan y se almacenan y entonces se considera que la corrección de los dos-puertos en conector 3.5 mm del AVR está concluida. Antes de conectar un dispositivo en conector 3.5 mm en el sistema de medición, es necesario revisar que la corrección se haya realizado adecuadamente. Para esto se conecta un Thru-cero entre el puerto uno y dos del AVR. Se analiza la fase del parámetro de transmisión. Un valor muy cercano a 0 grados en la fase de este parámetro indica que el procedimiento de "puesta a punto" o de corrección TRL fué satisfactoria.

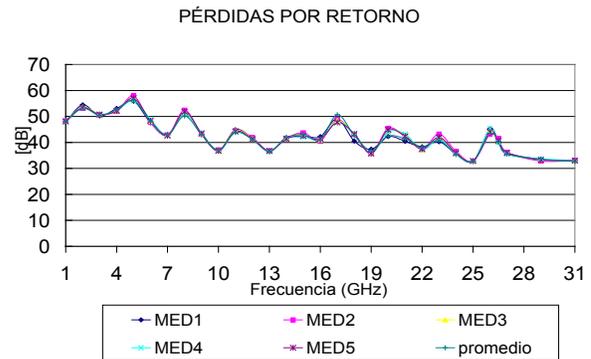
**8. RESULTADOS**

En esta sección se presentan las características mecánicas y eléctricas de los conectores 3.5 mm, las características eléctricas calculables de las líneas coaxiales de precisión que se utilizan para ampliar los alcances del patrón nacional de coeficiente de reflexión y parámetros de dispersión hasta 30 GHz, así como los resultados de la

verificación de la implementación del método de corrección TRL.

**8.1 Resultados A**

La figura 15 ilustra 5 mediciones y el promedio de las pérdidas por retorno en el intervalo de frecuencia de 1 GHz a 31 GHz de un conector 3.5 mm que se utiliza para la puesta a punto de un AVR comercial. La tabla 7 muestra las pérdidas por retorno y la repetibilidad de las pérdidas por retorno en algunos puntos en frecuencia medidos en un conector GPC 3.5 mm.



**Fig. 15.** Pérdidas por retorno de un conector 3.5 mm

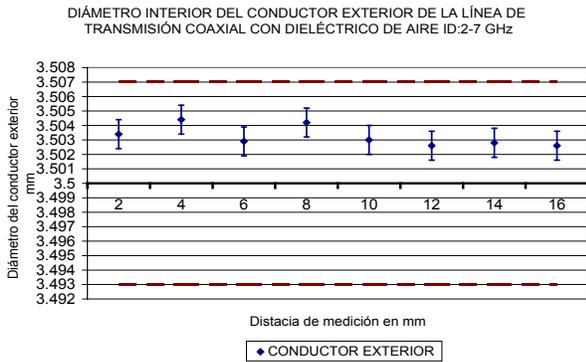
Frecuencia (GHz)	Pérdidas por retorno	Repetibilidad
5	56 dB	67 dB
15	43 dB	63 dB
26.5	40 dB	49 dB
29	34 dB	58 dB
31	33 dB	33 dB

**Tabla 7.** Resultados de las pérdidas por retorno de un conector 3.5 mm

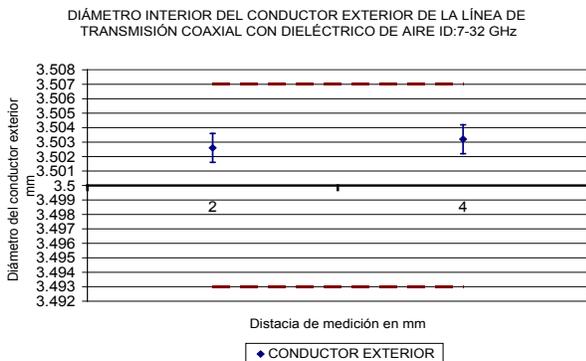
**8.2. Resultados B**

Las figuras 16 y 17 ilustran las variaciones de los diámetros de los conductores exteriores con sus incertidumbres de la Línea ID 2-7 GHz y la Línea ID 7-32 GHz, respectivamente. Las figuras ilustran las tolerancias del diámetro del conductor exterior (véase tabla 1) que especifica la norma IEEE Std 287 y la línea central continua representa el valor nominal de los diámetros 3.5 mm.

Las características eléctricas calculables que se obtuvieron de las dos líneas de transmisión en conector LPC 3.5 mm y que se utilizan para realizar la “puesta a punto” TRL (Thru-Reflect-Line) del AVR comercial, se muestran en las Tablas 8 y 9.



**Fig. 16.** Diámetro del conductor exterior de la línea de transmisión ID: 2-7 GHz.



**Fig. 17.** Diámetro del conductor exterior de la línea de transmisión ID: 7-32 GHz.

Modelo de la línea	85052-60036
$Z_{00}$ , en $\Omega$	$50.022 \pm 0.074$
$t$ , en ps	$54.052 \pm 0.039$
$R_{pérdidas}$ , en G $\Omega$ /s	$1.065 \pm 0.002$

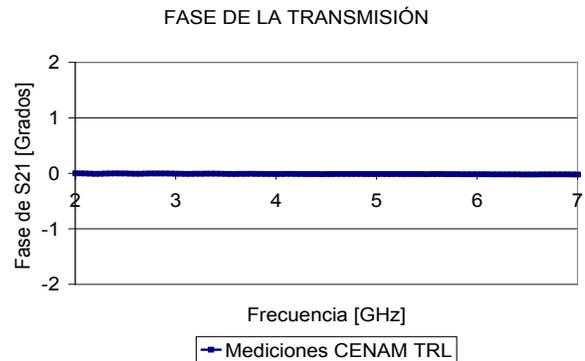
**Tabla 8.** Características eléctricas de la línea coaxial “ID 2-7 GHz.”

Modelo de la línea	85052-60035
$Z_{00}$ , en $\Omega$	$50.195 \pm 0.113$
$t$ , en ps	$13.012 \pm 0.039$
$R_{pérdidas}$ , en G $\Omega$ /s	$1.332 \pm 0.006$

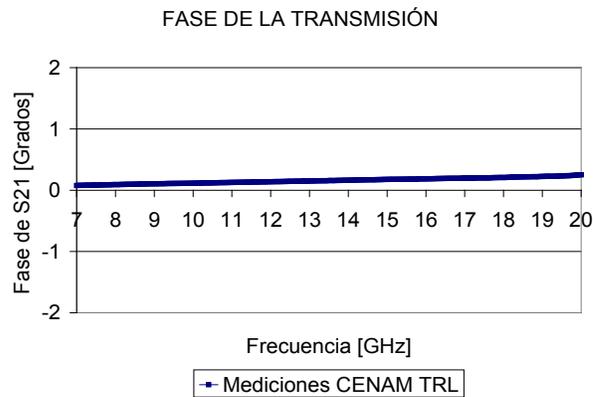
**Tabla 9.** Características eléctricas de la línea coaxial “ID 7-32 GHz”.

**8.3. Resultados C**

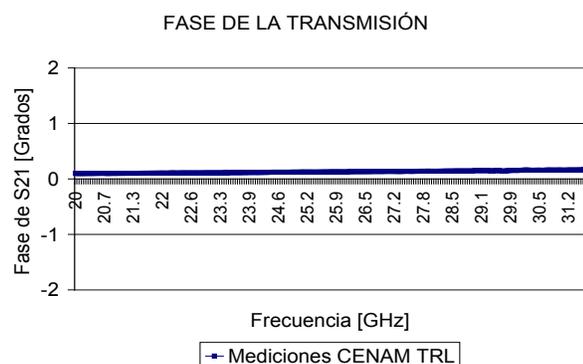
Se revisó la fase del parámetro de transmisión de la conexión Thru-cero para verificar que el método TRL se implementó de manera correcta. Se utilizaron las dos líneas de transmisión coaxial de precisión para hacer la puesta a punto del analizador en el intervalo de frecuencias de 2 GHz a 31.5 GHz.



**Fig. 18.** Fase de la transmisión en el intervalo de frecuencias de 2 GHz a 7 GHz después de la puesta a punto del AVR empleando el método TRL



**Fig. 19.** Fase de la transmisión en el intervalo de frecuencias de 7 GHz a 20 GHz después de la puesta a punto del AVR empleando el método TRL



**Fig. 20.** Fase del parámetro de transmisión después de la puesta a punto TRL en el intervalo de frecuencia de 20 GHz a 31.5 GHz

## 9. CONCLUSIONES

La figura 15 y la tabla 7 muestran que las pérdidas por retorno y su repetibilidad para el conector 3.5 mm, están dentro de lo que establece la norma IEEE Std 287 "Standard for Precision Coaxial Connectors (DC to 110 GHz)".

La tabla 1 indica que el diámetro interno del conductor exterior de las líneas de transmisión con conector LPC 3.5 mm debe estar entre 3.493 mm y 3.507 mm ( $3.500 \text{ mm} \pm 0.2 \%$ ), con los resultados mostrados en las figuras 16 y 17 se puede concluir que la medición de las variaciones del diámetro interno del conductor exterior de las líneas, en función de la distancia, están dentro de las tolerancias mecánicas máximas que permiten obtener un valor de incertidumbre de impedancia característica permitida.

Los valores de la fase de  $s_{21}$  de la conexión Thru-cero medido desde 2 GHz hasta 31.5 GHz (véanse las figuras 18, 19 y 20) indican que la implementación del método TRL y el cálculo de las características eléctricas de las líneas coaxiales de precisión fueron satisfactorias en todo el intervalo de frecuencias.

## REFERENCIAS

- [1] Expediente, "CNM-PNE-14 Patrón Nacional de Coeficiente de Reflexión y Parámetros de Dispersión", Fecha de publicación: Septiembre de 2004.
- [2] IEEE Instrumentation and Measurement Society, "IEEE Standard for Precision Coaxial

Connectors (DC to 110 GHz)", IEEE Std 287-2007.

- [3] S. Padilla-Corral, I. García-Ruiz, "Curso: Metrología en radiofrecuencias" Año de impartición: 2011.
- [4] Certificado de Calibración CNM-CC-740-031/2009, "Línea de transmisión coaxial con dieléctrico de aire id: 2 – 7 GHz", Fecha de emisión: 2009-01-28.
- [5] Certificado de Calibración CNM-CC-740-030/2009, "Línea de transmisión coaxial con dieléctrico de aire id: 7 – 32 GHz", Fecha de emisión: 2009-01-28.
- [6] Agilent Technologies, "Specifying Calibration Standards and Kits for Agilent Vector Network Analyzers", Application Note 1287-11.
- [7] S. Padilla-Corral, I. García-Ruiz, "Método de corrección de errores del analizador de redes empleando como referencia las líneas coaxiales patrón", Simposio de Metrología 2004.
- [8] Agilent Technologies, "TRL Calibration Guide Agilent 85052C Precision Calibration Kit" Agilent Part Number: 85052-90059, Fecha: Octubre 2011.

# EMC TESTING & AUTOMOTIVE EMC SOLUTIONS

Donald J Gray  
 TDK RF Solutions  
 1103 Cypress Creek Rd, Austin, TX 78726 USA  
 +1 512-258-9478 x127 – dgray@tdkrf.com

**Abstract:** Electromagnetic energy has been a problem since the days of the first antennas. Mother Nature is always on the air. Today, with the growing number of electronic devices and wireless communication, the electromagnetic interference is of greater concern than ever. Thus, products must be tested to ensure each can survive, and to keep the electromagnetic interference below specified levels. But how is this accomplished, and what is involved in building a test solution for a particular industry, such as automotive? This paper will give an overview of the testing methods and solutions involved in achieving this EMC testing, and will address specific concerns of automotive EMC testing.

## 1. INTRODUCTION

Conducting Electromagnetic Compatibility (EMC) testing is the process of testing products for their ability to function properly in an environment that is full of electromagnetic (EM) energy. This is important for manufacturer's because EMC compliance and EM testing is required to bring these products to the market.

Electromagnetic compatibility is a two-sided problem: 1) one must ensure that a product does not introduce intolerable energy into the environment; and 2) one must also ensure that product can withstand some given level of energy that exists in the environment.

The first concern is to ensure Electromagnetic Interference (or "emissions") is below some specified level. We want to ensure the device is not electrically 'noisy' and harmful to surrounding products. The second concern is to ensure the device does not have electromagnetic susceptibility to some defined level of energy. We want to ensure the device – such as sensitive electronic equipment or control system – does not suffer a degradation of performance if it is subjected to some specified amount of energy. We want to make sure it is "immune" to electromagnetic noise.

Thus, EMC testing involves Electromagnetic Interference (EMI), or emissions, testing and it involves Electromagnetic Susceptibility (EMS), or immunity, testing. This concerns conducted energy (along cables and connections) and radiated energy (propagated through space).

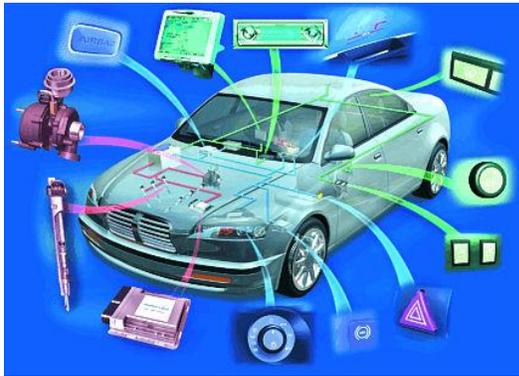
	Radiated	Conducted
The test to find out how much of an unwanted radiation a device is emitting	Emission	Emission
The Test to find out how much a device can withstand external Radiation	Immunity	Immunity

**Fig. 1, Radiated & Conducted - EMI and EMS**

## 2. CAUSES & CONCERNS OF EMI

As stated in the abstract, electromagnetic noise and interference has been known since the first antennas were developed. Electromagnetic noise occurs naturally in the environment. Mother Nature is always on. Additionally, noise from man-made products is increasingly pervasive. Noise emanates from engines, lights, spark plugs, and other intentional radiators. Plus, wireless devices and electronics are proliferating at a high rate, and this exacerbates the problems.

The concern for automobiles is much greater because automobiles move into many different locations with many different EM environments. Automobiles can be subjected to high power AM radio transmitters, radar signals, phone signals, other car engines, and more. Additionally, the amount of electrical technology on a car is enormous. One can see the growing complexity in Fig. 2 below.



**Fig. 2, Automobile EMC Complexity**

The electronics and subassemblies on a car need to be compatible with each other, and be able to withstand specified amounts of magnetic and electric fields. Certainly, we don't want the airbags to deploy, or the brakes to malfunction, because the car was driven near a teenager with his iPhone.

### 3. STANDARDS

Standards are developed to help effect EMC, and the standards that are applicable to a specific device are governed by the industry in which that particular device is intended to operate. In general, the EMC market can be divided into the following segments:

- Commercial
- Telecom
- Medical
- Automotive
- Military

Each of these segments has a set of standards that are applicable. Some examples are FCC, part 15, CISPR 22, IEC 61000-4-3, or 4-6. Further, the applicable standard may change, depending on the country. The telecom and medical industries are similar to the commercial industry, but there are additional standards, such as the ETSI standards, to address the intentional radiators found in Telecom, or higher field levels required in Medical. Then, of course, the automotive and military have the most encompassing set of standards, with the widest set of frequencies, lowest sensitivity levels required for emissions, and the highest energy levels required for immunity. Reference, Fig. 3 for an example of the specified field strengths to which equipment must be immune, based on various industries. Note, these are the maximum severity levels. .

#### **Type of Testing** **Field Strength**

Commercial: 10 V/m @ 3m (80% AM)  
 30 V/m @ 3m (80% AM)

MIL-STD: 200 V/m @ 1 m (PM, AM)

Automotive (Component): 200 V/m @ 1 m (PM, AM)

Automotive (Radar Pulse): 600V/m @ 1 m (double pulse)

Automotive (Full Vehicle): 200 V/m @ 2 m (PM, AM)

#### **Affects Selection of:**

- Amplifiers
- Antennas
- Also: Signal generators, power meters, etc

**Fig. 3, Example EMS Field Strengths**

As you can see from this figure, the automotive industry can require some very high field strengths, depending on the specific automotive standard, and this affects the selection and integration of the equipment required for an overall test solution.

Moreover, the automotive industry has the most varied set of standards. For example, for emissions, most automotive testing begins with either CISPR 25 for automotive component testing or CISPR 12 for full vehicle testing. For immunity, most automotive testing begins with ISO 11452-xx for automotive component testing or ISO 11451-xx for full vehicle testing (also, there are the SAE standards in North America, but these are beginning to be harmonized with the corresponding ISO standard). Aside from radiated immunity, these types of tests include (among others), magnetic immunity testing, bulk current injection, direct RF injection, On-board vehicle transmissions and more.

Further, each and every automotive manufacture has it specific set of standards to follow: Ford, Toyota, GM, Nissan, Fiat, and so forth. Some influential automotive standards can be seen below:

#### European

- CISPR 12
- CISPR 25
- ISO 11451
- ISO 11452

#### North American

- SAE
- Beginning to harmonize to corresponding ISO

#### Car Manufacturers

- Big Three (USA): Ford, Chrysler, GM
- Toyota
- Etc

The ISO standards are further divided into parts to govern magnetic testing, radiated immunity testing, bulk current injection testing, and more. Understanding each of the standards, and deciding how to build a system to test as per the given standards can be a daunting challenge. A simple example of an automotive standards matrix can be seen below

**Table 1, Automotive Standards Matrix**

Product Type	Type of Measurement		
	EMI	EMS	Transient
International Automotive Components	CISPR25	ISO 11452-2 ISO 11452-3 ISO 11452-4 ISO 11452-7	ISO 7637-2
Society of Automotive Engineers Components		SAE J113-22	

Of course, this matrix can become very large and complex with the addition of multiple, overlapping standards.

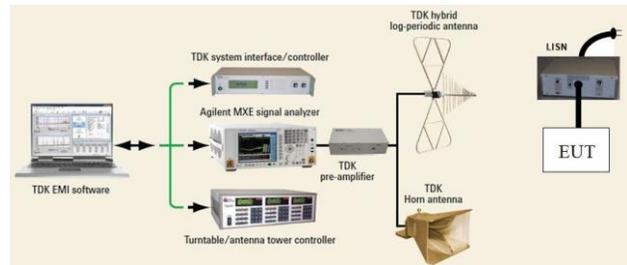
**4. EMI TESTING**

As stated in the introduction, testing products for Electromagnetic Interference (EMI), or emissions, is to ensure that energy is not radiated through space or conducted along cables that is above a specified, allowed level. In general, this testing involves the following equipment:

- Receiver
- Software
- Antenna
- Remote Preamp
- LISNs
- Antenna Masts
- Turntables

The equipment required is generally governed by the frequency range over which the testing is to be accomplished. Each of the units of equipment above, must be integrated it into a complete, turnkey solution as shown in Fig. 4.

The equipment required for EMI testing in the automotive industry is not appreciably different than testing for EMI in any other industry. The differences concern the lower frequency coverage and possibly greater sensitivity.

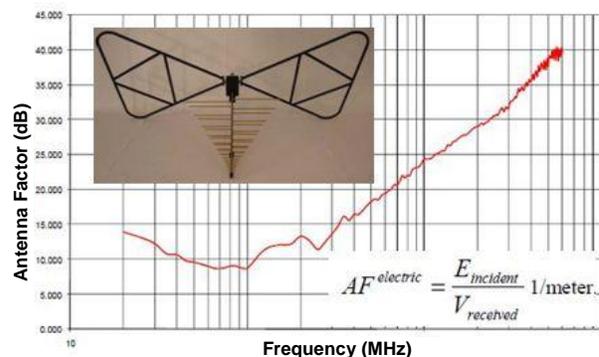


**Fig. 4, Radiated Emissions Test Solution**

In choosing the components of an EMI system, one needs a receiver that has the necessary frequency coverage. Additionally, the receiver must be able to incorporate the appropriate resolutions bandwidths (RBWs), and the appropriate detectors as specified by the standards. Lastly, the receiver must give the necessary dynamic range and sensitivity to measure low-level emissions.

The preamplifiers are also governed by the applicable frequency range. Additionally, the preamplifiers must provide the gain and noise figures so that one has the appropriate sensitivity to measure emissions to the specified level below some given limit.

The antennas, too, are governed by the frequency range. Additionally, an antenna should be chosen so that it has an excellent frequency response. Ideally, the antenna chosen will have smooth antenna factors, and it should be “balanced.” An example of an ideal antenna for use in EMI testing is the HLP-2006 shown below in Fig. 5. There is a smooth set of antenna factors with excellent frequency response. Additionally, this antenna proves to have excellent balance for accurate, repeatable test results.

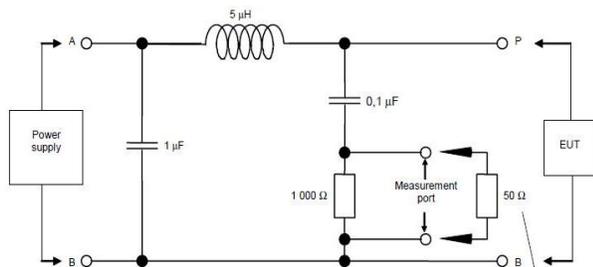


**Fig. 5, HLP-2006 Antenna Factors**

In the automotive industry, EMI testing must be done down to 150 kHz. Thus, one needs to add an active

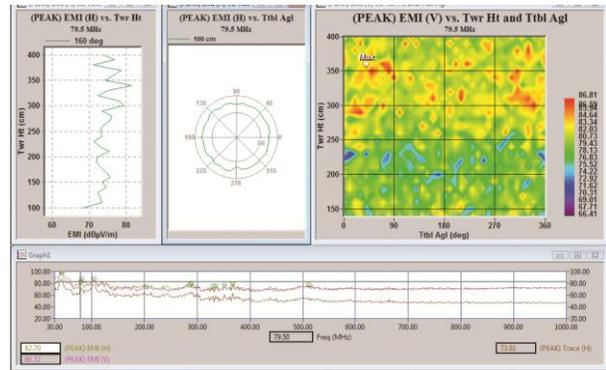
rod antenna to the test antennas to meet testing to this frequency. Testing with the rod antenna is accomplished in only the vertical e-field sense.

The Line Impedance Stabilization Network (LISN) is a specifically defined by the applicable standards. The LISN is designed to filter interference from the mains electricity from interference with the unit under test. Additionally, certain “test LISNs” also can be used to couple energy that the EUT imparts onto a cable into the receiver to measure conducted emissions coming from the EUT. The LISNs must have the specified configuration of inductor and capacitor networking, and display the specified impedance characteristics per frequency. An example of a LISN specified by CISPR 25 can be seen in Fig. 6.



**Fig. 6, CISPR 25 Artificial Network**

Finally, one needs software to incorporate all of the necessary parameters and to automate the entire EMI testing process. Software must be able to incorporate various frequency ranges and allow for the selection of various parameters such as resolution bandwidths, detectors, frequency ranges, etc. The software must allow for the normalization of antenna factors, cables losses, and preamplifier gains. It must enable ease in analyzing emissions, finding peaks, and optimizing measurements on the found peaks. Software needs to be technically accurate, and it needs to provide an intuitive user interface complete with reporting capabilities, see Fig. 7.



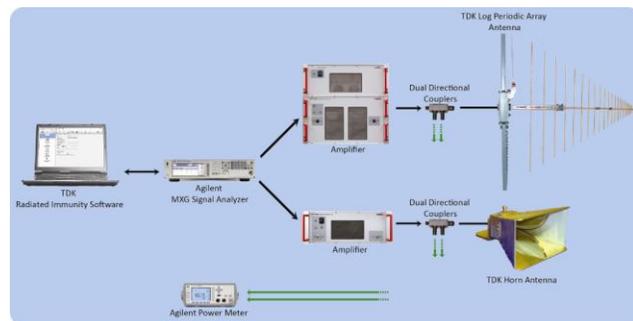
**Fig. 7, EMI Testing Software Graphs**

### 5. EMS TESTING

As stated in the introduction, testing products for Electromagnetic Susceptibility (EMS), or immunity, is to ensure that a device is not susceptible to (that it is immune to) some specified, allowed amount of energy that is radiated through space or conducted along cables. In general, this testing involves the following equipment:

- Signal Generator
- Power Meter
- Amplifier
- Software
- Antennas

The equipment required is generally governed by the frequency range over which the testing is to be accomplished. Each of required units of equipment must be integrated into a complete, turnkey solution as shown in Fig. 8.



**Fig. 8, Radiated Immunity Test Solution**

The tests specified for the automotive industry cover a wide frequency range and involve testing for wide array electromagnetic energy (e.g., magnetic immunity, BCI testing). Additionally, immunity testing in the automotive industry must address

higher energy levels, which necessitates higher power amplifiers and affects the selection of antennas (or other transducers). Some automotive standards require up to 600 V/m field levels for radar pulse testing.

Automotive testing for full vehicles brings additional constraints, such as bigger chambers and specialized turntables that often required various dynamometers for “exercising” the vehicle as it is being tested for immunity.

One of the primary challenges in automotive testing is in radiated immunity: producing the higher field levels (e.g., 200 V/m CW 1 m), which especially affects the choice of amplifiers and antennas. Additionally, in full vehicle testing, a much larger area must be illuminated, and the testing must cover much lower frequencies (e.g., down to 10 kHz). The bigger areas of illumination and the longer wavelengths necessitate larger antennas. For extremely low frequencies (e.g., < 30 MHz), E-field generators or striplines must be used to generate the field levels that are required. One example of a stripline used to create up to 200 V/m for full vehicle testing is shown in Fig. 9.

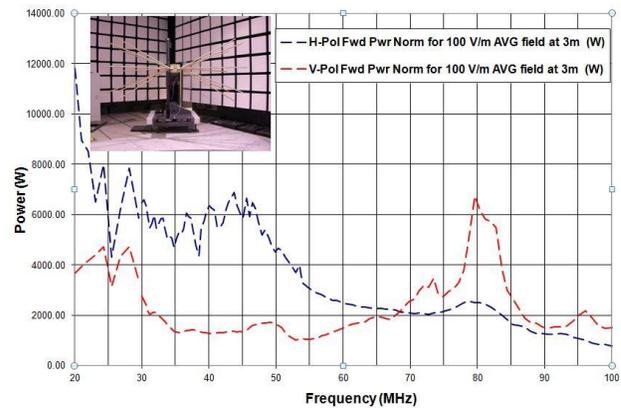


**Fig. 9, Customized TDK STL-03 Stripline**

This particular stripline is an example of a customized stripline to accommodate an extremely large area. It is adjustable in size and is created to be used over varying ground planes – such as asphalt surfaces. The striplines have to be designed and constructed with exacting techniques to ensure uniform fields both longitudinally and laterally under the stripline.

For the frequencies above 20 or 30 MHz, and up to 1 GHz, the large biconical or V-log antennas must be designed to handle very high powers. An example of the field generated by a large biconical

antenna can be seen in Fig. 10. This data pertains to a specific environment – or chamber.



**Fig. 10, HBA-2010 Biconical Antenna**

These antennas must be designed to effectively push (radiate) energy into the forward hemisphere to fully immerse the specified area in the required electric field. At these low frequencies, the radiation pattern and the field levels are tightly coupled to the test environment. Also, the antennas are used at distances that are still within the Fresnel zone. For these reasons, care must be exercised to ensure the amplifier is properly matched to the antenna to give the appropriate field over the entire frequency range.

**6. EUT MONITORING**

Other considerations in EMS testing for the automobile industry include the need for sophisticated EUT monitoring. This includes basic status monitoring and advanced video capture systems for monitoring a vehicle and its subsystems. As a device (whether it be a full vehicle, a wiring harness, or some subsystem of the automobile) is being subjected to high energy, it must be monitored to ensure that the device does not have a degradation of performance (e.g., speed malfunction as indicated by the change in angle of speed indicator on a speedometer). This is difficult for a human to monitor, and is especially so when considering the complexities of an automobile and its components. An example of an EUT monitoring system is shown in Fig. 11.

As automobiles become increasingly more complex, the EUT monitoring and video capture system will need to become more sophisticated. We will have to analyze, evaluate, and capture such failures and events such as:

- “Intelligent EUT Monitoring

- Multiple EUT Monitoring Scenarios
- Video & Audio Capture
- Multi-signal recording
- Transient Event Capture



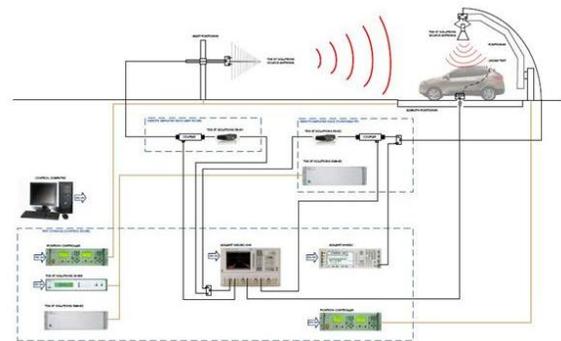
**Fig. 11, EUT Monitoring and Video Capture**

These systems require fiber optic control and monitoring, ability to interface to CAN bus and other communication networks.

**7. FUTURE OF AUTOMOBILE EMC TESTING**

Automobiles will only become increasingly complex. The future will see the continued proliferation of electronics on the vehicles. We can no longer only be concerned with ignition noise. Techniques will need to be developed to test drive systems for Electric Vehicles and Hybrid Electric Vehicles. We will have to be concerned with the interoperability to such technologies as: GPS, Bluetooth, Keyless Entry, Telemetry Monitoring (such as tire pressure), Collision Avoidance and other technologies that have only begun to enter our consciousness.

Additionally, there will be a demand for greater multi-platform testing for automobiles and the systems designed for automobiles. Lastly, there will be an increased demand for testing the radiated performance of an automobile; similar to what is seen in Fig. 12, for testing GPS, Onstar, or other onboard communications.



**Fig. 12, Vehicle Radiated Performance**

Lastly, as stated above, these increased complexities will signal the need for more sophisticated EUT monitoring.

**8. SUMMARY**

The need for EMC testing is a growing concern. This is especially so for automobiles and the systems designed for automobiles given the proliferation of electronic and wireless devices and with the growing complexities of automobiles. Automotive EMC presents one of the biggest challenges in developing systems to completely test and evaluate automotive EMC. The requirements include high fields and energy levels, wider frequency ranges, radiated immunity to low frequencies, a multitude of varying tests, EUT monitoring and more. Developing a system is, indeed, challenging; but the need to ensure compatibility is of the utmost concern.

**REFERENCES**

[1] M. I. Montrose & E. M. Nakauchi, Testing for EMC Compliance: Approaches & Techniques. John Wiley & Sons, Inc., 2004.

[2] K. Williams, "Keeping the Peace: Ensuring Compatibility Between the Electromagnetic Environment and Electric and Electrical Devices," Santa Clara Valley EMC Chapter, <http://www.scvemc.org/about.html>.

[3] R. Schmitt, "Understanding electromagnetic fields and antenna radiation takes (almost) no math," [www.ednmag.com](http://www.ednmag.com), March 2, 2000. <http://www.scvemc.org/about.html>.

# SISTEMA DE REFERENCIA PARA LA MEDICIÓN DE PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE ACEROS ELÉCTRICOS POR EL MÉTODO EPSTEIN

Jaime E. Chávez<sup>1</sup>, Mario G. Alatorre y Marco A. Escobar  
 Centro Nacional de Metrología  
 Carretera a los Cués, km 4.5. El Marqués, Querétaro. C.P. 76246. México  
 Tel: (442) 2-11-05-00 al 04, ext. 3435  
 chavez.lopez.eduardo@gmail.com, malatorr@cenam.mx, mescobar@cenam.mx

**Resumen:** Los materiales magnéticos como los aceros eléctricos, juegan un papel importante en la generación, distribución y transformación de la energía eléctrica, la cual es esencial para el desarrollo de nuestro país y de la sociedad, es por ello que resulta indispensable conocer las propiedades magnéticas de estos materiales. En este trabajo se hace una descripción del sistema de medición desarrollado en el CENAM, basado en un método normalizado, que permite determinar el valor de las propiedades magnéticas de aceros eléctricos, de grano orientado y no orientado. Se presentan algunos resultados preliminares de las mediciones realizadas.

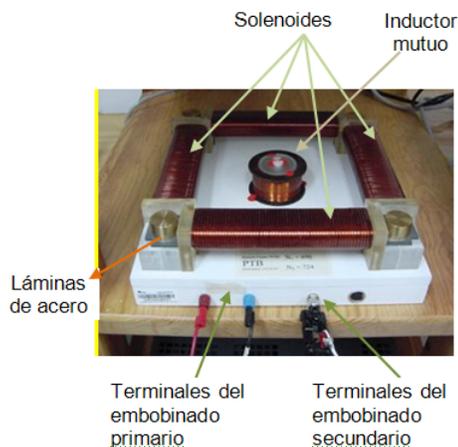
## 1. INTRODUCCIÓN

El conocimiento de las propiedades magnéticas de los aceros eléctricos, como los de grano orientado (GO) y de grano no orientado (GNO), es una componente esencial para el diseño, la fabricación y el funcionamiento eficiente de transformadores, generadores de energía eléctrica y motores eléctricos. Por ejemplo, el uso adecuado de aceros de GO, en el núcleo de los transformadores, puede contribuir a minimizar las pérdidas magnéticas generadas en los núcleos de estos equipos, a reducir las pérdidas de energía eléctrica y por tanto a un uso más eficiente de ésta. Las pérdidas magnéticas, también llamadas pérdidas totales específicas ( $P_S$ ), se miden en Watt por kilogramo (W/kg) y es una de las magnitudes de referencia para la clasificación de estos materiales. El método de medición empleado para determinar su valor, así como el valor de otras magnitudes magnéticas, tales como: la potencia aparente específica  $S_S$  (VA/kg), el valor pico de la polarización magnética  $\hat{J}$  (T) y el valor eficaz de la intensidad de campo magnético  $\tilde{H}$  (A/m), se basa en la norma IEC 60404-2 [1]. Con base en esta norma, se desarrollo un sistema de medición automatizado, cuya presentación es el propósito del presente trabajo. Se presentan resultados preliminares de las pérdidas totales específicas, que fueron determinadas para una muestra de GO.

## 2. SISTEMA DE MEDICIÓN

### 2.1 Circuito magnético

Una parte esencial del sistema de medición, es un transformador llamado "cuadro Epstein" (el cual fue donado por el PTB de Alemania, al CENAM), constituido por un embobinado primario y un embobinado secundario, que forman 4 solenoides de sección rectangular, donde son introducidas las muestras del acero, cuyas propiedades magnéticas se desean conocer, formando así el núcleo del transformador y un circuito magnético cerrado (ver figura 1)



**Fig. 1 Cuadro Epstein**

Los embobinados primarios, de los cuatro solenoides, están conectados en serie, al igual que los embobinados secundarios, como se muestra en el diagrama eléctrico del cuadro Epstein, en la figura

<sup>1</sup> Jaime E. Chávez: Estudiante del Instituto Tecnológico de Querétaro. Becario del Subprograma de Estancias Profesionales para Estudiantes, del CENAM.

2. El inductor mutuo, que se muestra en las figuras 1 y 2, es usado para compensar el flujo magnético en el aire. El embobinado primario de este inductor, está conectado en serie con el embobinado primario del cuadro Epstein y el embobinado secundario del inductor está conectado en serie oposición, al embobinado secundario del cuadro Epstein.

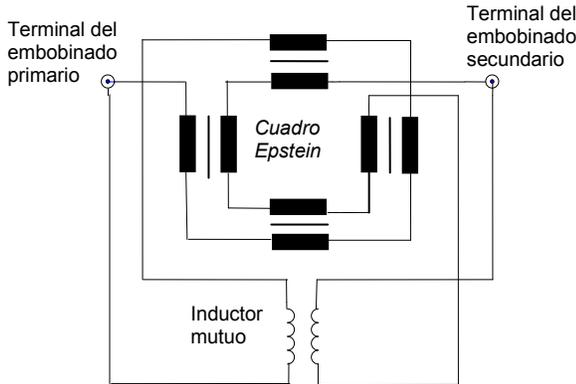


Fig. 2 Diagrama eléctrico del cuadro Epstein

En la Tabla 1 se dan algunos valores de los principales parámetros eléctricos del cuadro Epstein, que fue utilizado para el desarrollo experimental del sistema de medición.

Número de vueltas en el primario ( $N_1$ )	696
Número de vueltas en el secundario ( $N_2$ )	724
Resistencia eléctrica del primario ( $R_1$ )	0.629 $\Omega$
Resistencia eléctrica del secundario ( $R_2$ )	2.288 $\Omega$
Inductancia del primario ( $L_1$ )	8.19 mH
Inductancia del secundario ( $L_2$ )	6.86 mH
Resistencia eléctrica del inductor mutuo ( $R_M$ )	110.25 $\Omega$
Inductancia del inductor mutuo ( $L_M$ )	275.37 mH

Tabla 1 Características eléctricas del Cuadro Epstein

2.2 Muestra a caracterizar

La muestra sobre la cual se hicieron mediciones preliminares, para determinar las pérdidas totales específicas  $P_s$  (W/kg), es un conjunto de 28 láminas de acero de grano orientado (GO), que fueron donadas al CENAM, por el L.E.G. "Laboratoire d'Electrotechnique de Grenoble", de Francia. En la tabla 2, se muestran algunas de las características físicas de éstas láminas [2].

Características de la muestra	Valor
Longitud promedio de las láminas ( $l$ )	0.299 m
Densidad volumétrica nominal ( $\rho$ )	7650 kg /m <sup>3</sup>
Masa total de la muestra ( $m$ )	0.5517 kg
Espesor promedio de las láminas	0.288 mm

Tabla 2. Características físicas de la muestra.

2.3 Determinación de la polarización magnética y las pérdidas totales específicas

La determinación de la polarización magnética y las pérdidas totales específicas, se realizó de acuerdo con el procedimiento propuesto en la norma IEC 60404-2 [1]. La corriente eléctrica de magnetización, que circula por el embobinado primario del cuadro Epstein, es una corriente alterna de frecuencia  $f$ . Para determinar el valor de la polarización magnética y de las pérdidas totales específicas, se debe asegurar que la tensión inducida en el circuito secundario del cuadro Epstein, mantenga una forma de onda senoidal durante el proceso de medición. Este requerimiento se logró empleando un circuito de control de retroalimentación en el sistema de medición y asegurando que el factor de forma ( $F.F.$ ), de la tensión en el secundario, fuera igual a  $1.111 \pm 1\%$ . El factor de forma de la tensión secundaria es la razón de su valor eficaz, con respecto de su valor promedio rectificado:

$$F.F. = \frac{\tilde{U}_2}{|\overline{U}_2|} \tag{1}$$

Donde:

$\tilde{U}_2$  = es el valor de la tensión eficaz, medida en el circuito secundario del cuadro Epstein.

$|\overline{U}_2|$  = es el valor promedio de la tensión rectificada, inducida en el circuito secundario del cuadro Epstein.

Con base en las consideraciones anteriores, se puede determinar el valor pico de la polarización magnética,  $\hat{J}$ , a partir de la relación siguiente:

$$\hat{J} = \frac{|\overline{U}_2|}{4fN_2A} \frac{R_i + R_t}{R_i} \tag{2}$$

Donde:

- A: es el área de la sección transversal de la muestra, en m<sup>2</sup>.
- f: es la frecuencia, en Hz.
- N<sub>2</sub>: es el número total de espiras en el embobinado secundario.
- R<sub>i</sub>: es la resistencia de entrada del multímetro, empleado para medir la tensión promedio rectificada en el circuito secundario, en Ω.
- R<sub>t</sub>: es el valor de la resistencia en serie del embobinado secundario y del inductor mutuo, en Ω.

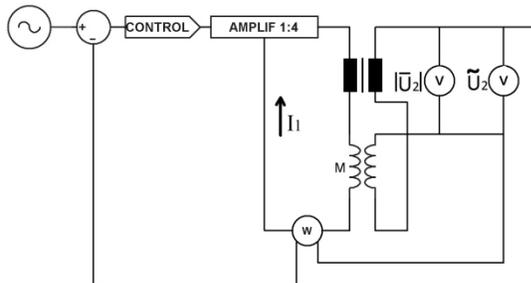
El área de la sección transversal de la muestra se determina a partir de:

$$A = \frac{m}{4l \rho} \quad (3)$$

Donde:

- m: es la masa total de la muestra, en kg.
- l: es la longitud promedio de las láminas de acero, de la muestra bajo estudio, en m.
- ρ: es la densidad volumétrica convencional de la muestra, en kg/m<sup>3</sup>.

Las pérdidas totales específicas, P<sub>s</sub> (W/kg), de la muestra del acero bajo estudio, se determinaron para los siguientes valores nominales de polarización magnética  $\hat{J}$ : 0.5, T, 1.0 T, 1.5 T y 1.7 T. La determinación de estas pérdidas se realizó de acuerdo con la norma IEC 60404-2 [1], empleando el método del wattmetro. El circuito de medición empleado para realizar las mediciones, se muestra en la figura 3.



**Fig. 3** Circuito de medición empleado para determinar el valor de las pérdidas totales específicas, por el método del wattmetro.

Para determinar el valor de las pérdidas totales específicas, se incrementa gradualmente la tensión alterna en el embobinado primario del cuadro

Epstein, hasta que el valor promedio de la tensión rectificada en el circuito secundario,  $|\overline{U}_2|$ , alcanza el valor requerido, para un valor dado de polarización magnética,  $\hat{J}$ . La tensión secundaria fue calculada usando la ecuación siguiente:

$$|\overline{U}_2| = 4fN_2 \frac{R_i}{R_i + R_t} A \hat{J} \quad (4)$$

Una vez alcanzado el valor requerido de la tensión secundaria,  $|\overline{U}_2|$ , se mide la potencia en el circuito magnético, con ayuda de un wattmetro, a partir de la tensión inducida en el circuito secundario y la corriente que circula por el circuito primario. La potencia medida por el wattmetro, P<sub>m</sub>, incluye la potencia consumida por los instrumentos en el circuito secundario, P<sub>i2</sub>, por lo que es necesario considerarla para hacer la corrección correspondiente. Esta potencia está dada por la ecuación siguiente:

$$P_{i2} = \frac{(1.111 |\overline{U}_2|)^2}{R_i} \quad (5)$$

Las pérdidas totales de la muestra, P<sub>c</sub>, son calculadas a partir de la ecuación:

$$P_c = \frac{N_1}{N_2} P_m - \frac{(1.111 |\overline{U}_2|)^2}{R_i} \quad (6)$$

Donde:

- P<sub>c</sub>: son las pérdidas totales calculadas de la muestra, en watts (W).
- N<sub>1</sub>: es el número total de espiras en el embobinado primario.
- N<sub>2</sub>: es el número total de espiras en el embobinado secundario.
- P<sub>m</sub>: es la potencia medida por el wattmetro, en watts (W).
- R<sub>i</sub>: es la resistencia total de los instrumentos en el circuito secundario, en ohms (Ω).

Las pérdidas totales específicas, P<sub>s</sub>, se obtienen dividiendo las pérdidas totales calculadas, P<sub>c</sub>, de la muestra, por la masa activa de ésta:

$$P_s = \frac{P_c}{m_a} = P_c \frac{4l}{m l_m} \quad (7)$$

Con:

$$m_a = \frac{l_m}{4l} m \quad (8)$$

Donde:

$P_s$ : son las pérdidas totales específicas de la muestra, en W/kg.

$m_a$ : es la masa activa de la muestra, en kg.

$l$ : es la longitud promedio de las láminas de acero, de la muestra bajo estudio, en m.

$l_m$ : es la longitud efectiva convencional del circuito magnético, en m ( $l_m = 0.94$  m).

$m$ : es la masa total de la muestra, en kg.

La figura 4, muestra el sistema de medición que fue empleado para determinar el valor de las pérdidas magnéticas o pérdidas totales específicas, de una muestra de acero de grano orientado (GO). El sistema de medición, así como la adquisición de datos, fueron automatizados.



**Fig. 4** Sistema de medición de propiedades magnéticas de aceros eléctricos, por el método Epstein, desarrollado en el CENAM.

### 3. RESULTADOS

En la tabla 3, se muestran los resultados que fueron obtenidos para las pérdidas totales específicas de una muestra de láminas de acero eléctrico de grano orientado (GO), para diferentes valores de polarización magnética, a una frecuencia de 50 Hz.

$\hat{J}_{\text{nominal}}$ (T)	$\tilde{\tau}^{(\text{nominal})}$ (A)	F.F $\pm$ U (%)	$(\hat{J} \pm U)$ T	$(P_s \pm U)$ W/kg
0.5	0.012	1.1109 $\pm$ 0.01	0.500 $\pm$ 0.003	0.097 $\pm$ 0.001
1.0	0.020	1.1110 $\pm$ 0.02	1.000 $\pm$ 0.007	0.371 $\pm$ 0.003
1.5	0.035	1.1113 $\pm$ 0.01	1.501 $\pm$ 0.010	0.876 $\pm$ 0.006
1.7	0.096	1.1119 $\pm$ 0.02	1.701 $\pm$ 0.012	1.305 $\pm$ 0.009

**Tabla 3:** Pérdidas totales específicas y polarización magnética pico, medidas en láminas de acero (GO).

Los resultados obtenidos de  $P_s$  fueron validados al ser comparados con los que fueron obtenidos por el “Laboratoire d’Electrotechnique de Grenoble”, de Francia, tal como puede ser observar en la tabla 4.

$\hat{J}_{\text{nominal}}$ (T)	L.E.G. ( $P_s \pm U$ ) W/kg	CENAM ( $P_s \pm U$ ) W/kg
1.00	0.37 $\pm$ 0.003	0.371 $\pm$ 0.003
1.50	0.88 $\pm$ 0.006	0.876 $\pm$ 0.006
1.70	1.32 $\pm$ 0.012	1.305 $\pm$ 0.009

**Tabla 4:** Comparación de los resultados obtenidos de las pérdidas totales específicas ( $P_s$ ), medidas en láminas de acero de grano orientado en el L.E.G. y en el CENAM.

### 4. CONCLUSIONES

En el CENAM se desarrolló un sistema de referencia que permite medir las propiedades magnéticas de aceros eléctricos, de grano orientado (GO) y grano no orientado (GNO), con trazabilidad a las unidades del SI. Con el desarrollo de este sistema de medición, se podrán atender las necesidades de medición de propiedades magnéticas de este tipo de materiales, que requiere la industria eléctrica y metal-mecánica de nuestro país.

### REFERENCIAS

- [1] Noma Internacional, IEC 60404-2. Edición 3.1. 2008. “Methods of measurement of the magnetic properties of electrical steel strip and sheet by means of an Epstein frame”.
- [2] M. A. Escobar: “Sistemas de medición para la caracterización magnética de materiales”. Informe interno. 2000.

# ESTUDIO TEÓRICO APLICADO A LA MEDICIÓN DE EDTA A NIVEL METROLÓGICO

Jose Luis Ortíz <sup>1</sup>, Aura Bibiana García <sup>1</sup>, Jazmin Montero Ruiz <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Centro Nacional de Metrología. Km 4.5 Carretera a los Cués, Municipio El Marqués, C.P. 76246, Querétaro, México.

**Resumen:** En este trabajo se presenta el estudio teórico aplicado a la titulación gravimétrica de la sal disódica dihidratada del ácido etilendiamino tetraacético (EDTA) con un material de referencia de una disolución espectrométrica de Cu y de Zn. Los estudios teóricos involucraron la construcción de diagramas de fracción mol para establecer las mejores condiciones experimentales para realizar la titulación. La predicción de las curvas de titulación fue utilizada para evaluar el efecto de la posible presencia de ácido nitrilotriacético como contaminante de EDTA. Finalmente, se describen los resultados obtenidos en la caracterización y medición del contenido de cantidad de ligantes en la sal de EDTA.

## 1. INTRODUCCIÓN

El EDTA es utilizado ampliamente como agente complejante o quelante en reacciones para determinar cuantitativamente la presencia de diferentes metales [1,2]. Durante la síntesis de EDTA se producen intermediarios tales como el ácido nitrilotriacético NTA que pueden interferir en mediciones de cantidad de sustancia, ya que también es un agente quelante (llamado agente complejante) que forma complejos con diversos metales como Cu(II), Zn(II), entre otros. Esto es importante en mediciones de precisión en la que estas interferencias pueden ser importantes.

Existen diversos métodos reportados en la literatura en donde se pueden abordar los equilibrios químicos de formación de complejos para predecir curvas de titulación [1]. Las determinaciones por titulación [3] y específicamente las complejométricas [4], también se han usado como método primario de medición. Para determinar cuantitativamente la presencia de metales mediante reacciones complejométricas, en estudios anteriores, Reilly propuso un método que utiliza el sistema Hg(II)/Hg como electrodo indicador de punto final de titulación [5-7]. Se ha propuesto el uso de un electrodo selectivo de Cu como sistema de monitoreo de la curva de titulación [4]. Otros autores han usado el sistema de Cu(II)/Cu como sistema indicador de punto final durante la titulación de metales con EDTA [8].

De acuerdo a los resultados obtenidos en la comparación CCQM-P112 efectuada a finales de

2008 para cantidad de sustancia de EDTA realizada mediante titulación complejométrica con cobre como material de referencia certificado, existe un sesgo en los valores reportados por CENAM. Además, de acuerdo al reporte emitido por BAM, se ha encontrado la presencia de NTA en una cantidad cercana al 0.12% como contaminante de EDTA. Por lo tanto, con el fin de explicar el efecto de un interferente como el NTA y de las diferentes variables de los métodos utilizados en la titulación de EDTA con Cu(II), se realiza el siguiente estudio teórico, soportado por evidencia experimental.

## 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

### 2.1 Reactivos, materiales y equipos.

Para las titulaciones potenciométricas de EDTA con cobre se utilizó un potenciómetro Radiometer, Modelo PHM240. Para monitorear el avance de reacción se utilizó un electrodo de Reilly (amalgama de mercurio sobre oro en contacto con Hg(II) en la disolución) y se usó un electrodo de referencia Redrot. Las muestras se pesaron en una balanza analítica (Mettler Toledo AT261 Delta Range). La adición de titulante (sal disódica dihidratada del ácido etilendiamino tetraacético ó EDTA) se realizó mediante una jeringa de plástico usada para cada disolución y el peso en cada adición realizada se registró cada vez en una balanza analítica. Para la preparación gravimétrica de la disolución de EDTA se usó un reactivo analítico de EDTA (Productos Químicos Monterrey, PQM) de 99.8% de pureza nominal, el cual fue

usado en la comparación internacional CCQM-P112.

Como mensurando se usó una disolución espectrométrica de cobre (concentración nominal de 1000 mg/L, =0.01542 mol/kg). Para la preparación de Zn(II) diluido se utilizó una disolución espectrométrica (concentración nominal de 1000 mg/L). Como electrodo indicador se utilizó un electrodo de Reilley [14-16] y para ello se preparó una disolución diluida de mercurio ( =0.000727 mol/kg), y a partir de la cual se agregaron cinco gotas con una pipeta de transferencia.

Para la preparación y limpieza del material, así como para la preparación de disoluciones se utilizó agua desionizada (18 mS). La titulación se llevó a cabo en un amortiguador de acetatos pH 4.2 y otra de pH 5.1 con una concentración en la disolución de 0.16 mol/L (la disolución de amortiguador preparada tiene una concentración de 2.4 mol/L). La titulación de EDTA con Cu se realizó mediante titulación por retroceso con adiciones de Zn(II) para titular el exceso de EDTA.

### 3. ESTUDIO TEÓRICO

Los datos anteriores servirán como guía para el diseño de la metodología experimental para la determinación de EDTA y la cuantificación de la presencia de NTA en las muestras. Antes de abordar las titulaciones es necesario realizar un diagrama de fracción mol para evidenciar las posibles especies que se pueden formar en presencia de los sistemas de acetatos y de amonio, usados como amortiguadores en la titulación complejométrica.

Antes de realizar la titulación de EDTA con Cu(II) se realizó un estudio termodinámico para evidenciar las diferentes especies que se pueden formar durante la titulación en un medio amortiguador de acetatos y/o amoniacal. La formación de complejos generalmente está asociada con la interacción entre especies donadoras de pares de electrones libres y generalmente iones metálicos. Por ejemplo, es conocido que varios iones metálicos, por ejemplo el cobre, forman complejos estables con iones hidróxilo, formando complejos de tipo  $Cu(OH)_n^{2-n}$ , donde n es el número de moléculas que se pueden asociar al ión metálico. La reacción 1 muestra la representación de una reacción típica de formación de complejos,



Las reacciones de formación de complejos obedecen a la ley de acción de masas, por lo que los equilibrios se pueden representar mediante constantes de tipo

$$\beta = \frac{[Cu(OH)_n^{2-n}]}{[Cu^{2+}][OH^-]^n} \tag{E1}$$

Donde  $\beta$  es la constante de formación global del complejo  $Cu(OH)_n^{2-n}$ .

Una vez establecido la relación de los parámetros termodinámicos de las diferentes especies de complejos  $Cu(OH)_n^{2-n}$  y de tipo  $CuL_k^{2-k}$  (donde L es un ligante como acetato o amoniaco) que se pueden formar, se puede entonces determinar el valor de la fracción molar relativa de las diferentes especies, por ejemplo, la fracción molar del ión  $Cu^{2+}$  se calcula de la siguiente forma:

$$\Phi_{Cu} = \frac{[Cu^{2+}]}{[Cu(ID)]_T} = \frac{1}{\alpha_{Cu(OH,L)}} \tag{E2}$$

Donde

$$\alpha_{Cu(OH)} = \left[ 1 + \sum_{n=1}^4 \beta_n [OH^-]^n + \sum_{k=1} \beta_k [L]^k \right] \tag{E3}$$

Además, si el agente complejante tiene propiedades ácido-base, éstas se deben considerar con su respectivo coeficiente de especiación

Por lo tanto, el cálculo de los valores de fracción molar de las demás especies se puede realizar mediante la siguiente expresión general:

$$\begin{aligned} \Phi_{Cu(OH)_n^{2-n}} &= \frac{[Cu(OH)_n^{2-n}]}{[Cu(ID)]_T} \\ &= \beta_n [OH^-]^n \Phi_{Cu} \end{aligned} \tag{E4}$$

Asimismo, el metal puede formar especies insolubles de tipo hidróxido/óxido en medio acuoso. La solubilidad del metal, representada por la reacción R2,



se calcula mediante el término presentado en la ecuación 5, considerando el producto de solubilidad de los complejos hidróxido  $K_s$ , donde  $K_s = [Cu^{2+}][OH^-]^2$ .

$$s = [Cu^{2+}] \left[ 1 + \sum_{n=1}^4 \beta_n [OH^-]^n + \sum_{k=1} \beta_k [L]^k \right] \quad (E5)$$

$$s = \frac{K_s}{[OH^-]^2} \alpha_{Cu(OH,L)}$$

La fracción de especies insolubles se calculará mediante:

$$\Phi_{Insol} = 1 - \Phi_{Sol} \quad (E6)$$

Asimismo, la reacción de titulación o reacción principal será como la presentada en (R3) para la reacción de cobre (Cu(II)) representa a las especies químicas de  $Cu^{2+}$  que pueden estar presentes, tales como hidróxidos, complejos con el amortiguador, etc.) con EDTA (denotada como  $L'$  y representa las especies protonadas que pueden formarse en las condiciones de amortiguamiento experimental) el valor de la constante condicional será función de las condiciones de acidez del medio de reacción y de la presencia de agentes complejantes.



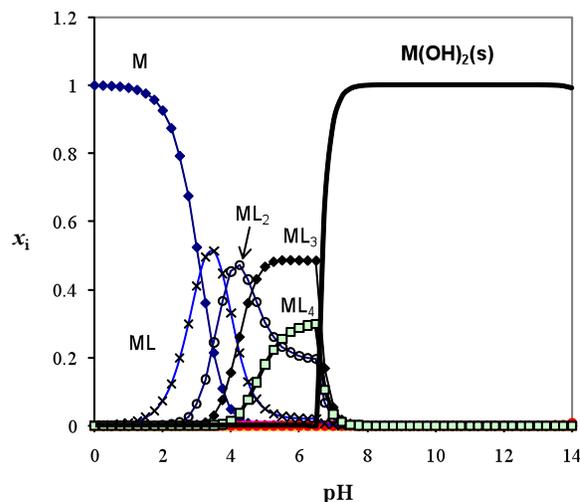
De acuerdo a Ringbom [1], la constante condicional estará en función de los coeficientes de especiación, por lo que la cuantitatividad de la reacción será una función del valor de pH y de la concentración de agentes complejantes (p. ej. el amortiguador de acetatos y/o de amoniaco).

$$\beta_{CuL'} = \beta_{CuL} \frac{\alpha_{CuL}}{\alpha_{Cu} \alpha_L} \quad (E7)$$

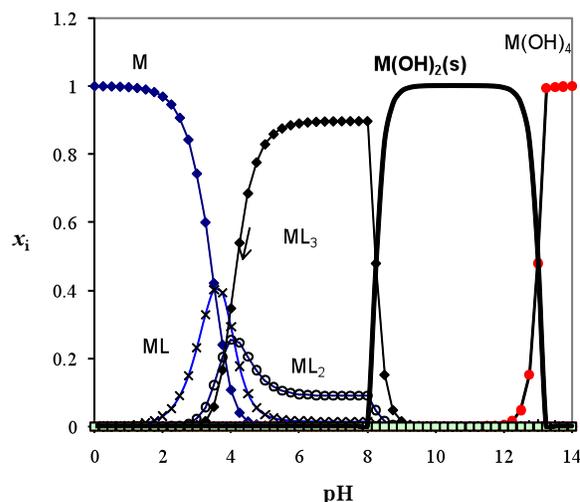
La figura 1 presenta las gráficas de fracción molar para los diferentes complejos hidróxido que se forman en medio complejante con acetatos (Figura 1a) y en presencia de un amortiguador de amonio/amoniaco (Figura 1b). En la figura 1a, alrededor del valor de pKa del par acético acetato (HL/L-), se observa la formación de varios complejos estables con Cu(II), siendo el más abundante el complejo  $ML_3$ . Además, se observa que el precipitado de cobre se forma alrededor de

pH = 6.4-6.5, lo que indica que las condiciones de trabajo deben mantenerse en un valor menor con el fin de evitar la formación de la especie insoluble. Además, es necesario mantener las condiciones de amortiguamiento con el fin de que la capacidad amortiguadora no disminuya, es decir, alrededor de  $pH = pKa \pm 1$ .

(a)



(b)



**Fig. 1.** Diagramas de fracción molar para el sistema de (a) 0.01M Cu(II) y (b) 0.01 M Zn(II). Ambos en un sistema de amortiguamiento con acético/acetato.

En la Figura 1b se muestra el diagrama de fracción molar para el sistema de Zn en presencia de

acetatos en el cual se observa una zona entre valores de pH de 8 a 13.2 en la que aparece el precipitado  $Zn(OH)_2$  (s).

Para esta titulación se usa el sistema de Reilley para la detección del punto final de la valoración. Este sistema involucra el par redox  $Hg/Hg(II)$ , el cual forma también complejos con el EDTA. Sin embargo, este solamente se forma una vez que se ha titulado todo el cobre presente en la disolución. El valor de potencial esta entonces determinado por la variación de la cantidad de EDTA presente en el medio de reacción, por lo que de acuerdo a la ecuación de Nernst se tiene (Ecuación E8):

$$E = E_{Hg/Hg(II)}^0 - 0.03 \log \beta_{HgL}' + 0.03 pL + 0.03 \log [Hg(II)] \quad (E8)$$

Por lo que el valor de pL estará a su vez en función del avance de reacción de la reacción (R3).

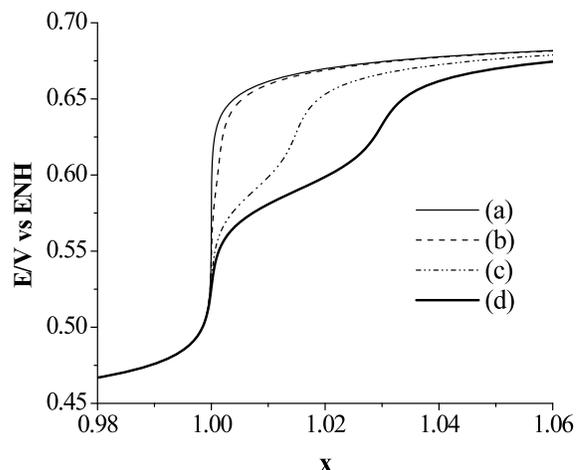
### Predicción de las curvas de titulación

Con el fin de elaborar las curvas de titulación en la que se involucre la presencia de NTA en una sal de EDTA, se toman en cuenta la presencia de diferentes cantidades de NTA en la titulación de EDTA. Los modelos teóricos para describir las curvas de titulación de EDTA con un metal M se realiza mediante el método de balances de masa y de carga de las especies presentes en la disolución.

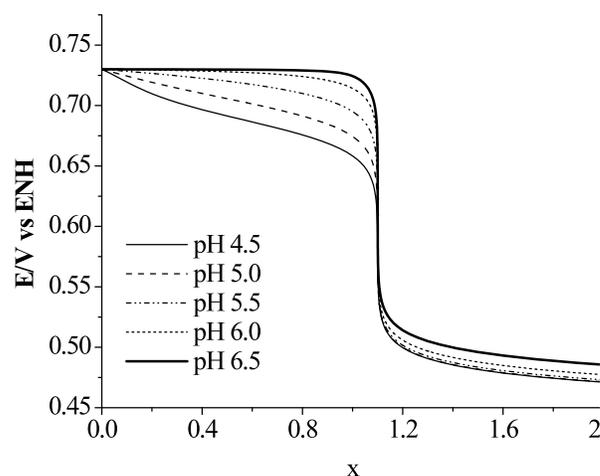
La figura 2 presenta las curvas de titulación teóricas de EDTA con adiciones de un metal M, en este caso el estudio se realizó para Cu, para varios contenidos de NTA como posible contaminante de EDTA. Que van de 0 a 3%. En este caso se confirma que el comportamiento esperado implica la aparición de dos inflexiones debido a la presencia del contaminante.

Debido a que los equilibrios químicos de las diferentes especies químicas que participan en la titulación de  $Cu(II)$  con EDTA (+ NTA), así como los amortiguadores (de acetatos o bien de amonio aminiaco) dependen fuertemente del pH de la disolución, es importante evaluar el efecto de este parámetro en las curvas de titulación tomando en cuenta el intervalo de operación antes de la precipitación del  $Cu(II)$ . La figura 3 presenta el efecto del valor de pH impuesto en la disolución

sobre las curvas de titulación. Se observa una mayor cuantitatividad de la reacción de titulación cuando se incrementa el valor de pH de amortiguamiento.



**Fig. 2.** Curva de titulación de una mezcla de EDTA + NTA con  $Cu(II)$  en un medio amortiguador de acetatos pH 6 con detección potenciométrica con  $1 \times 10^{-6} M Hg(II)$  en contacto con  $Hg^0$ . Titulante: Cu. La relación de  $C_{NTA}/C_{EDTA}$  varía de 3% a 0% tal como se muestra en la figura. (a) 0%, (b) 0.15%, (c) 1%, (d) 3%.



**Fig. 3.** Efecto del valor de pH sobre las curvas de titulación complejométrica con monitoreo potenciométrico.  $C_{Hg(II)}/C_{Cu(II)} = 0.001$  (0.1%).

**Modelo de medición.**

3.1 *Titulación de EDTA con Zn(II).* La cantidad total de EDTA añadida en el vaso de reacción para formar el complejo de ZnL y en presencia de Hg(II) es (Ecuación E9):

$$n_{EDTA} = n_{EDTA,libre} + n_{EDTA-Zn} + n_{EDTA-Hg(II)} \tag{E9}$$

donde  $n_{EDTA}$ ,  $n_{EDTA,libre}$  y  $n_{EDTA-Zn}$  son las cantidades en mol de EDTA total, libre y formando el complejo con Zn(II), respectivamente. La cantidad de EDTA libre se titula con una disolución de Zn(II) diluido, para determinar el valor de punto final de titulación. Además, se tiene que considerar el contenido de mercurio (Hg(II)) agregado para monitorear el avance de reacción.

Por lo tanto, en términos de las concentraciones y las masas de las disoluciones, la ecuación E2 se transforma en E3.

$$k_{EDTA} m_{EDTA} = k_{Zn(II)}^{dil} m_{Zn(II)}^{dil} + k_{Zn(II)}^{conc} m_{Zn(II)}^{conc} + k_{Hg(II)} m_{Hg(II)} \tag{E10}$$

Rearreglando la expresión se tiene:

$$k_{EDTA} = \frac{k_{Zn(II)}^{conc} \left[ m_{Zn(II)}^{conc} + \left( \frac{m_1}{m_2} \right) m_{Zn(II)}^{dil} \right] + k_{Hg} m_{Hg}}{m_{EDTA}} \tag{E11}$$

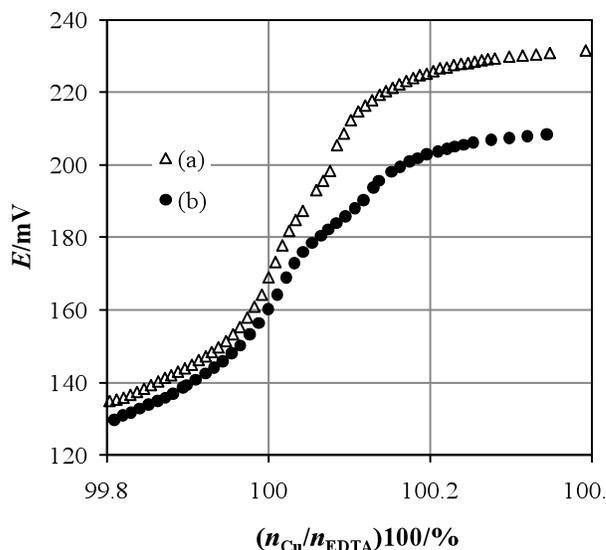
El contenido de cantidad de ligantes en la sal de EDTA es:

$$k_{EDTA} = \frac{\frac{W_{Zn(II)}^{conc}}{M_{Zn}} \left[ m_{Zn(II)}^{conc} + \left( \frac{m_1}{m_2} \right) m_{Zn(II)}^{dil} \right] + k_{Hg} m_{Hg}}{m_{EDTA}} \tag{E12}$$

Donde  $k_{EDTA}$  es la concentración de la disolución de EDTA y  $m_{EDTA}$  es la masa agregada gravimétricamente,  $k_{Zn(II)}$  y  $m_{Zn(II)}$  son la concentración y la masa adicionada para neutralizar el EDTA libre después de agregar el exceso de EDTA. La concentración de mercurio  $k_{Hg(II)}$  y su masa adicionada  $m_{Hg(II)}$  se consideran también.

**3. RESULTADOS**

La figura 4 presenta las curvas de titulación gravimétrica con detección potenciométrica del punto final de EDTA con disoluciones de Cu y Zn en un medio amortiguado con acetatos. Las curvas fueron normalizadas a fin de compararlas.



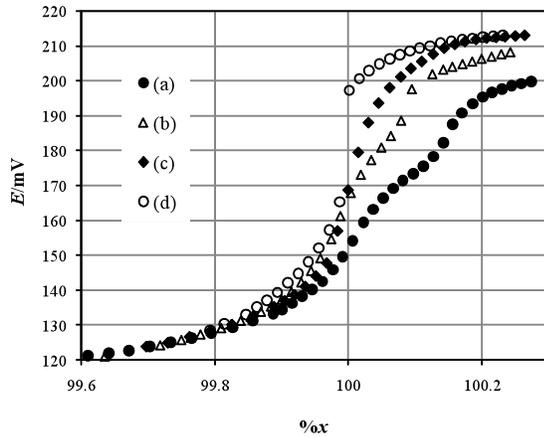
**Fig. 4.** Curvas de titulación de EDTA con adiciones de (a) Cu(II) y (b) Zn(II). (a)  $m_{EDTA} = 9.85157$  g (pH 5.613),. (b)  $m_{EDTA} = 9.09351$  g (pH 5.671).

La curva (a) presenta la titulación de Cu con adiciones de EDTA en dos etapas: una primera etapa agregando Cu concentrado y finalizando con Cu diluido. Es importante mencionar que después de la adición de las disoluciones de EDTA, de Cu y el amortiguador, el valor de pH se debe ajustar con NaOH (aprox. 4 mol/L) a un valor entre 5.6-5.7 (Las curvas se deforman cuando no se ajusta adecuadamente el valor de pH). La curva (b) presenta la curva de titulación de EDTA con adiciones de Zn en dos etapas: la primera se lleva a cabo mediante la adición de una alícuota de disolución concentrada. La segunda finaliza con adiciones de la disolución diluida y monitoreando el valor de potencial entre cada adición.

Se puede observar la aparición de dos inflexiones asociadas a la titulación de EDTA y posiblemente a un interferente como NTA. La presencia del interferente es de aproximadamente 0.09 % en mol. Se observa diferentes contenidos del interferente. Estas diferencias se pueden atribuyeron a cambios en las concentraciones de las disoluciones de Zn y de cobre diluidos. Sin

embargo, como se verá más adelante, dichos cambios corresponden a factores de estabilidad del electrodo indicador de punto final.

Debido a la variación de las curvas obtenidas al titular EDTA en cuanto al segundo tiempo de inflexión, se realizaron pruebas en las cuales se varió el tiempo de toma de lectura en las cercanías del punto final.



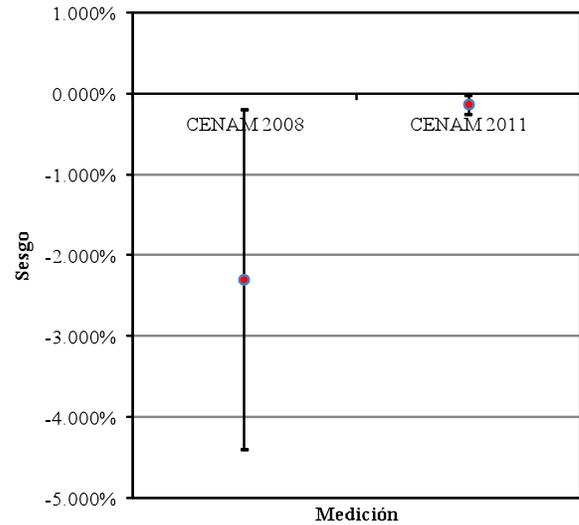
**Fig. 5.** Efecto del tiempo de estabilidad ( $t_{est}$ ) del electrodo de Hg sobre las curvas de titulación gravimétrica de EDTA con Zn(II). (a)  $t_{est} = 1 \text{ min.}$  (b)  $t_{est} = 5 \text{ min.}$  (c)  $t_{est} = 15 \text{ min.}$  (d)  $t_{est} = 30 \text{ min.}$

La figura 5 presenta los resultados obtenidos para la titulación de EDTA con diferentes tiempos de estabilidad antes del punto final de titulación. En la curva (a) se dió 1 minutos de intervalo de registro entre puntos en las cercanías del punto final, en la curva (b) se registró cada 5 minutos, en la curva (c) cada 15 minutos y en la curva (d) 30 minutos en el punto final. Claramente se observa el efecto del tiempo de estabilidad del electrodo de mercurio, de dos inflexiones que pueden atribuirse a la presencia de un interferente como NTA se observa solamente una inflexión, lo que indica que no se tiene presente dicho interferente y que puede deberse a otro tipo de factores que interfieren con la cinética de la reacción o bien, el electrodo de mercurio tarda en llegar al equilibrio con la disolución.

De acuerdo la figura 6 se observa una mejora considerable en el resultado de medición del contenido de cantidad de ligantes en la sal de EDTA.

Estos resultados fueron obtenidos en el marco de una comparación clave (CCQM-K87) realizada para

la medición de fracción de masa de plomo en disoluciones espectroscópicas realizada por titulación gravimétrica. El paso intermedio para esta medición es la determinación del contenido de cantidad de EDTA en una disolución (y por lo tanto en la sal).

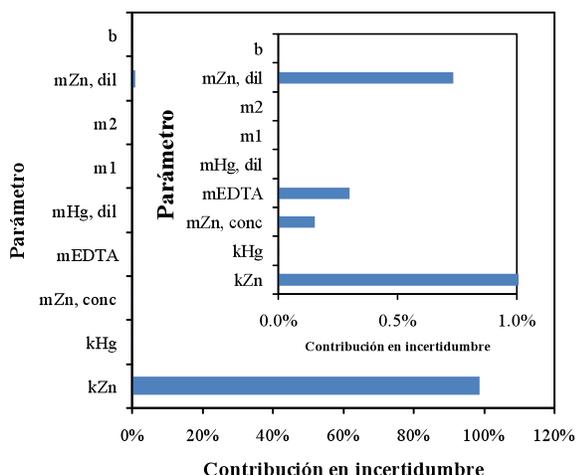


**Fig. 6.** Valores de medición de contenido de cantidad de ligantes en la sal de EDTA (a) CCQM-P112, (b) CCQM-K87

**Tabla 1.** Presupuesto de incertidumbre y valores de medición e incertidumbre estimada en la medición de EDTA. Trazable al MRC de Zinc de CENAM (DMR-441a).

símbolo	valor	$u_i(x)$	unidad
$k_{Zn, DMR 441a}$	0.015005	0.000007957	mol/kg
$k_{Hg}$	0.0000018	0.000001229	mol/kg
$m_{Zn, conc}$	0.011207	0.000000234	kg
$m_{EDTA}$	0.00801439	0.000000234	kg
$m_{Hg, dil}$	0.0000977	0.000000234	kg
$m_1$	0.0082169	0.000000234	kg
$m_2$	0.1333590	0.000000234	kg
$m_{Zn, dil}$	0.000199397	0.000008322	kg
$m_{Zn, dil}$	0.000199397	0.000000234	kg
$m_{Zn, dil p.f}$	0.000199397	0.000008318	kg
$\beta$	1	0.000000478	mol/kg

La tabla 1 y figura 7 presenta la contribución de cada parámetro en el valor de incertidumbre de la sal de EDTA. En este caso el valor de contenido de cantidad de metal (Zn) del material de referencia es la que tiene mayor efecto en la incertidumbre final.



**Fig. 7.** Contribución de cada uno de los parámetros involucrados en las mediciones de EDTA titulado con el calibrante de Zn.

## 5. CONCLUSIONES

Mediante estudios teóricos se realizó la caracterización de las condiciones experimentales de la titulación de EDTA para determinar el contenido de cantidad de ligantes en la sal de EDTA, y de esta manera disminuir el sesgo e incertidumbre de medición obtenido anteriormente.

Es cuestionable la presencia de NTA como contaminante de la sal de EDTA debido a que la forma de las curvas de titulación cambia en función del tiempo de registro de los valores de potencial durante la titulación, observándose dos inflexiones

considerando tiempos cortos de registro de potencial y una inflexión a tiempos largos de registro.

Estos resultados fueron soportados mediante la participación en una comparación internacional, siendo el paso intermedio la medición del contenido de EDTA en la sal de EDTA.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al área de metrología de materiales del CENAM las facilidades otorgadas para la realización de las pruebas.

## REFERENCIAS

- [1] Anders Ringbom, Formación de Complejos en Química Analítica, Alhambra, España, 1979.
- [2] P. Pereira, A. Oliveira, L. Soman, E. de Almeida, *Quím. Nova*, **2007**, *30*, 574
- [3] B. King, *Metrología*, **1997**, *34*, 77
- [4] H. Felber, S. Rezzonico, M. Máriássy, *Metrología*, **2003**, *40*, 249
- [5] C. N. Reilley, R. W. Schmid, *Anal. Chem.* **1958**, *30*, 947
- [6] C. N. Reilley, R. W. Schmid, D. W. Lamson. *Anal. Chem.* **1958**, *30*, 953
- [7] C. N. Reilley, R. W. Schmid, F. S. Sadek, *J. Chem. Educ.* **1959**, *36*, 555
- [8] P. Pereira, A. Oliveira, E. Almeida, R. Censi, *Quím. Nova*, **2008**, *31*, 227
- [9] G. Trejo, A. Rojas, M. T. Ramirez, Diagramas de Zonas de Predominio Aplicados al Análisis Químico, Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa, México, 1993.
- [10] N. V. Plyasunova et al. *Hydrometallurgy*, **1997**, *45*, 37

# SEPARACIÓN DE CALCIO EN AGUA NATURAL Y TEJIDO VEGETAL POR INTERCAMBIO CATIONICO PARA SU MEDICIÓN POR DILUCIÓN ISOTÓPICA Y ESPECTROMETRÍA DE MASAS CON PLASMA ACOPLADO INDUCTIVAMENTE

María del Rocío Arvizu Torres, Edith Valle Moya, Velina Lara Manzano

Centro Nacional de Metrología  
Km. 4.5 Carr. a los Cués, El Marqués, Querétaro  
442 2110500 Ext. 3902, marvizu@cenam.mx

**Resumen:** El calcio es el quinto elemento en abundancia en la corteza terrestre y en el cuerpo humano, por lo que es considerado elemento esencial para la naturaleza y organismos vivos. Existen diversos métodos de medición, dependiendo de la muestra que lo contenga. El método de dilución isotópica requiere que el par isotópico seleccionado esté libre de interferencias. El calcio es afín al potasio y magnesio, que son interferencias espectrales, por lo que es necesario separarlo. Se estudió la separación del calcio en muestras de tejido vegetal, empleando columnas de intercambio catiónico, reduciendo el uso de reactivos de alta pureza, con separación satisfactoria para su medición con dilución isotópica y espectrometría de masas.

## 1. INTRODUCCIÓN

Los elementos químicos calcio (Ca), magnesio (Mg), potasio (K) y sodio (Na), son conocidos como los elementos de la vida, por su gran abundancia en el universo y por lo tanto en la tierra y son considerados como necesarios para los organismos de la tierra, planeta en el que vivimos[1], de aquí surge la importancia de cuantificarlos en los alimentos, en la naturaleza y en los organismos. El Ca es el quinto elemento más abundante en los organismos en forma de ion ( $\text{Ca}^{2+}$ ), en algunos seres vivos se encuentra en esqueletos ó exoesqueletos, es cofactor de reacciones enzimáticas, en las plantas tiene un papel fundamental en su crecimiento y nutrición, así como en la deposición de la pared celular.

Se han desarrollado diversas técnicas analíticas para la cuantificación del Ca, en la actualidad se emplean técnicas analíticas que involucran métodos clásicos de análisis químico, como titulación, gravimetría, ión selectivo, etc.; también técnicas analíticas como las espectrofotometrías de absorción atómica (EAA), emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES), espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS). El método de dilución isotópica (DI) con ICP-MS, es considerado método primario por el Comité Consultivo de Cantidad de Sustancia (CCQM) de la Oficina Internacional de Pesas y Medidas (BIPM), por su alta exactitud metrológica[2], sin embargo para poder aplicarlo en

la medición de calcio, es necesario obtener un par de isótopos libres de interferencias[3]. Las principales interferencias en muestras de tejido vegetal, ambientales y aquellas provenientes de organismos vivos son: K por ser una interferencia del tipo espectral, así como también el Mg y el Na, los cuales por sus altos contenidos en la matriz, generan altos sólidos disueltos, que producen interferencias de matriz al ingresar al sistema de introducción de muestra en el plasma, obteniéndose ruido instrumental significativo, así como problemas de bloqueo de la muestra, afectando la incertidumbre de la medición.

Investigadores han aplicado métodos de separación de Ca a niveles altos de contenido (g/g), con la finalidad de separar interferencias de matriz, empleando diversos métodos de intercambio iónico que emplean volúmenes considerables de reactivos de alta pureza, principalmente ácidos y resinas de intercambio catiónico tipo ácido fuerte[4], intercambio aniónico con resinas tipo base débil, también empleando resinas de intercambio catiónico tipo ácido débil[5]. Para el caso de la separación de Ca en muestras biológicas como suero que no contienen cantidades significativas de interferencias de matriz, L. J. Moore y L. A. Machlan [6] y S. E. Long y K. E. Murphy [7] han utilizado resina catiónica tipo ácido fuerte. En este trabajo se estudió un método de separación de Ca por intercambio catiónico, para reducir el uso de ácidos de alta pureza, así como el tiempo de separación. El método de separación fue empleado para la

medición de Ca con el método de dilución isotópica con espectrometría de masas de sector magnético con plasma acoplado inductivamente (DI-ICP-SFMS), en muestras de matriz con contenidos bajos de interferencias, agua natural y con contenidos significativamente altos de diversas interferencias como agua natural y tejido vegetal. El estudio de la separación de intercambio catiónico (IC) con una resina tipo ácido fuerte, empleando cantidades menores de muestra y resina, permite desarrollar un método de separación robusto de Ca de las interferencias presentes en las muestras de matriz compleja, agua natural y tejido vegetal; con la reducción de ácidos, resina, muestra y tiempo, para su medición por DI-ICP-SFMS con un nivel de incertidumbre aceptable.

## 2. DISEÑO EXPERIMENTAL

### 2.1. Materiales y reactivos

Agua desionizada (Millipore) y doble subdestilada, ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) grado reactivo, marca Fermont; ácido nítrico doble subdestilado (CENAM), ácido fluorhídrico (HF) y ácido clorhídrico (HCl) de alta pureza marca J.T. Backer, peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) marca FLUKA. Los materiales de referencia certificados (MRC) empleados, SRM-3109 disolución mono-elemental de calcio referencia, DMR-56 disolución mono-elemental de sodio referencia, DMR-57 disolución mono-elemental de potasio referencia, SRM-3131 disolución mono-elemental de magnesio referencia, hojas de manzano SRM 1515 y agua natural SRM 1643a. Isótopo de referencia <sup>42</sup>Ca de Oak Ridge National Laboratory, EUA. Para la separación del Ca por IC, se utilizó una resina catiónica de ácido fuerte, Dowex AG 50-X8.

### 2.2. Equipos

Para la preparación de las muestras se empleó el sistema de digestión de reacción acelerada asistida por microondas Mars Xpress (CEM Corporation, Matthews, NC, E.U.A.), vasos de baja presión HP-500 plus, balanzas analíticas Mettler Toledo modelo AT-261 y modelo AX-205, espectrómetro de masas con sector magnético con plasma acoplado inductivamente (ICP-SFMS), ELEMENT 1 (Finnigan MAT, Bremen Alemania), para la introducción de muestra se empleó un micronebulizador de teflón PFA de 100 µL/min, y una cámara de nebulización de cuarzo tipo-Scott, espectrómetro de emisión atómica

con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES), Thermo Elemental, modelo Iris Intrepid.

### 2.3. Metodología

Se realizó una revisión de la composición química de diversos tejidos vegetales provenientes de materiales de referencia certificados (MRC), como hojas de manzano, hojas de tomate y hierba *eclipta*. A partir de esta revisión se procedió a preparar una disolución sintética de tejido vegetal, con la composición química típica de los diversos elementos químicos que se encuentran en el agua natural y en los tejidos vegetales seleccionados para este proyecto. Se llevó a cabo una revisión de interferencias espectrales en el ICP-SFMS, para confirmar similar presencia en la disolución sintética y en cada muestra de tejido vegetal.

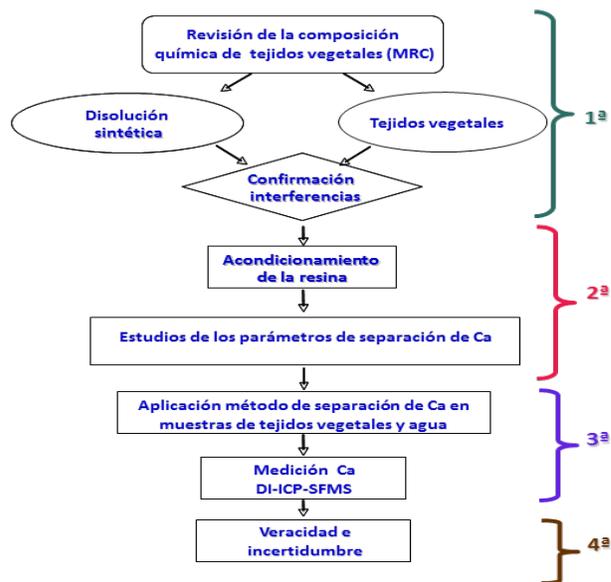


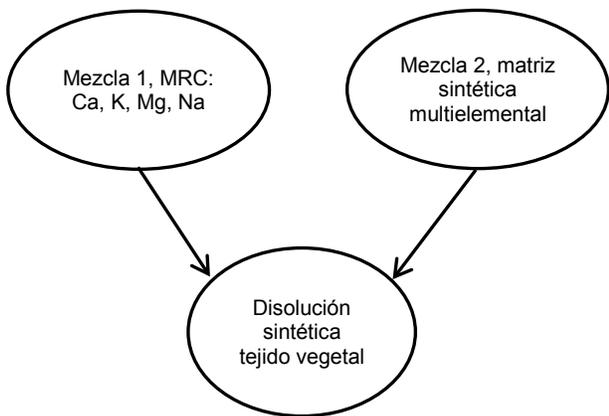
Fig. 1. Metodología de estudio del método de separación y medición del Ca.

Se procedió a acondicionar la resina catiónica y a estudiar los parámetros de separación de Ca en la disolución sintética tejido vegetal que contiene mayor cantidad de interferencias, empleando diferentes volúmenes de ácidos, con la finalidad de eluir (separar) en diversas fracciones de volúmenes pequeños, para poder estudiar la elusión de cada interferencia, de tal manera que primero se eluyeran (separaran) los elementos K, Mg, Na y al final separar el Ca; al seleccionar el método óptimo, este se aplicó a las muestras de MRC de tejido vegetal y de agua natural seleccionadas. Finalmente se midió el calcio en las muestras, empleando el método de

DI-ICP-SFMS, evaluándose la veracidad y la incertidumbre asociada al valor medido de Ca en ambos tipos de muestras (agua y vegetal). En la Fig.1 se muestra un diagrama con la metodología utilizada.

**2.4. Preparación de la disolución sintética de tejido vegetal**

Disoluciones de referencia de Ca, K, Mg y Na fueron preparadas gravimétricamente por diluciones seriales a partir de MRC, a partir de estas se realizó la preparación gravimétrica de la Mezcla 1. Posteriormente se preparó la Mezcla 2, llamada matriz sintética multielemental, que contenía los elementos interferentes del Ca y que fueron preparados a partir de sales de puras a un nivel de concentración típico de una matriz de un tejido vegetal y que en el ICP-SFMS producen un efecto de ruido instrumental significativo, así como también interferencias de tipo espectral. Ambas mezclas (1 y 2) se combinaron para obtener una disolución sintética de tejido vegetal en disolución (ver Fig. 2). También se prepararon las muestras de hojas de manzano y hierba *eclipta*, a través de aplicar una digestión ácida de reacción acelerada asistida por microondas.



*Fig. 2. Preparación de mezcla sintética de tejido vegetal en disolución acuosa.*

**2.5. Confirmación de Interferencias**

Se analizaron: la disolución sintética de tejido vegetal, hojas de manzano y hierba *eclipta*, empleando ICP-SFMS; las muestras naturales fueron preparadas empleando 0.5 g de muestra y digeridas empleando digestión ácida con el sistema de reacción acelerada asistido por microondas, con

10 mL de HNO<sub>3</sub> y 0.2 mL de HF, se utilizó una presión de 220 psi (10.53 KPa).

Se realizó una optimización instrumental enfocada a reducir la formación de óxidos y especies doblemente cargadas, con la finalidad de minimizar, las interferencias espectrales identificadas de los isótopos de Ca, provenientes de la matriz y que se forman en el plasma, así como para medir su contenido. Las principales interferencias identificadas del Ca, de acuerdo a la revisión realizada en la referencia de Thermo Electrón [8], se presentan en la tabla 1.

**Tabla 1. Interferencias isobáricas, poliatómicas y doblemente cargadas en los isótopos de Ca en ICP-SFMS.**

Isótopos de calcio			
<sup>40</sup> Ca	<sup>42</sup> Ca	<sup>43</sup> Ca	<sup>44</sup> Ca
<sup>40</sup> K	<sup>26</sup> Mg <sup>16</sup> O	<sup>27</sup> Al <sup>18</sup> O	<sup>28</sup> Si <sup>16</sup> O
<sup>40</sup> Ar	<sup>23</sup> Na <sup>18</sup> OH	<sup>24</sup> Mg <sup>18</sup> OH	<sup>27</sup> Al <sup>18</sup> OH
<sup>24</sup> Mg <sup>16</sup> O	<sup>24</sup> Mg <sup>18</sup> O	<sup>86</sup> Sr <sup>++</sup>	<sup>88</sup> Sr <sup>++</sup>
<sup>23</sup> Na <sup>16</sup> OH	<sup>25</sup> Mg <sup>16</sup> O <sup>2</sup> H		
<sup>80</sup> Se <sup>++</sup>	<sup>84</sup> Sr <sup>++</sup>		

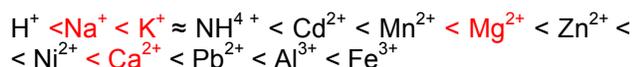
**2.6. Acondicionamiento de la resina**

La resina empleada para la separación del Ca por IC, fue una resina catiónica de ácido fuerte con grupo funcional sulfónico (cambiador) y contraión H<sup>+</sup>. Se llevó a cabo la limpieza de la resina, empleando 5 mL de HCl 6 mol/L y posteriormente acondicionada con 5 mL de agua doble subdestilada a alcanzar un pH neutro.

**2.7. Estudios de los parámetros de separación de Ca**

Las resinas catiónicas derivan su funcionalidad de intercambiar iones positivos, a través de una fase estacionaria cuya superficie tiene grupos funcionales (cambiadores) con carga negativa y contraiones de carga positiva (cationes), susceptibles de intercambiarse con iones de la misma carga, contenidos en la fase móvil. Los grupos funcionales son del tipo ácido sulfónico, estos cambiadores catiónicos tipo ácido fuerte funcionan a cualquier nivel de pH. El intercambio catiónico para un grupo de cationes diferentes en

una muestra, depende de su afinidad al cambiador; el orden de afinidad para algunos cationes depende de su carga y su tamaño, así cuanto mayor es su carga y tamaño, mas retenido será. En general, la afinidad para algunos cationes presenta el siguiente orden,



Podemos observar que el Ca tiene mayor afinidad que el Mg y este más que el K y en menor grado el Na [9].

Con base a este principio se diseñaron tres experimentos, cada uno empleando las siguientes muestras:

- Experimento 1, se empleó la muestra de agua natural (SRM-1643) aplicando el método descrito por Murphy y Long [7] modificado, con la reducción en los volúmenes de ácidos, considerando la estequiometría de la reacción de IC.
- Experimento 2, se emplearon la disolución sintética de tejido vegetal y hierba *eclipta* y,
- Experimento 3, se uso la disolución sintética de tejido vegetal, hierba *eclipta*, muestra de hojas de manzano (SRM 1515), muestra de agua natural (SRM 1643) y una muestra de Ca en disolución acuosa preparada a partir de un MRC de Ca.

En estos experimentos se llevaron a cabo los estudios de los parámetros de separación de cada uno de los elementos Ca, K, Mg y Na, en las diferentes muestras seleccionadas. Los parámetros de separación establecidos en cada estudio de separación se muestran en las tablas 2, 3 y 4. Para estudiar la separación de Ca de los interferentes, se recolectaron diferentes fracciones de diferentes volúmenes como se muestra en las tablas 2, 3 y 4. Posteriormente se analizó e identificó en que fracción se eluyó ó separó cada interferencia y el Ca, para confirmar el orden de afinidad de los cationes al cambiador sulfónico y la separación de los mismos.

Una vez realizadas las separaciones en las muestras, las fracciones obtenidas fueron llevadas a identificación elemental en (espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) para los experimentos 1 y 2 y en ICP-SFMS, para el experimento 3. Posteriormente se realizó el análisis de identificación de cada uno de los elementos de interés en cada una de las fracciones a través de gráficos tipo cromatogramas, donde se graficó en el

eje de las X las fracciones recolectadas y en el eje de las Y, la señal instrumental obtenida para cada elemento, en cada fracción recolectada.

**Tabla 2.** Parámetros de separación de Ca en Experimento 1[7].

Fracción	Objetivo	Eluyentes	V (mL)
	Limpieza	HCl 6 mol/L	5
	Limpieza	Agua	5
1	Muestra	HNO <sub>3</sub> 2 %	5
2	Na	HCl 0.3	20
3	Na	HCl 0.3	20
4	K	HCl 0.5	20
5	Mg	HCl 1 mol/L	20
6	Ca	HCl 1.75	20
	Limpieza	HCl 6 mol/L	5
	Limpieza	Agua	5

**Tabla 3.** Parámetros de separación de Ca en Experimento 2.

Fracción	Objetivo	Eluyentes	V (mL)
	Limpieza	HCl 6 mol/L	5
	Limpieza	Agua	5
1	Muestra	HNO <sub>3</sub> 2 %	1
2	Na	HCl 0.3	20
3	K	HCl 0.5	10
4	Mg	HCl 1 mol/L	10
5	Ca	HCl 1.75	10
	Limpieza	HCl 6 mol/L	5
	Limpieza	Agua	5

**Tabla 4.** Parámetros de separación de Ca en Experimento 3.

Fracción	Objetivo	Eluyentes	V (mL)
	Limpieza	HCl 6 mol/L	5
	Limpieza	Agua	5
1	Muestra	HNO <sub>3</sub> 2 %	1
	Na	HCl 0.3	20
2	K	HCl 0.5	10
3	Mg	HCl 1 mol/L	10
4	Ca	HCl 1.75	20
5	Ca	HCl 6 mol/L	5
	Limpieza	HCl 6 mol/L	5
	Limpieza	Agua	5

## 2.8. Aplicación método de separación en muestras de tejido vegetal y agua

Una vez analizados los resultados analíticos de los experimentos realizados, a través de los gráficos

tipo cromatogramas, se seleccionó el método óptimo que permitió separar el calcio con un mínimo de reactivos. El método seleccionado fue aplicado a las siguientes muestras: disolución sintética de tejido vegetal, hierba *eclipta*, hojas de manzano y muestra de agua natural, de las cuales, todas las muestras de tejido vegetal y la de agua, excepto la disolución sintética de tejido vegetal, fueron preparadas aplicando una digestión ácida, como se describió en la sección de confirmación de interferencias. Posteriormente se seleccionó la fracción donde el Ca fue separado y esta fue medida empleando el método de DI-ICP-SFMS.

**2.9. Medición de Ca empleando DI-ICP-SFMS**

La determinación de Ca por el método de dilución isotópica, donde los principios de DI-ICP-SFMS son conocidos y han sido descritos detalladamente por Bièvre et al., y Arvizu et al. [3, 10], se basa en la medición de la relación isotópica ( $R_b$ ) de las intensidades ( $I(B)$ ) de un par de isótopos del elemento a medir, una vez que se ha realizado una mezcla de la muestra  $x$ , con la adición de una cantidad conocida de uno de los isótopos  $y$ ; ver ecuación (1) para Ca.

$$R_b = \frac{I(^{42}\text{Ca})_y + I(^{42}\text{Ca})_x}{I(^{43}\text{Ca})_y + I(^{43}\text{Ca})_x} \quad (1)$$

Para este caso, el isótopo enriquecido  $^{42}\text{Ca}$  (spike) fue adicionado en una cantidad conocida a seis pares de mezclas preparadas; donde cada par de mezclas consiste de: una mezcla ( $R_{bx}$ ) de muestra con Ca e isótopo enriquecido  $^{42}\text{Ca}$  y una mezcla ( $R_{bz}$ ) de disolución primaria de Ca puro e isótopo enriquecido  $^{42}\text{Ca}$ .

Para minimizar al mínimo la incertidumbre del método de DI, 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, de acuerdo a lo descrito en las referencias [11, 12 y 13]. De esta forma las relaciones isotópicas fueron medidas en el ICP-SFMS y usando la ecuación 2, se determinó la fracción de masa de Ca,  $w_{(\text{Ca},x)}$  en  $\mu\text{g/g}$ , en las muestras mencionadas. Las relaciones isotópicas medidas en la determinación de Ca fueron  $R_b(^{42}\text{Ca}/^{43}\text{Ca})$  y  $R_b(^{42}\text{Ca}/^{44}\text{Ca})$ , de acuerdo al protocolo descrito por Rienitz O. (2001) [13].

$$w_{(\text{Ca},x)} = w_{(\text{Ca},z)} \cdot \left[ \frac{b_z \cdot m_z \cdot b_y \cdot m_{yx}}{b_x \cdot m_x \cdot w_{dry} \cdot b_y \cdot m_{yz}} \right] \cdot \left[ \frac{(R_y - K_{bx} \cdot R_{bx}) (K_{bz} \cdot R_{bz} - R_z)}{(K_{bx} \cdot R_{bx} - K_x \cdot R_x) (R_y - K_{bz} \cdot R_{bz})} \right] \quad (2)$$

La veracidad se estimó con base a los valores certificados del Ca en los materiales de referencia empleados [14]. La incertidumbre asociada al resultado de la medición de Ca en las muestras de tejido vegetal se estimó con base a lo descrito en la guía de EURACHEM empleando el método numérico aproximado de diferenciación [15]. La incertidumbre expandida fue obtenida multiplicando la incertidumbre estándar combinada empleando el factor de la cobertura  $k = 2$ , que permite conocer el intervalo donde se encuentra en valor verdadero, con un nivel de confianza aproximado del 95 %.

**3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

Se observa en general en los resultados que los elementos interferentes del Ca, son los que se encuentran en contenidos más altos en las muestras estudiadas, sin embargo fue factible separar el Ca de manera satisfactoria.

**3.1. Preparación disolución ó mezcla sintética de tejido vegetal**

Como resultado de la revisión de la composición química elemental de las muestras de tejido vegetal, se seleccionaron los elementos químicos mostrados en la tabla 1, el contenido químico se estimó, asumiendo que se pesaría 0.3 g y que la muestra se aforaría a 10 mL, de tal manera que entró en el intervalo de trabajo del instrumento, obteniendo el contenido que se muestra en la tabla 5.

**Tabla 5. Composición química de la disolución sintética de tejido vegetal.**

Elemento (B)	w(B) mg/kg	Elemento (B)	w(B) $\mu\text{g/kg}$
Na	4.5	Hg	10
K	340	Cu	300
Mg	200	Mo	5
Al	25	Sn	5
Fe	24	Zr	10
Ni	0.5	Nb	10
Cr	1.3	Pb	200
Zn	1.2	As	35
Ca	700	Cd	60

### 3.2 Confirmación de Interferencias

Una vez realizada la verificación de las interferencias de la tabla 1, empleando el ICP-SFMS, se identificó que de las interferencias de la tabla 1, se logró reducir la presencia de los interferentes doblemente cargados (tabla 6), aplicando una optimización en el ICP-SFMS enfocada a la reducción de su obtención, sin embargo aun se identificaron trazas de las mismas, por lo que es necesario separar los elementos químicos que los generan, ya que estos interferentes difícilmente se pueden separar en alta resolución (10 000).

**Tabla 6.** Interferencias en tejido vegetal.

Interferencias	Tipo	Resolución
<sup>80</sup> Se <sup>++</sup>	Doblemente cargada	Se resuelve en 10 000
<sup>84</sup> Sr <sup>++</sup> , <sup>86</sup> Sr <sup>++</sup> , <sup>88</sup> Sr <sup>++</sup>	Doblemente cargada	Se resuelve arriba de 10 000
<sup>40</sup> K, <sup>40</sup> Ar	Isobárica	Se resuelven arriba de 10 000

El selenio (Se) es factible separarse en alta resolución, sin embargo se minimizó su obtención. Para el caso de las interferencias isobáricas de K y Ar (proveniente del gas utilizado en el ICP-SFMS), para el K se resolvió su separación en señal instrumental aplicando alta resolución, sin embargo el Ar no fue posible, por lo que se descartó usar el isótopo de <sup>40</sup>Ca.

El resto de las interferencias (ver tabla 7), es factible resolverlas en media resolución (3 000), sin embargo, dependiendo de su abundancia isotópica (x(B)), la cual puede variar, pues depende de la composición química de la matriz (por su contenido alto en las muestras), estas requirieron la aplicación del método de separaron por IC.

La medición del contenido total de los elementos encontrados en las muestras de agua y tejido vegetal, identificó que la muestra de tomate, típicamente contiene un número mayor de elementos químicos (B) y mayor contenido total (Σ[w(B)]) de los mismos (ver tabla 8), comparando con las muestras analizadas, principalmente la de suero humano (datos tomados del certificado SRM-909b) y de agua natural; por este motivo se concluye que el tejido vegetal en disolución tiene

una cantidad mayor de sólidos disueltos, que el suero humano, por lo tanto tiene un mayor grado de dificultar el proceso de separación por intercambio iónico de los elementos químicos, ya que tiene que ver con la capacidad de separación de la resina, específicamente del contenido del cambiador iónico presente en la resina.

**Tabla 7.** Interferencias poliatómicas y su abundancia isotópica (x(B)) en tejido vegetal.

	Isótopos de calcio			
	<sup>40</sup> Ca	<sup>42</sup> Ca	<sup>43</sup> Ca	<sup>44</sup> Ca
	<sup>24</sup> Mg <sup>16</sup> O	<sup>26</sup> Mg <sup>16</sup> O	<sup>27</sup> Al <sup>18</sup> O	<sup>28</sup> Si <sup>16</sup> O
x(B) (%)	78.8	10.98	0.20	92
	<sup>23</sup> Na <sup>16</sup> OH	<sup>23</sup> Na <sup>18</sup> OH	<sup>24</sup> Mg <sup>18</sup> OH	<sup>27</sup> Al <sup>18</sup> OH
x(B)	99.75	0.20	0.16	0.20
		<sup>24</sup> Mg <sup>18</sup> O	<sup>25</sup> Mg <sup>16</sup> O <sup>2</sup> H	
x(B) (%)		0.158	0.0020	
		<sup>24</sup> Mg <sup>16</sup> O <sup>2</sup> H		
x(B)		0.016		

**Tabla 8.** Composición química de la disolución sintética de tejido vegetal.

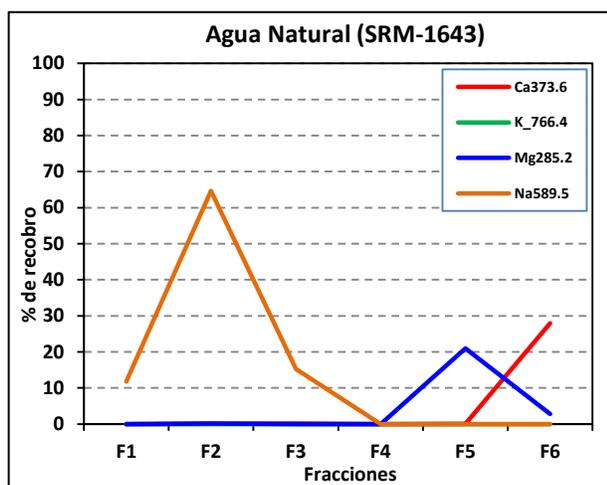
Muestra	Σ[w(B)] mg/kg
Tomate	81360
Eclipta	38870
Manzano	31320
Suero humano*	3360
Agua natural	65

\* Datos tomados de certificado, SRM 909 (NIST)

### 3.3. Acondicionamiento de la resina y resultados de los estudios de separación de Ca

Se utilizó 1 mL de resina y fue acondicionada con 5 mL de agua ionizada y doble subdestilada. El resultado de los estudios de separación por cada experimento, una vez medida la composición química de cada fracción, se muestra en las figuras 3, 4 y 5, donde en el eje de las "x" se muestran las fracciones recolectadas y en el eje de las "y" la cantidad de cada elemento en cada fracción.

El análisis químico de los elementos químicos para las fracciones recolectadas de los experimentos 1 y 2, fueron realizados empleando ICP-OES. Para el experimento 1, el resultado se muestra en la figura 3, que muestra los contenidos de cada elemento ( a la longitud de onda medida en el ICP-OES) en cada fracción recolectada, donde se observa que aun en la muestra de agua que no contiene tantos elementos químicos, el método de separación aplicado por Murphy y Long (modificado de acuerdo a tabla 2) no es factible aplicarlo, debido a que el Ca no alcanza a eluirse totalmente en la fracción 6. También se observa que el uso de 5 mL de muestra es un volumen alto, pues la capacidad de la resina no puede separar totalmente los elementos por obtener recobros bajos. Por lo que se planteó para el experimento 2, emplear 1 mL de muestra y ajustar los niveles de volumen de ácidos (tabla 3).



**Fig. 3.** Resultado de separación de Ca por IC (ICP-OES), en el Experimento 1, con 5 mL de muestra.

Para el experimento 2, los resultados se muestran en la figura 4, donde se observa que las muestras

de disolución de tejido vegetal sintético (fig. 4 a) y hierba *eclipta* (fig. 4 b) se comportan de manera muy similar, al usar 1 mL de muestra y reduciendo la cantidad de ácidos, se observa que el Ca no se eluye totalmente en ambas muestras, por lo que se planteó en el experimento 3, adicionar más HCl 1.75 mol/L, de 10 mL a 20 mL, así como recolectar una fracción más de 5 mL, adicionando 5 mL de HCl 6 mol/L, de con la finalidad asegurar el término de su elusión ó separación total.

En el experimento 3, se tomo la decisión de usar el ICP-SFMS para analizar los elementos químicos en las fracciones recolectadas, de esta manera se obtuvo mejor sensibilidad para el K, el cual tuvo dificultades para su análisis en las fracciones de los experimentos 1 y 2.

Se emplearon 5 tipos de muestras, la disolución sintética de tejido vegetal, hierba *eclipta*, muestra de hojas de manzano (SRM 1515), muestra de agua natural (SRM 1643) y una muestra de Ca en disolución acuosa preparada a partir de un MRC de Ca. En la figura 5 se observa la robustez del método de separación de IC para Ca, desde muestra de agua natural que contiene bajos niveles de elementos interferentes hasta muestras de tejido vegetal con niveles altos de elementos interferentes.

En este experimento se recolectó en una sola fracción (F1) las dos primeras fracciones que se habían recolectado en el experimento 2, debido a que se observaba que el Na se separaba en la F2 con HCl 0.3 mol/L, por este motivo, en la figura 5 a) se observa que el Na se eluye en la F1. También se observa que al adicionar la recolección de una fracción más empleando 5 mL HCl al 6 mol/L, se confirmó la elusión total de Ca con 20 mL de HCl 1.75 mol/L (ver fracción 4 en las figuras 5).

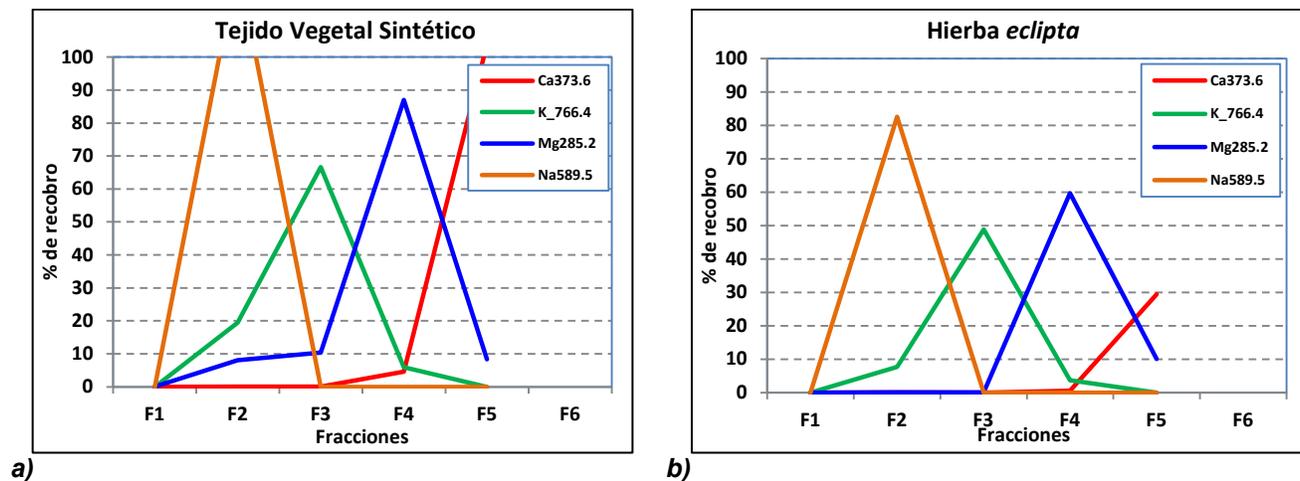


Fig. 4. Separación de Ca por IC (ICP-OES), en el experimento 2, con 1 mL de muestra y reduciendo el volumen de ácidos. a) tejido vegetal sintético y en b) hierba eclipta.

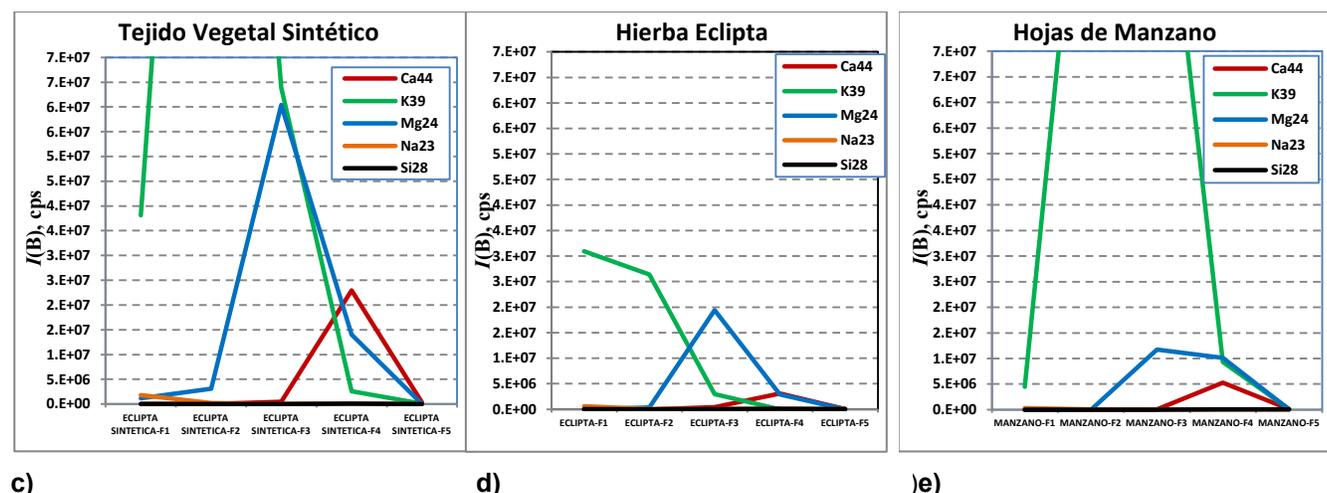
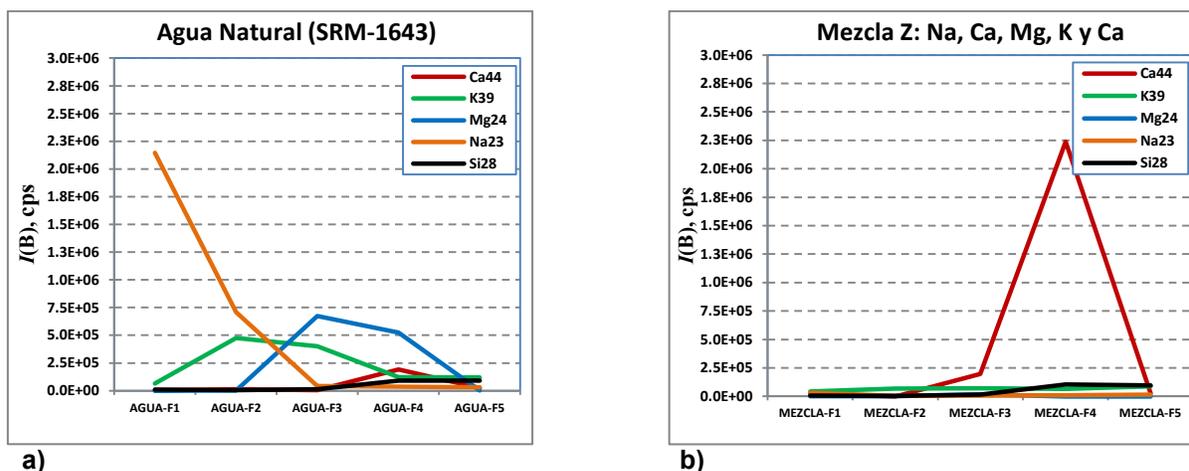


Fig. 5. Resultado del Experimento 3, separación de Ca por IC (ICP-SFMS), en cinco tipo de muestras a), b), c), d) y e), con 1 mL de muestra, en donde se incrementó la cantidad de HCl para terminar la elusión del Ca.

De acuerdo a las figuras 5 a) agua natural y 5 c) tejido vegetal sintético, en 5 d) hierba *eclipta* y 5 e) hojas de manzano, se observa en la fracción donde se eluye el Ca (F4), que aun existe presencia significativa de Mg; en las figuras 5 c) y 5 e) también se observa que tienen mayor cantidad de K, que pudiera afectar la variabilidad de la medición del Ca, al variar la separación del K. Como perspectiva, se plantea continuar la investigación para reducir la presencia de K y Mg, para contar con un método más robusto ante la presencia de niveles altos de estos elementos.

El método seleccionado, como más robusto para la separación de Ca con niveles bajos a altos de calcio, así como también de elementos interferentes, en muestras de agua y tejido vegetal respectivamente, fue el método del experimento 3, para su aplicación en la separación de Ca en muestras de hierba *eclipta*, hojas de manzano (SRM-1515) y agua natural (SRM-1643). El Ca fue separado en todas las muestras, en la fracción 4 para medirse empleando el método primario de dilución isotópica con espectrometría de masas de sector magnético y plasma acoplado inductivamente, con igualación de la relación isotópica.

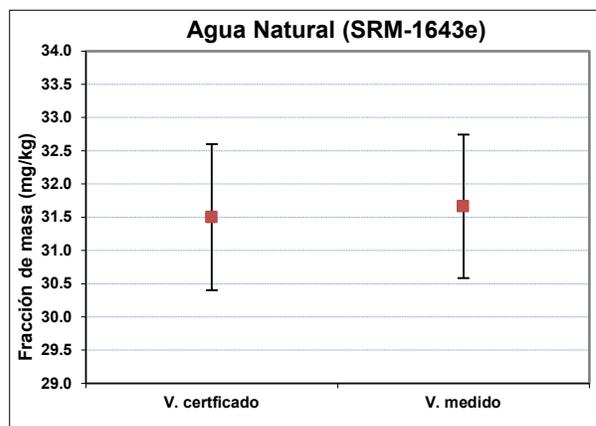
### 3.4. Aplicación del método de separación IC de Ca para su medición por ID-ICP-SFMS

Una vez seleccionado el método de separación de IC de Ca, este fue aplicado a las muestras de agua natural y hojas de manzano para evaluar la veracidad del método y finalmente se aplicó a la muestra de hierba *eclipta*, para su medición empleando DI-ICP-SFMS empleando tres relaciones isotópicas  $^{42}\text{Ca}/^{43}\text{Ca}$ ,  $^{42}\text{Cd}/^{44}\text{Ca}$  y  $^{42}\text{Ca}/^{48}\text{Ca}$ , con la finalidad de asegurar la separación total de interferencias en los cuatro isótopos de calcio. Los resultados de medición de Ca en la muestra agua natural, se muestran en la tabla 9 y figura 6, para la muestra de hojas de manzano, se muestran en la tabla 10 y figura 7 y finalmente para la muestra de hierba *eclipta* se muestran en la tabla 11 y en la figura 8.

Los resultados del contenido de Ca en SRM-1643e agua natural, se muestran a continuación.

**Tabla 9. Resultados de Ca en agua natural.**

	$w(\text{Ca}), \%$	$U (k = 2)$	$U_{\text{rel}} (k = 2)$
V. certificado	31.5	1.1	3.5 %
V. medido	31.7	1.1	3.4%
Veracidad	0.52 %		

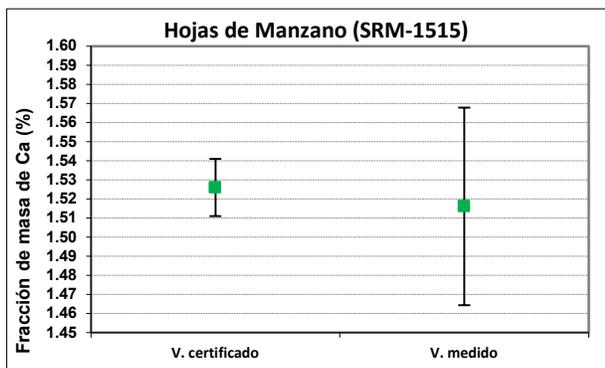


**Fig. 6. Resultado de medición de Ca en hierba *eclipta* por IC-ICP-SFMS.**

Los resultados de Ca en el agua natural por IC-DI-ICP-SFMS (Fig. 6), son consistentes con respecto al valor certificado y el valor de veracidad relativa es menor que la incertidumbre expandida relativa. Por lo que se confirma la validación del método para matrices naturales acuosas simples, con bajos contenidos de Ca y de elementos interferentes.

**Tabla 10. Resultados de Ca en hojas de manzano.**

	$w(\text{Ca}), \%$	$U (k = 2)$	$U_{\text{rel}} (k = 2)$
V. certificado	1.526	0.015	1.0%
V. medido	1.516	0.052	3.4%
Veracidad	- 0.65 %		



**Fig. 7.** Resultado de medición de Ca en hojas de manzano por IC-ICP-SFMS.

Los resultados de medición de Ca en hojas de manzano, aplicando el método de separación de IC con DI-ICP-SFMS, son consistentes con respecto al valor certificado de Ca, a pesar del mayor contenido de K en la muestra, comparada con el resto de las muestras. El valor de la veracidad relativa obtenido es menor que el valor de la incertidumbre expandida relativa, confirmándose la validación del método para matrices naturales de tejido vegetal, con altos contenidos de Ca y de elementos interferentes.

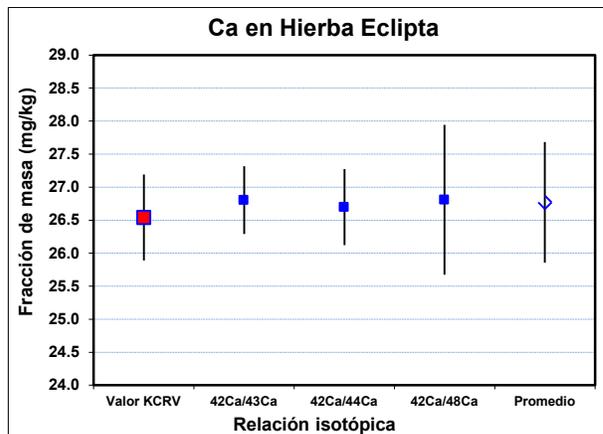
**Tabla 9.** Resultados de Ca en hierba eclipsta, por CI-DI-ICP-SFMS [16].

	$w_{(Ca)}$ ( $\mu\text{g/g}$ )	$u(w_{(Ca)})$	$U$ ( $k = 2$ )	$U_{rel}$ ( $k = 2$ )
Valor	26.78	0.064	1.32	4.9 %
$^{42}\text{Ca}/^{43}\text{Ca}$	26.80	0.51		
$^{42}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$	26.70	0.57		
$^{42}\text{Ca}/^{48}\text{Ca}$	26.81	1.1		
Promedio	26.77		0.91	3.4 %
Veracidad	0.040 %			

Nota:  $U$  incertidumbre expandida, con un factor de cobertura  $k = 2$  con aproximadamente un 95 % de nivel de confianza.

Los resultados obtenidos para la muestra de hierba eclipsta empleando las relaciones isotópicas  $^{42}\text{Ca}/^{43}\text{Ca}$ ,  $^{42}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$  y  $^{42}\text{Ca}/^{48}\text{Ca}$ , se resume en la tabla 9 y figura 8; también se muestra el valor asignado de Ca a la muestra de hierba eclipsta en la comparación internacional CCQM-K89 Trace and essential elements in Herba *Ecliptae* [16]. El valor obtenido de incertidumbre relativa asociada al valor medido de Ca es de de 3.4 % y es comparable con el valor e incertidumbre asignados en la comparación internacional. La veracidad obtenida

con respecto al valor KCRV, es menor a la incertidumbre relativa expandida del valor medido de Ca en hierba eclipsta.



**Fig. 8.** Resultado de medición de Ca en hierba eclipsta por IC-ICP-SFMS.

De la figura 8, se observa que los resultados de medición de Ca, con la relación  $^{42}\text{Ca}/^{48}\text{Ca}$ , se obtuvo mayor variabilidad con respecto a las otras relaciones isotópicas, esto debido a que la diferencia de masa entre ambos isótopos es la mayor [3], El valor KCRV, es el valor de referencia de la comparación clave (por sus siglas en inglés), asignado para Ca en hierba eclipsta para evaluar los resultados de la comparación CCQM-K89, en la cual CENAM participó para la medición de Ca[14].

Los resultados obtenidos de Ca en hierba eclipsta fueron comparados con los de otros INM y laboratorios reconocidos internacionalmente, a través de la comparación internacional CCQM-K89 [14], donde los Laboratorios Nacionales de Metrología participantes de los siguientes países (en orden alfabético) fueron: PTB (Alemania), INTI (Argentina), BIM (Bulgaria), NRC (Canadá), NIM (China), KRISS (Corea), GLHK JSI (Eslovenia), NIST (EUA), (Hong Kong) , NMIJ (Japón), CENAM (México), VNIIM (Rusia), HSA (Singapur), NIMT (Tailandia), TUBITAK UME (Turquía).

En la figura 9 se muestran los resultados de la comparación CCQM-K89, donde se muestra que los resultados del CENAM son bastante consistentes, con los resultados de otros INM, así como con el valor de KCRV .

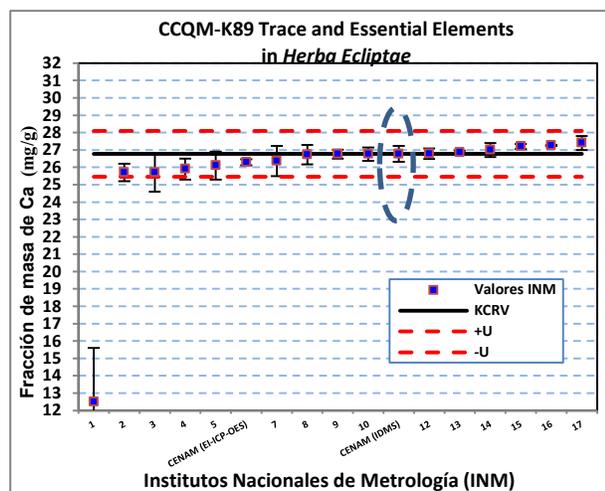


Fig. 9. Resultados de Ca en hierba eclipta en la comparación CCQM-K89, entre INM.

#### 4. CONCLUSIONES

El método de separación de Ca por intercambio catiónico estudiado, es robusto, con el uso de un mínimo de ácidos para su aplicación tanto en muestras de agua natural, como en tejido vegetal, que contiene niveles altos de Ca y elementos de matriz interferentes, obteniéndose resultados de medición satisfactorios empleando el método DI-ICP-SFMS, con una incertidumbre expandida relativa de 3.4 %. Para la obtención de este nivel de incertidumbre, este método de separación solo es adecuado para ser utilizado con DI-ICP-SFMS. La evaluación de parámetro de validación de veracidad, estimado con los materiales de referencia de control de hojas de manzano (SRM-1515) y agua natural (SRM-1643e) empleados, obtuvo un valor relativo menor que la incertidumbre estimada, asociada al valor medido de Ca en dichos materiales.

La incertidumbre expandida relativa obtenida del 3.4% es comparable con los resultados obtenidos en la comparación internacional CCQM-K89. Este método es simple y utiliza cantidades pequeñas de reactivos y emplea tiempos cortos en el proceso de separación; separando elementos químicos presentes en matrices complejas con altos contenidos de los diversos elementos, que producen interferencias de matriz y espectrales difíciles de resolver en el ICP-SFMS, aun en alta resolución y que son del tipo iones moleculares (óxidos e hidróxidos) provenientes del Na, Mg, Al, K, Al y Si.

Puede ser usado para medir las relaciones  $^{42}\text{Ca}/^{43}\text{Ca}$  y  $^{42}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$ ,  $^{42}\text{Ca}/^{48}\text{Ca}$  sin embargo, no puede ser empleado para usarse con el isótopo de  $^{40}\text{Ca}$ , debido a que la interferencia de Ar, no puede separarse, por provenir del sistema de introducción de muestra del instrumento.

Por lo que se concluye que el método desarrollado de separación de intercambio catiónico para el Ca, en matrices de tejido vegetal y agua natural es validado y por lo tanto confiable para su medición empleando DI-ICP-SFMS con igualación de la relación isotópica.

#### AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a Karen Murphy del NIST de Estados Unidos de América, al Dr. Heinrich Kipphardt del BAM, Dr. Detlef Schiel y Dr. Olaf Rienitz del PTB, INM de Alemania, por su apoyo en las mejoras realizadas a través de estos estudios, para el Patrón Nacional Primario de cantidad de sustancia de elementos químicos empleando el método de dilución isotópica. También agradecemos al Q. en A Pedro Ramírez Cruz por su apoyo en estos estudios de separación de Ca, al Ing. Adrian Reyes por su contribución. Al Dr. Yoshito Mitani por su apoyo financiero en este proyecto, que permite la ampliación de la capacidad de medición del Patrón.

#### REFERENCIAS

- [1] American Chemical Society, Química, Un Proyecto de la American Chemical Society, Ed. Reverte, Cap. 2, pág. 197, ISBN 978-84-291-7001-6, 2007.
- [2] Consultative Committee for Amount of Substance (CCQM), Report of the 1st Meeting, Bureau International des Poids et Mesures, Sèvres, France, ISBN-92-822-2139-3, 1995.
- [3] Bièvre P., Stoepler H. M., Trace Element Analysis in Biological Specimens. R.F.M. Techniques and instrumentation in analytical chemistry- Elsevier, vol 15, 1994.
- [4] S. A. Abo Farha, N. A. Badawy, A. A. El-Bayaa, and S. E. Garamon, The Effect of Chelating Agent on the Separation of Some Metal Ions from Binary Mixture Solution by Cation-Exchange Resin, Nature and Science, 8(10), 2010.

- 
- [5] Dong Won Kim, Hai Il Ryub, and Byeong Kwang Jeona, Magnesium Isotope Effects by Ion Exchange Using Monoazacrown Bonded Merrifield Peptide Resin, *Z. Naturforsch.* 57b, 1072D1077, 2002.
- [6] L. J. Moore and L. A. Machlan, High Accuracy determination of calcium in blood serum by isotopic dilution mass spectrometry, *Analytical Chemistry*, Volume 44, No. 14, págs. 2291-2296, 1972.
- [7] K. E. Murphy & S. E. Long, *Compilation of NIST Higher-Order Methods for the Determination of Electrolytes in Clinical Materials*, NIST Special Publication 260-162, 2006.
- [8] Thermo Electron Corporation GmbH, Finnigan ELEMENT 2 HR ICP-MS, ELEMENT 2 Demo Version 3.2, Bremen, Germany, 2003.
- [9] Valcárcel M. y Gómez A., *Técnicas Analíticas de Separación*, Cap. 9, Ed. Reverté, Barcelona, 1988.
- [10] Arvizu R. Valle E., y Reyes A., Implementación del método de dilución isotópica de dos etapas en la medición de Cd y Zn en tejido de molusco. Simposio de Metrología 2006.
- [11] Valle E., Arvizu R. y Reyes A., Medición de cadmio y plomo en polipropileno empleando el patrón nacional de dilución. Simposio de Metrología 2010.
- [12] Arvizu T. M. R, Pedraza A. G., Diemer K., Jaehrling R. Separación de Cd en sedimento marino por cromatografía de intercambio iónico para su medición por dilución isotópica con espectrometría de masas, XXII Congreso Nacional de Química Analítica. Ed. Asociación Mexicana de Química Analítica. A. C. México, págs. 47 – 52, 16, ISBN 978-968-9400-01-1, 2008.
- [13] Rienitz O, Development of analytical chemistry Primary Method for the determination of physiologically relevant inorganic components in human serum, PTB-Report, PTB-ThEx-19, Braunschweig, De., 2001.
- [14] EURACHEM, "The Fitness for Purpose of Analytical Methods: A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics", 1998.
- [15] EURACHEM-CITAC, Guide: Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, 2nd. ISBN 0 948926 15 5, Edition, 2000.
- [16] SK Wong, CCQM-K89 Key Comparison Trace and Essential Elements in Herba *Ecliptae*, Final Report, Government Laboratory, Hong Kong (GLHK), 2012.

# RESPUESTA EN FRECUENCIA DEL SISTEMA DE MEDICIÓN DE CONDUCTIVIDAD ELECTROLÍTICA

Adrián Reyes\*, Aarón Rodríguez, Marcela Monroy, Manuel Ávila

Centro Nacional de Metrología. Km 4.5 Carretera a los Cués, Municipio El Marqués, C.P. 76246, Querétaro, México.

01-442-2110500 [areyes@cenam.mx](mailto:areyes@cenam.mx)

**Resumen:** El sistema primario de conductividad electrolítica (CE) del Centro Nacional de Metrología emplea un puente de medición de impedancias para medir la resistencia eléctrica de una disolución en una celda electroquímica y a partir de esta medición asignarle un valor de CE a un material de referencia certificado. Por tanto, el comportamiento en frecuencia de este puente es de especial importancia, ya que debe descartarse que enmascare la respuesta de la celda electroquímica. Para caracterizar dicho comportamiento, un resistor patrón de  $100 \Omega$  es medido en un intervalo de frecuencias de 600 Hz – 150 kHz, encontrándose que la respuesta del sistema en este intervalo corresponde al valor de referencia del resistor hasta 10 kHz, después de este punto el comportamiento ya no es lineal.

## 1. INTRODUCCIÓN

La conductividad de un material es su característica intrínseca relacionada con su facilidad para conducir la corriente eléctrica. Dado un material conductor de forma cilíndrica de longitud  $L$ , sección transversal  $A$  y resistencia eléctrica  $R$ , su conductividad  $\kappa$  está dada por la expresión de la ecuación 1:

$$\kappa = \frac{L}{R \cdot A} \quad \dots \quad (1)$$

En el área química se usa expresar la conductividad de una disolución líquida en  $[S \cdot m^{-1}]$  o bien  $[\mu S \cdot cm^{-1}]$ . Las características geométricas de la celda son agrupadas en un solo término, denominado constante de celda ( $K_{celda}$ ):

$$K_{celda} = \frac{L}{A} \quad \dots \quad (2)$$

La conductividad resulta entonces:

$$\kappa = \frac{K_{celda}}{R} \quad \dots \quad (3)$$

La medición de conductividad electrolítica mediante una técnica absoluta (aquella cuyo resultado es

obtenido de acuerdo con leyes físicas en lugar de ser obtenido mediante la calibración utilizando materiales de referencia), emplea una celda electroquímica construida ex profeso y cuyas características geométricas son conocidas.

El principio de operación del sistema consiste en determinar, mediante un puente de medición de impedancias, la resistencia eléctrica de una disolución contenida en una celda cuya constante geométrica  $K_{celda}$  es conocida [1].

El Sistema Primario de Medición de Conductividad Electrolítica incluye una celda de conductividad (Figura 1) construida en el PTB (Physikalisch-Technische Bundesanstalt, el instituto de metrología nacional de Alemania) de un material cerámico con características idóneas (alúmina,  $Al_2O_3$ , bajo coeficiente de expansión térmico, cero porosidad aparente, alta constante dieléctrica, entre otros) y los electrodos consisten en una superficie de acero con una película de oro depositada por *ion sputtering* empleando un equipo JFC-II000E. Con respecto a la celda empleada por el NIST con el mismo propósito (y sus similares empleadas por otros institutos de metrología), ésta es de un diseño más sencillito ya que es posible repetir una medición sin desmontarla, lo que facilita tanto su manejo como su limpieza, sin degradar su exactitud.

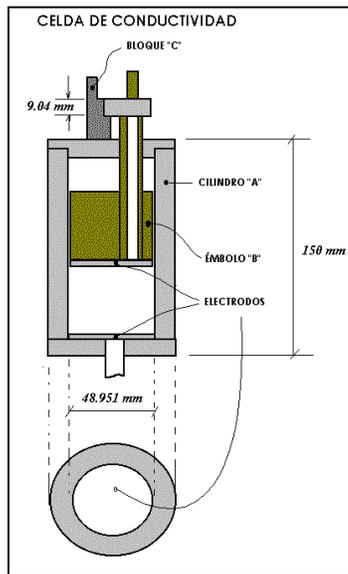


Fig. 1. Diagrama de la celda de conductividad

Los electrodos en cada extremo de la celda están hechos de acero inoxidable recubierto de oro. El conducto para el contacto de mayor diámetro puede dar cabida a un sensor RTD (*resistance temperature detector*) para la determinación de la temperatura. La distancia entre ambos electrodos depende de la penetración del embolo B en el cilindro A y ésta es regulada por un bloque "C" de tres escalones, de aprox. 1 cm ± 1 µm de longitud cada uno. La resistencia eléctrica de la disolución depende de la separación de los electrodos ("L") y del área de los mismos "a". [2].

Las frecuencias a las cuales se mide la impedancia se encuentran entre 0.6 kHz y 20.0 kHz, que es el intervalo considerado lineal (Figura 2) La medición toma aproximadamente 1.5 horas y la disolución se acondiciona a 25 °C al menos 2 horas antes de llevar a cabo la medición. Cada ciclo de lectura de impedancia consiste en un barrido de las frecuencias mencionadas y requiere 60 segundos. De cada frecuencia resulta un valor de impedancia:

$$Z = R + jX_c \dots (4)$$

La función  $R(1/f)$  es aproximadamente lineal en el intervalo de frecuencias de trabajo (Fig. 2)

El valor de la resistencia electrolítica de la disolución en la celda para cada ciclo de lectura se calcula como:

$$R_0 = \lim_{1/f \rightarrow 0} Z(1/f) \dots (5)$$

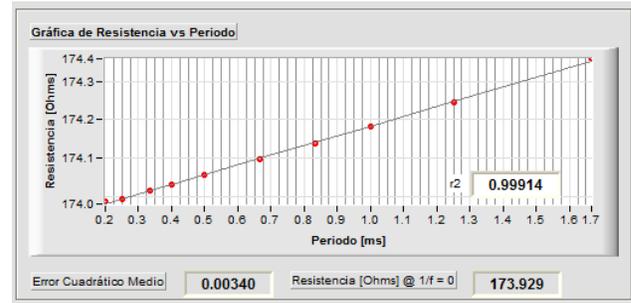


Fig. 2. La resistencia como función de 1/f

Por lo tanto, el comportamiento en frecuencia del sistema es una parte crucial del principio de medición [3] [4]. Así mismo, la trazabilidad de la medición de impedancia a una frecuencia distinta de 1 kHz depende también de dicha caracterización. A fin de asegurar que el conjunto del medidor y los cables empleados no influyen en la respuesta en frecuencia del sistema completo, en este trabajo se presentan los resultados obtenidos de la caracterización en frecuencia de dicho conjunto, empleando un resistor de referencia Guildline modelo 9334, con valor nominal de 100 Ω.

## 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

### 2.1.- Componentes del sistema.

#### 2.1.1.- Puente de Impedancias

- Medidor de precisión LCR (Hewlett Packard 4284A) configurado como sigue:
- Amplitud de señal : 10 mV, 100 mV y 1 V, con compensación automática de nivel
- Medición de impedancia en cuatro terminales Exactitud básica: 0.05 % de la lectura
- Barrido de frecuencia en 16 puntos:

Amplitud (V)	Frecuencia (Hz)
1.00	600, 800, 1000, 1200, 1500, 2000,
0.10	2500, 3000, 4000, 5000, 8000,
0.01	10000, 25000, 50000, 100000, 150000

- Promedio de diez puntos por medición con intervalo de integración largo

2.1.2.- Resistor de referencia.

	Guidline 9334A-100
Valor nominal:	100 Ω
Exactitud nominal	< 0.005 Ω
Coefficiente de Temperatura:	± 20 μΩ/°C
Histéresis a la amplitud de señal	< 0.0005 Ω
Caja blindada	Sí

2.1.3 Conexiones

A fin de simular las condiciones en las que se emplea rutinariamente el puente de impedancias como parte del sistema primario de medición de conductividad electrolítica, se configuró el puente para realizar la medición de una impedancia de dos terminales, tal como se muestra en la Figura 3.

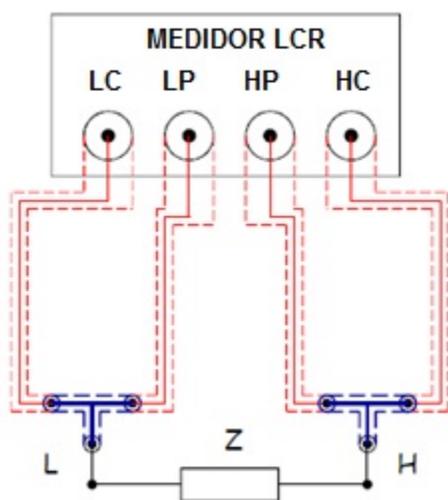


Fig. 3. Esquema de conexiones

3. RESULTADOS

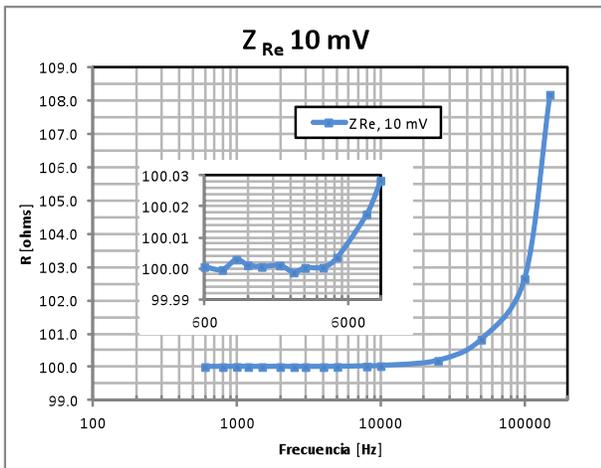
Se realizaron seis repeticiones de la medición de impedancia en el intervalo de frecuencia de 600 Hz a 150 kHz. Cada punto en la tabla es el promedio de seis mediciones.

La Tabla 1 muestra los resultados de las mediciones con una amplitud de señal de 10 mV, 100 mV y 1 V.

Tabla 1. Promedio de seis barridos de frecuencia de 600 Hz a 150 kHz con una amplitud de señal de 10 mV, 100 mV y 1 V.

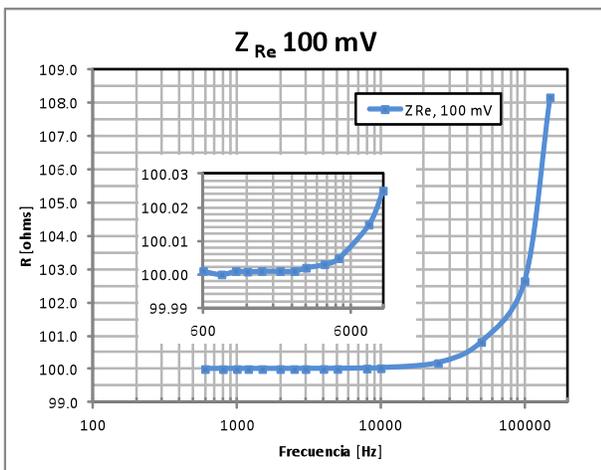
f /Hz	10 mV	100 mV	1 V
	Z Re (Ω)		
600	100.0005	100.0010	100.0010
800	99.9995	100.0000	100.0003
1000	100.0028	100.0010	100.0010
1200	100.0010	100.0008	100.0012
1500	100.0005	100.0010	100.0010
2000	100.0009	100.0010	100.0012
2500	99.9987	100.0010	100.0020
3000	100.0002	100.0020	100.0030
4000	100.0003	100.0030	100.0038
5000	100.0035	100.0048	100.0053
8000	100.0175	100.0148	100.0158
10000	100.0283	100.0250	100.0268
25000	100.1845	100.1810	100.1862
50000	100.8226	100.8130	100.7758
100000	102.6505	102.6427	100.7388
150000	108.1760	108.1563	102.4203

En la figura 4 se muestra la gráfica de la componente real de la impedancia contra frecuencia a una perturbación sinusoidal de 10 mV. Se observa un valor constante de la impedancia, dentro de los límites de la exactitud básica del medidor LRC, hasta 10 kHz. A partir de 25 kHz el valor de impedancia real se incrementa exponencialmente. Incluso, como es apreciable en la gráfica del recuadro, este efecto inicia desde 8 kHz.



**Fig. 4.** Gráfica de la componente real de la impedancia contra la frecuencia 10 mV. El recuadro es una ampliación de la gráfica para las frecuencias entre 600 Hz y 10 kHz.

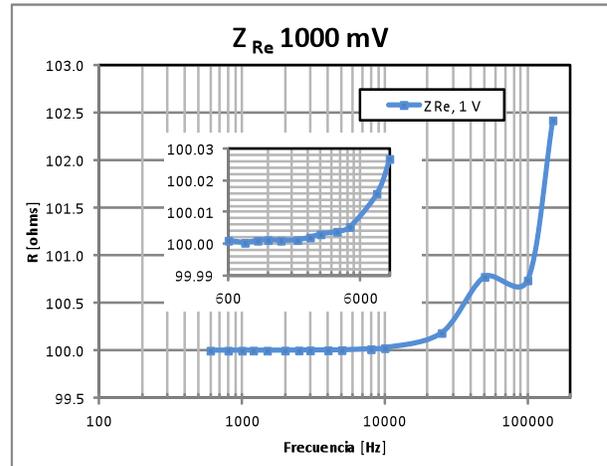
En la figura 5 se muestra la gráfica de la componente real de la impedancia contra frecuencia a una perturbación sinusoidal de 100 mV. No obstante que la estabilidad ha mejorado, el comportamiento en frecuencia sigue siendo prácticamente el mismo. En ésta igualmente se observa un valor constante de la impedancia real, hasta 10 kHz.



**Fig. 5.** Gráfica de la componente real de la impedancia contra la frecuencia a 100 mV. El recuadro es una ampliación de la gráfica para las frecuencias entre 600 Hz y 10 kHz.

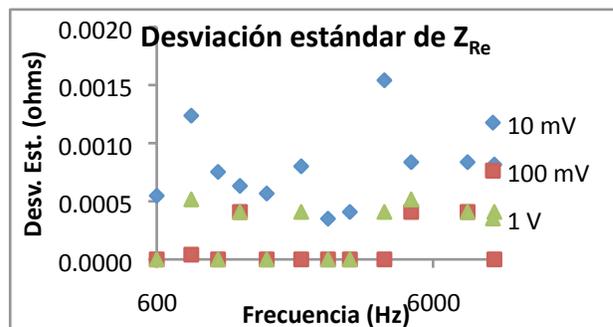
En la figura 6 se muestra la gráfica de la componente real de la impedancia contra frecuencia a una perturbación sinusoidal de 1 V. Se observa que el comportamiento en frecuencia sigue siendo prácticamente el mismo hasta 10 kHz. Existe

un valor constante de la impedancia real, hasta 10 kHz. Sin embargo, a partir de 50 kHz los valores de impedancia real difieren a los obtenidos a 10 mV y 100 mV. Aunque se requieren más estudios, se nota que la curva ya no es una parábola y la desviación con respecto al valor de referencia es apreciablemente menor.



**Fig. 6.** Gráfica de la componente real de la impedancia contra la frecuencia a 1.0 V. El recuadro es una ampliación de la gráfica para las frecuencias entre 600 Hz y 10 kHz.

Estudiando la dispersión de los datos a cada frecuencia y señal de perturbación (figura 7) se observa que la desviación estándar tiende a ser mayor para una perturbación de 10 mV (1.6 mΩ) que para una perturbación de 100 mV (0.2 mΩ), probablemente debido a que la primera amplitud es muy cercana al límite operativo del puente. A 100 mV y 1.0 V el comportamiento, en este aspecto es muy similar, siendo las desviaciones estándar 0.2 mΩ y 0.5 mΩ, respectivamente



**Fig. 7.** Gráfica de la desviación estándar de la impedancia real a diferentes frecuencias y perturbaciones.

#### 4. DISCUSIÓN

La medición de la conductividad de una disolución a través de la medición de impedancias debe realizarse en un intervalo de frecuencias tal que el comportamiento de la celda sea lineal y que el sistema de medición no tenga una interferencia apreciable en la respuesta observada.

En particular, el intervalo de frecuencias empleado hasta ahora en el sistema primario de medición de conductividad electrolítica ha sido de 600 Hz a 20 kHz, dividido en sub-intervalos de 600 Hz a 5 kHz y de 2 kHz a 20 kHz, dependiendo de la disolución estudiada.

La amplitud de la señal de excitación ha sido superior a 100 mV, rutinariamente. Sin embargo, los electrodos de platino depositado por *ion sputtering* son especialmente sensibles a la amplitud de esta señal, por lo que una disminución de la misma es deseable.

La trazabilidad de las mediciones a una frecuencia superior a 25 kHz no está asegurada, ya que la desviación del valor de referencia puede ser debida tanto a la respuesta del resistor patrón como a la del puente de medición.

#### 5. CONCLUSIONES

En el intervalo de frecuencia de 600 Hz a 10 kHz, la contribución del medidor LCR o puente de impedancias no es apreciable, como se puede observar de la respuesta del resistor Guildline, que sigue el comportamiento esperado.

Una amplitud de señal cercana al límite de operación del medidor LCR conduce a una respuesta con una menor señal a ruido, observándose las mayores desviaciones estándar a la menor amplitud.

Para una frecuencia de medición superior a 25 kHz, se requiere de posteriores estudios para determinar la influencia del medidor sobre el sistema completo de medición.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al área de metrología de materiales del CENAM las facilidades otorgadas para la realización de las pruebas.

#### REFERENCIAS

- [1] S. Seitz, A. Manzin, H.D. Jensen, P.T. Jakobsen, P. Spitzer, *Electrochimica Acta*, 55 (2010) 9.
- [2] CENAM, [www.cenam.mx](http://www.cenam.mx), in: Declaración del sistema primario de conductividad electrolítica, 2011.
- [3] F. Brinkmann, N.E. Dam, E. Deák, F. Durbiano, E. Ferrara, J. Fükö, H.D. Jensen, M. Máriássy, R.H. Shreiner, P. Spitzer, U. Sudmeier, M. Surdu, L. Vyskocil, *Accred Qual Assur*, 8 (2003) 8.
- [4] H.D. Jensen, P.T. Jacobsen, Report on CCQM-P83 - Measurement of low conductivity, in: DFM, 2009, pp. 18.

# SOBRE LA IMPORTANCIA DE ESTIMAR EL LÍMITE DE DETECCIÓN EN LA MEDICIÓN DE IMPUREZAS DE MATERIALES DE REFERENCIA DE COMPOSICIÓN QUÍMICA GASEOSA

Francisco Javier Fuerte Solís, Jorge Koelliker Delgado  
Centro Nacional de Metrología  
Carretera a los Cués km 4.5, El Marqués, Qro., Méx.  
+ (442) 2110500, jkoellik@cenam.mx

**Resumen:** Un reto a la innovación en México sobre materiales de referencia en fase gas para las compañías gaseras es el dar informes de composición química completa para que los usuarios puedan analizar la utilidad y limitaciones de los mismos en cada aplicación. Para ello se requieren capacidades analíticas al nivel de trazas y las consecuentes estimaciones de sus límites de detección (LOD). Con el fin de estimar un LOD se debe contar con un método robusto, y como se mostrará en este trabajo, éste es el que considera las fuentes de variabilidad del mismo. Se utilizará una regresión de mínimos cuadrados que considera la incertidumbre en ambas variables: dependiente e independiente.

## 1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad la composición existente de materiales de referencia certificados (MRC) y primarios (MRP) en fase gas en cilindros a presión alrededor del mundo es variada [1], no obstante la disponibilidad de tales mezclas de gases es aún limitada. Los MRC son desarrollados para cumplir una función específica, ya sea como calibrante, para validar métodos, para servir como MR de control y/o para asignar valores trazables a algún otro MR. Es por lo que, dependiendo no sólo de su función sino de la aplicación específica, el material es útil o no para la misma. Eso depende de varios factores, pero la aplicación potencial del MRC la define en mucho el *principio de medición del método* donde se utilice. Siendo el último la base científica o la propiedad que “realmente” mide el instrumento o sistema de medición, esto al menos hasta el mejor entendimiento e interpretación que se le pueda dar. Si bien es cierto que existen métodos muy selectivos para analizar gases, también es cierto que su especificidad no es perfecta y existen por lo tanto sustancias o componentes que pudieran interferir con ciertos métodos de medición.

Un reto a la innovación en México de las compañías gaseras nacionales y/o transnacionales y de futuros productores de mezclas de gases de calibración y de materiales de referencia certificados es el proporcionar informes reconocidos donde se ofrezca la composición química “completa” del MRC en fase gas. Se menciona como “completa” porque esto está limitado a la aplicación del MRC y a los componentes gaseosos, es decir a las impurezas

presentes en el MRC, que potencialmente pudieran afectar a los principios de medición donde se aplicaría el MRC, pero no significa el proporcionar la composición total de las sustancias presentes. Ejemplos de proporcionar tal composición ya se están practicando hoy en día en la Unión Europea, por ejemplo en Alemania [2]. Se vislumbran dos opciones para lograr contar con MRC en fase gas de composición química informada: uno que los INM proporcionen MRC de composición química, y el otro es que las compañías gaseras desarrollen capacidades que puedan ser reconocidas de producción de MRC por contar con la exactitud y soporte metrológico bien establecidos. También es necesario que la composición de los componentes principales, los menores y los del nivel de trazas [3] esté bien establecida al estarlo sus capacidades de detección en cada nivel. Un MRC de composición es técnicamente válido cuando se mantienen, en la medida de lo técnicamente posible, la calidad y prácticas metrológicas de los resultados de medición que permitan asegurar los valores de la composición, aún y cuando varios de éstos sean de naturaleza informativa y no dados como valores certificados. Al respecto de los valores de información de los MRC los usuarios de los mismos deben dar a este tipo de valores reportados un uso técnicamente distintivo y sano.

Existen varias formas de determinar o de definir el límite de detección (LOD). Tal situación puede crear problemas de entendimiento y comunicación, pues el hecho de mencionar un mismo nombre no implica una misma metodología de cálculo, por ello resulta relevante tanto mencionar en la estimación de un

LOD el método de cálculo, y al mismo tiempo es importante indagar sobre el método de cálculo que ofrece una determinación de un LOD robusto. En la búsqueda de tal método robusto, las contribuciones de este artículo son: a) su búsqueda, y b) la descripción de los elementos mínimos clave que debe contar una determinación de LOD técnicamente más sólido para determinar impurezas en gases, así como c) aplicar la regresión de mínimos cuadrados generalizados (GLSR), i. e. considerar la incertidumbre en las referencias y en las señales de respuesta. Siendo las dos últimas contribuciones originales de este trabajo.

## 2. ESTIMACIÓN DEL LÍMITE DE DETECCIÓN: ¿a qué se refiere y cómo se estima?

Cuando se mide con un dispositivo, instrumento o sistema de medición a un nivel relativamente bajo del analito el resultado pudiera ser muy poco confiable en un sentido práctico o estadístico. Ese nivel es llamado límite de detección. En un amplio sentido, el límite de detección es la cantidad o concentración más pequeña de un analito en una muestra de ensayo que puede ser confiablemente distinguida del cero [4]. El límite de detección es un concepto importante para el análisis de trazas, tal como será el caso de la mayoría o de todas las impurezas presentes en un MRC. Existen una variedad de usos del concepto en la literatura. En la práctica se definen y usan conceptos de LOD y conceptos similares a LOD en varias formas distintas [5].

Un LOD se puede obtener para todo o una parte de un sistema analítico [5]. Existen varios métodos de cálculo para estimar un LOD y todos éstos tienen situaciones en las cuales se aplican mejor. Sin embargo, ningún método es aplicable a todas las situaciones. Un LOD basado estrictamente sólo en la relación señal-ruido ( $LOD_{S/N}$ ) no muestra explícitamente la variabilidad debida al método analítico, esta definición se usa mejor para comparar detectores similares. La definición de la IUPAC de  $LOD_{IUPAC}$  incorpora la variabilidad de medición de los blancos, pero no incorpora explícitamente la debida a la calibración. Las definiciones basadas en propagación de la incertidumbre y en regresión ( $LOD_{POU}$  y  $LOD_{REG}$ , respectivamente) incorporan ambas la variabilidad de calibración junto con la de medición.  $LOD_{REG}$  es más rigurosa y más flexible y hace menos aproximaciones que  $LOD_{POU}$ ; sin embargo,  $LOD_{REG}$  requiere más cálculos. Lo anterior ha sido adaptado

de [5]. El método Eurachem está basado en medir un blanco fortificado a diferente concentración y elegir la desviación estándar ( $s$ ) aceptable, pero en la práctica por estar más sujeto a efectos aleatorios y sistemáticos el nivel de trazas, la  $s$  no es claramente dependiente de la concentración y se dificulta elegir la concentración mínima para un valor dado de  $s$ .

### 2.1. Métodos de determinación y cálculo del límite de detección.

Si bien el fin de este trabajo no es realizar una revisión de distintos métodos de estimación o cálculo de LOD, como ya se ha hecho antes por varios autores, pero si es necesario, para clarificar, mencionar algunos métodos de cálculo relevantes para determinarlo, mismos que pueden ser útiles en ciertas aplicaciones, y a la vez analizar algunas de las dificultades prácticas y las ventajas y/o desventajas de los métodos de cálculo para llegar finalmente a un grupo de elementos clave que ofrezcan un método más robusto para determinar un LOD. Por ello, a continuación se citan algunos métodos de cálculo significativos para determinar un LOD.

**A) Guía Eurachem** [6]. Esta guía distingue entre un LOD, el cual es medido con una certidumbre estadística razonable, pero no necesariamente cuantificable, y entre un límite de cuantificación (LOQ), el cual es cuantificable con una precisión y exactitud aceptable. Para la estimación del LOD se propone medir una vez 10 blancos o blancos fortificados, todos independientes, con la sustancia a medir a la menor concentración aceptable en cuanto a su nivel de precisión. El cálculo del valor se basa en multiplicar la desviación estándar ( $s$ ) de estas mediciones por un número de veces, tres para el LOD, 5 o 6 o 10 para LOQ, en LOD si es un blanco se suma su promedio con las  $3s_b$ , pero si es un blanco fortificado se toma como cero el promedio y se agrega sólo  $3s_b$ . La guía reconoce que puede ser difícil conseguir un blanco de muestra verdadero, tal como es en el caso de los gases. Por la dificultad de que exista tal blanco, en este trabajo se usa la variabilidad del punto de la curva de menor concentración como si fuera la del blanco.

Para la estimación del LOQ la guía nos propone, desde nuestro punto de vista como el método más robusto de la misma, el fortificar alícuotas de un blanco de muestra a varias concentraciones cercanas al LOD y medir 10 réplicas independientes

a cada nivel de concentración, obtener la desviación estándar a cada nivel de concentración y en gráficos de s versus concentración seleccionar un LOQ con el nivel de s aceptable.

La guía menciona que si se trata de cumplir una especificación o cumplimiento regulado existen otros enfoques más exactos para estimar el límite de detección, tal como lo descrito por la IUPAC [7].

En la tabla 1 se muestran las fórmulas de cálculo para estimar un LOD por diferentes métodos. El significado de cada término se explica de forma cronológica en el texto correspondiente a los métodos de cálculo.

**Tabla 1. Métodos de cálculo relevantes para estimar un LOD [5, 6]. Se muestran en orden creciente de robustez del método para la estimación de un LOD.**

Nombre	Método de cálculo
LOD <sub>EURACHEM</sub>	Descrito en el texto
LOD <sub>S/N</sub>	$k \cdot x_j / (S/N)$ , con k=2 (agresivo) y k=3 (conservador)
LOD <sub>IUPAC</sub>	$t \cdot s_b / m$
LOD <sub>POU</sub>	$\frac{k(s_b^2 + s_i^2 + \{(i-b)/m\}^2 s_m^2)^{1/2}}{m}$ , o $\frac{[(t_1^2) s_b^2 + (t_2^2) (s_i^2 + \{(i-b)/m\}^2 s_m^2)]^{1/2}}{m}$
LOD <sub>REG</sub>	$UCL_{REG} = (UCL_0 - i) / m$ , donde: $UCL_0 = i + t \left( 1 + \frac{1}{n} + \frac{(\bar{Y})^2}{\sum_j (y_j * y_j) - (\sum_j y_j)^2 / n} \right)^2 s_r$ $s_r = \left( \frac{(y_i - \hat{y}_i)^2}{n - 2} \right)^{1/2}$

**B.) Basado en la relación señal / ruido [5].** Es el método de cálculo que arrojaría el menor LOD, pero es una de las aproximaciones más débiles porque en algunas técnicas analíticas no incluye por sí mismo o involucra a la sustancia por medir cuando el ruido no es bien homogéneo en la línea base (incluyendo la región donde se presente la señal). El cálculo se basa en usar un factor multiplicativo (k) para exceder un número de veces el ruido, usando la relación de señal (S) a ruido (N) y  $x_j$  es la fracción de cantidad de sustancia del componente j. El valor de  $x_j$  medido se recomienda sea tan bajo y cercano al LOD como sea posible, así se minimizan problemas de no linealidad si  $x_j$  es un valor muy lejano al LOD. En el valor de la señal del instrumento, espectro o cromatograma, se registra el valor correspondiente al máximo de la señal y el ruido se recomienda se estime como el máximo,

esto es la diferencia del valor máximo y mínimo (pico a pico) cercano a la línea base del pico, de ser posible, en un intervalo igual al ancho del pico en la línea base. Otro tipo de determinación de ruido como el de la s o el de la raíz de los cuadrados medios arrojaría un LOD más pequeño y con ello quizás menos confiable. Cada forma de calcular el ruido puede afectar la estimación del LOD. Lo anterior ejemplifica lo simple que es manipular un cálculo de LOD para arrojar diferentes resultados, de ahí que se requieren estimaciones de LOD informativas. El factor k se elige en 2 o 3 suponiendo una distribución student, para niveles de confianza del 95.45 y 99.73 % aproximadamente y respectivamente, siendo el 2 más riesgoso de usar que el 3, tal como se indica en la tabla 1. Por ello, en este trabajo se utilizo k=3. Se dice que el método no promueve explícitamente las réplicas independientes, pero no hay impedimento en hacerlo y considerar promedios, incluso variando  $x_j$ , lo anterior permite evaluar la estabilidad del ruido y línea base. En este trabajo el resultado de este tipo de LOD sólo se basa en un solo cromatograma, mostrado en la figura 2, al final del trabajo.

**C.) Basado en el método de la IUPAC [5].** Está basado en medir la variabilidad (desviación estándar) entre blancos ( $S_b$ ) y con base en un modelo de regresión lineal se convierte mediante la pendiente de la curva (m) o sensibilidad a unidades de cantidad de sustancia. Dependiendo del número de réplicas del blanco se usa un estadístico t con  $n_b - 1$  grados de libertad para un nivel de confianza determinado de aproximadamente 99.87 %. En este caso se ha usado un valor de 10 al ser sólo 4 réplicas para cada punto de las curvas. No considera de manera explícita la variabilidad de la calibración, pues esta aproximación de la IUPAC es aplicable a incertidumbre insignificante de los parámetros de la función de calibración [7], pero no del blanco. Esta condición no se podrá cumplir en este trabajo porque la incertidumbre del MRC es de 5 % y se verá propagada en los parámetros del modelo de regresión lineal al usar GLSR, de ahí que el uso de este método no estaría técnicamente justificado, sin embargo es útil su cálculo a fin de compararlo con los otros métodos. En este método menos mediciones del blanco darán un mayor LOD porque se eleva t, pero más réplicas del blanco significan más tiempo de análisis.

**D.) Basado en la propagación de incertidumbre (POU) [5].** Incorpora fuentes de variabilidad en la medición y en la calibración por la propagación de incertidumbres de primer orden de las mismas. Es

aplicable el modelo mostrado en la tabla 1 a una curva de calibración lineal y a determinaciones coherentes del blanco. En las ecuaciones de cálculo de  $LOD_{POU}$  aparecen algunos parámetros no definidos:  $b$  es el promedio de los blancos que puede ser cero si no se puede medir,  $i$  es el intercepto,  $s_i$  y  $s_m$  es la  $s$  del intercepto y pendiente, respectivamente, todo ello obtenible del análisis de regresión, en este caso como mejora al método se usa nuevamente GLSR. Una alternativa más segura, aquí usada en los resultados, a usar el factor  $k$  para conjuntos de datos pequeños es usar el estadístico  $t$  al nivel de confianza definido antes, en el cual  $t_1$  es para  $n_b-1$  y  $t_2$  para  $n_c-2$  grados de libertad, con  $n_b$  y  $n_c$  siendo el número de determinaciones del blanco y de la curva (c).

**E.) Basado en la regresión (REG) [5].** Tiene las mismas bondades que  $LOD_{POU}$  pero con la ventaja de no requerir determinaciones de blancos, pero puede incluirlas, y puede manejar curvas de calibración no lineales si se modifica la ecuación correspondiente de la tabla 1. Se usa la regresión para determinar la calibración y el límite de confianza superior para el nivel de señal predicha de la determinación de un blanco ( $UCL_0$ ). La  $x_j$  correspondiente a un  $LOD_{REG}$  se encuentra en la intersección de la curva de calibración y la línea horizontal dibujada del intercepto y el límite de confianza superior. Se usa  $t$  para  $n-2$  grados de libertad. Las observaciones de la señal son  $j$ , denotadas como  $y_j$  y  $\Sigma_j$  sobre el total de observaciones,  $\bar{Y}$  es el promedio de las  $y$ . Donde  $s_r$  es la  $s$  de la regresión, y con  $\hat{y}$  siendo estimada de la curva de regresión.

## 2.2 Elementos clave para identificar un cálculo de LOD robusto.

El LOD buscado es el del método, más bien dicho del resultado del método, en el laboratorio el método quizás está implementado a nivel de procedimiento o protocolo de medición. Es de interés el LOD del método porque se trata de evaluar no solo las contribuciones a la incertidumbre asociadas con la medición o señal(es) convertida(s) de la muestra y/o calibrante(s) a alguna magnitud de cantidad de sustancia, por ejemplo la fracción de cantidad de sustancia (fracción mol), sino también se debe considerar la contribución de los procesos de muestreo y calibración, pues dependiendo de la confiabilidad de estos es la confiabilidad de la estimación del LOD. Vale la pena reconocer en este punto que un análisis estadístico riguroso en la determinación del LOD no es necesario ni

recomendado [8]. De lo anterior se sabe a priori que el método más robusto será el de  $LOD_{REG}$ .

Se requiere que un método de cálculo LOD involucre a la sustancia medible y a la matriz en un nivel lo más cercano posible al del LOD. También se requiere probar el LOD involucrando una curva de calibración y en la medida de lo posible buscar la trazabilidad o buenas prácticas metroológicas y el control de calidad de la dilución de MRC o fortificación del blanco. Sin embargo, el fin de este trabajo no llega a este último punto sino al momento sólo de contar con los métodos analíticos para estimar los LOD y poder analizar las impurezas críticas. La relación de cantidad de muestra y muestreo adecuado y hermeticidad del sistema de medición son también elementos clave de un cálculo de LOD robusto.

## 2.3 Metodología usada para medir el límite de detección

Se aplicará, a manera de ejemplo, los métodos de cálculo de la sección 2.1 a mediciones de CO e H<sub>2</sub> de un método cromatográfico con detector de ionización descarga de Helio pulsada (CG-PDHID) en una columna microempacada con carbón. la descripción y detalles del mismo ha sido reportada en otro trabajo [9], para ello se consideraron los elementos clave ya descritos en 2.2. Para análisis de impurezas en gases el gas cero se fortifica añadiendo el compuesto puro o por dilución del MRC con gas cero (balance).

Al aplicar la metodología propuesta para el LOD y LOQ por la guía Eurachem se puede considerar que las 10 veces son excesivas réplicas, de hecho estadísticamente no lo son, sin embargo la guía no considera limitaciones de recursos, pues existen métodos de análisis largos que requieren inyectores automáticos. La misma limitante aplica al evaluar el LOQ pues se evalúa a diferentes concentraciones, y para cuantificar en el régimen de concentración se requiere de una curva de calibración en condiciones repetibles. En este caso se necesita de secuencias de medición de más de un día para lograrlo. Ello obliga a tener un buen control de las condiciones ambientales del laboratorio para garantizar que la cantidad de volumen de muestra que entra no se vea afectada por las variaciones de éstas. Por los motivos anteriores este trabajo se enfocó a determinar el LOD bajo condiciones de repetibilidad pero sólo considerando 4 réplicas de cada punto de la curva, lo cual es compatible con el trabajo reportado en [5]. Se deja como continuidad de este

trabajo la implementación de la estimación de un LOD todavía más robusto y bajo condiciones de precisión intermedia.

### 3. RESULTADOS

Se ejemplifica en la sección 3.1 la calidad de las mediciones y el cumplimiento de los criterios de la ISO-6143 [10] para GLSR. En la sección 3.2 se muestran los resultados de los cálculos de LOD usando los datos medidos de forma similar y calidad equivalente al ejemplo de CO de la sección 3.1 para H<sub>2</sub>.

#### 3.1. Mediciones para el cálculo de LOD.

A manera de ejemplo, en la figura 1 se muestra una curva de calibración mediante GLSR para CO en He de área versus x<sub>j</sub>, usando el software Xlgenline [11]. Los valores de las referencias y el intervalo examinado se pueden apreciar en la curva al identificar los puntos color rosa (son los más alejados de la línea recta). En la figura se muestra la apreciable incertidumbre de la x<sub>j</sub> y la buena adecuación del modelo lineal al pasar la recta del modelo para cada punto dentro de los paralelogramos imaginarios al unir las barras de incertidumbre representados por la barras de error del gráfico.

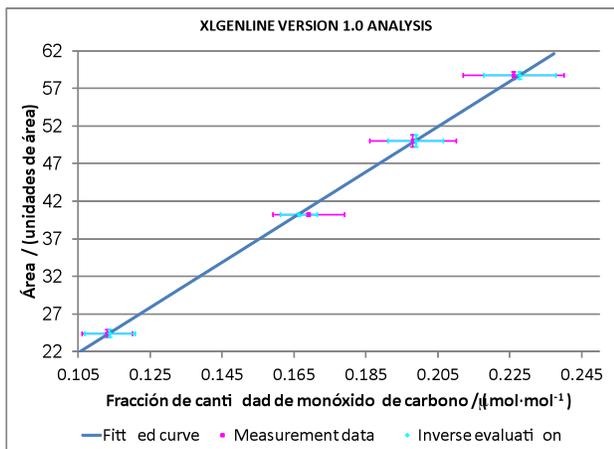


Fig. 1. Curva de calibración lineal mediante GLSR para CO en He usando genline.

#### 3.2. Estimación de LOD por métodos relevantes

En la tabla 2 se presentan los resultados de la estimación de LOD por los diferentes métodos de cálculo mostrados en la sección 2, son para el

método de análisis cromatográfico CG-PDHID. En la misma tabla también se muestra la fracción de cantidad de H<sub>2</sub> y CO mínima medida.

La especificación del proveedor para el N<sub>2</sub> 6.0 es para CO < 0.1 μmol·mol<sup>-1</sup>, para el caso de H<sub>2</sub> no tiene especificación, presumiblemente al ser aún mucho más baja. Es de resaltar que con el sólo cambio de método de cálculo se pasa de capacidad a incapacidad del método para probar la especificación de CO con el LOD medido en balance He, en específico se incumpliría si se usaran los métodos de POU y el tradicional de Eurachem. Por lo anterior es relevante discutir en la siguiente sección sobre la idoneidad de los métodos, su confianza y robustez.

Tabla 2. Resultados de cálculo de LOD acorde a los métodos descritos en la tabla 1, sección 2.

Tipo de límite	Método de cálculo	H <sub>2</sub> en He/	CO en He /
		μmol·mol <sup>-1</sup>	μmol·mol <sup>-1</sup>
Valor mínimo curva calibración		<b>0.072</b>	<b>0.113</b>
LOD (k=3)	S/N máx	0.018	0.010
LOD	IUPAC	0.003	0.017
LOD	POU	0.077	0.126
LOD	REG	<b>0.061</b>	<b>0.020</b>
LOD (k=3)	Eurachem	0.058	0.195
LOQ (k=10)	Eurachem	0.103	0.342

El hecho que las determinaciones de LOD se hayan realizado en balance He para CO e H<sub>2</sub> daría capacidad de detectar la especificación con ese método en balance He, pero no necesariamente en balance N<sub>2</sub>, por ello es relevante probar el efecto de matriz, i. e. adicionar suficiente CO al N<sub>2</sub> 6.0 hasta obtener una señal medible y corroborar su valor, si bien es de resaltar que el mismo método no ha dado señal medible en N<sub>2</sub> 6.0 para el CO, ni para el H<sub>2</sub>, de ahí la relevancia de contar con el LOD, pues es de recordar que un LOD de cero, sean cuales fueran las unidades, no existe ni se puede reportar de esa forma.

### 4. DISCUSIÓN

En la tabla 2 se observan valores sombreados que significan que hay duda en su credibilidad real de poder ser detectados, y otros son demasiado altos por el hecho de ser mayores al menor valor de la curva de calibración (dato también mostrado en la tabla) el cual ya es detectado y por lo tanto factible.

En valor de  $LOD_{REG}$  es el más creíble basado en que es el que considera la mayor cantidad de fuentes de variabilidad del método, pero como complemento a este trabajo falta probar que se llega a medir a ese nivel de forma confiable con muestras fortificadas, lo cual en el caso de los gases se logra la fortificación generalmente mediante dilución de un MRC más concentrado.

En los puntos de mejora del trabajo es necesario corroborar de forma experimental, es decir generando un valor de  $x_j$  al nivel del  $LOD_{REG}$  obtenido, así como repetir el experimento por varios días. Ello daría la robustez requerida. No se varió la cantidad de flujo de muestra, ni aumentar el volumen de la misma, o la tasa de muestreo en el software del GC para facilitar la integración automática y buscar un LOD menor. Se pueden probar otros métodos de cálculo de LOD así como aumentar el número de réplicas y evaluar el efecto de matriz.

## 5. CONCLUSIONES

Se propone la necesidad de innovar por parte de las compañías gaseras con productos de MRC y mezclas de gases de calibración con composición completa. De ello nace la necesidad de contar con estimaciones robustas de LOD. Se presentó y probó un método de cálculo robusto para estimar el LOD que arroja resultados de LOD apreciables como picos cromatográficos a la vista del analista. Se describieron un grupo de elementos clave para estimar tal tipo de LOD tras una revisión no exhaustiva de métodos de cálculo. A pesar que la búsqueda de métodos de cálculo de LOD no ha sido exhaustiva si se logró enfatizar sobre la variedad de valores que se obtienen variando el método de cálculo, y como se infiere que el método más robusto es el que considera las fuentes de variabilidad.

## AGRADECIMIENTOS

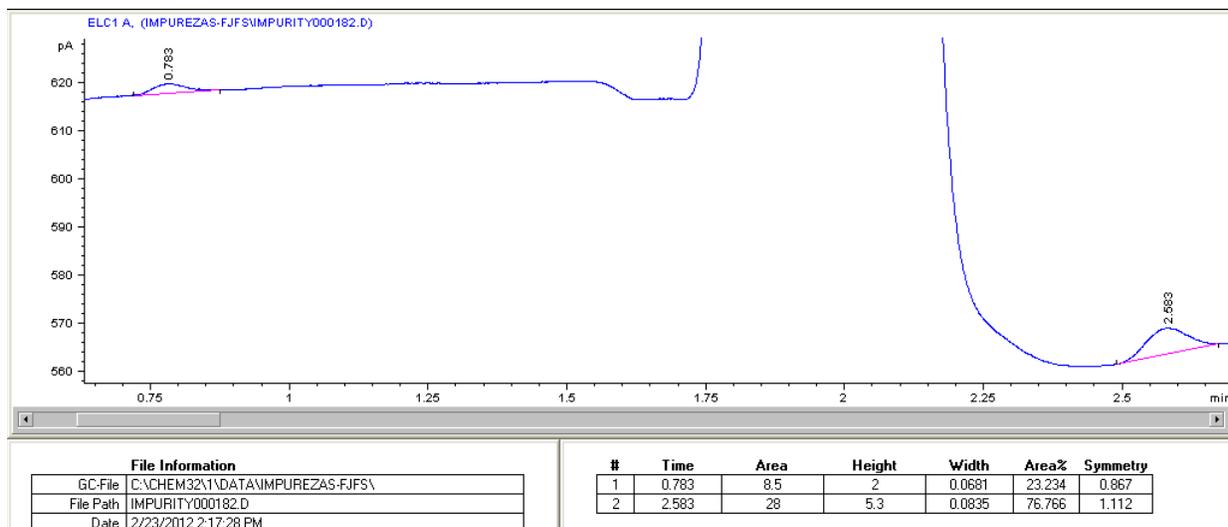
Se agradece al CENAM por el apoyo del programa SIDEPRO al I. Q. Francisco J. Fuerte S., así como al grupo de metrología de gases del CENAM por

compartir su experiencia en el manejo de la instrumentación requerida para realizar este trabajo.

La visión y opiniones técnicas expresadas en este trabajo no necesariamente establecen o reflejan aquellas del CENAM, sino las de sus autores.

## REFERENCIAS

- [1] BIPM, "The BIPM key comparison data base", <http://kcdb.bipm.org/default.asp>, 2012-06-28.
- [2] Deutsche Akkreditierungsstelle, "Listings of accredited bodies", <http://www.dakks.de/en/content/listings-accredited-bodies>, 2012-06-28.
- [3] Konieczka P. et al, "Gaseous standard mixtures – the challenge of obtaining small amounts of measurands", Trends in Analytical Chemistry, vol. 23, no. 6, pag. 450-458, 2004.
- [4] Thompson M., et al, IUPAC technical report "Harmonized guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis", Pure and Applied Chemistry, vol. 74, no. 5, pag. 835-855, 2002.
- [5] Hogan J., Specialty Gas analysis, Wiley, Cap. 8, pag. 163-196, 1997.
- [6] De Bievre P., et al, "the fitness for purpose of analytical methods", LGC EURACHEM guide, 1<sup>st</sup> edition, 1998.
- [7] Currie L. A., et al, "Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities", IUPAC recommendations, Pure & Appl. Chem., vol. 67, no. 10, pag. 1699-1723, 1995.
- [8] Diewer D. L., Parris R., et al, "An approach to the metrologically sound traceable assessment of the chemical purity of organic reference materials", NIST SP-1012, 2004.
- [9] Fuerte F. J. S., Memoria residencia profesional: "Desarrollo y caracterización de métodos de análisis de impurezas", IT-Ver, Jun 2012.
- [10] ISO, "ISO-6143: gas analysis - comparison methods for determining and checking the composition of calibration gas mixtures", 2<sup>nd</sup> ed., pag. 9, 2001.
- [11] Smith I. L. et al, "XLGENLINE", NPL, Ver. 1.0, <http://ptf.com/download/xlgenline/6747173/>, 2012-06-28.



**Fig. 2.** Ejemplo de un cromatograma al nivel menor de dilución integrable de forma automática para 72 nmol/mol de H<sub>2</sub> (0.785 min) y 113 nmol/mol de CO (2.584 min) en balance nitrógeno por CG-PDHID en una columna microempacada de carbón (activado), relación señal a ruido es de 12 para H<sub>2</sub> y de 33 para CO considerando un ruido máximo de 0.16 pA en la señal del PDHID.

# MÉTODO PARA ESTIMAR LA CORRECCIÓN EN TEMPERATURA DEBIDA A LA EMISIVIDAD ESPECTRAL DE UN CALIBRADOR PLANO CALIBRADO RADIOMÉTRICAMENTE

Daniel Cárdenas García, Edgar Méndez Lango  
Centro Nacional de Metrología  
km 4.5 Carretera a Los Cués, 76246, Querétaro, México  
Tel. (442) 211 05 00 ext.3468 Fax. (442) 215 39 04  
[dcardena@cenam.mx](mailto:dcardena@cenam.mx)

**Resumen:** Una opción para calibrar pirómetros son los calibradores planos (CP). Generalmente, los CP se utilizan como cuerpos grises con un cierto valor de emisividad nominal, sin embargo la emisividad de los CP es función de la longitud de onda. Una forma de calibrar los CP utiliza como referencia un termómetro de radiación calibrado (TR); en este caso se dice que la calibración es “radiométrica”. Si un CP se utiliza para calibrar pirómetros (P) que trabajan en el mismo intervalo de longitudes de onda que el TR que se utilizó para calibrar el CP, entonces no se requiere conocer la emisividad espectral del CP para su calibración. En caso contrario sí, y se puede cuestionar si es necesario hacer una corrección en temperatura debida a la emisividad espectral del CP cuando los intervalos de longitudes de onda de trabajo del TR y los P son casi iguales. Se presenta un método para estimar dicha corrección.

## 1. INTRODUCCIÓN

Las aplicaciones de pirómetros (P) para medir temperaturas por debajo del punto fijo de la plata van en aumento [1]. De acuerdo con la EIT-90 [2], para temperaturas por debajo de 961.78 °C, el instrumento de interpolación es el termómetro de resistencia de platino (TRP), pero existen aplicaciones en las que es más conveniente utilizar los P como técnica de aproximación [3].

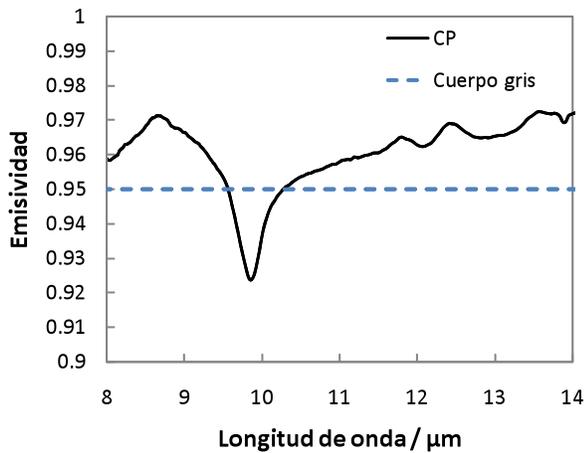
Algunos P permiten la compensación en emisividad mientras que otros manejan una emisividad fija (generalmente igual a 0.95 porque se considera que la mayor parte de los materiales de interés tienen dicha emisividad). Muchos P tienen un campo visual amplio (por ejemplo, 50 mm a 500 mm de distancia), y en nuestra opinión, su intervalo de longitudes de onda de trabajo más común es de 8 a 14  $\mu\text{m}$ , aunque existen otros P que trabajan en diferentes intervalos de longitudes de onda [4].

Junto con el creciente número de P, crece la necesidad de calibrarlos. Se ha trabajado mucho para desarrollar fuentes de radiación que sirvan como calibradores y que puedan utilizarse en ambientes de taller, e incluso en ambientes industriales. Entre las posibles opciones se encuentran superficies radiantes, con alta emisividad y temperatura controlada, que se utilizan

como instrumentos calibración, y que denominamos calibradores planos (CP).

Los CP son populares debido a que son fáciles de operar, transportar y mantener. Los CP se comercializan con emisividades nominales, típicamente 0.95, en un intervalo de longitudes de onda dado [1] como si fueran cuerpos grises, sin embargo, las mediciones experimentales muestran que esto no es así: su emisividad espectral no es una función constante de la longitud de onda. En la figura 1, se muestra la emisividad espectral de un CP real y la de un cuerpo gris con emisividad igual a 0.95.

Para cumplir su objetivo de ser instrumentos de calibración, los CP requieren calibrarse, y existen diferentes maneras de hacerlo. Por ejemplo, se puede medir la temperatura del cuerpo del CP con un termómetro de contacto patrón y relacionar el valor de temperatura obtenido con la temperatura de radiancia de la superficie del CP por medio de un modelo físico que incluya diferentes propiedades termofísicas del CP, particularmente su emisividad espectral.



**Fig. 1** Emisividad espectral de un CP y un cuerpo gris (0.95) en el intervalo de longitudes de onda de 8 a 14 μm.

Otra forma de calibrar un CP, en la que se le asigna una emisividad nominal, se basa en utilizar un termómetro de radiación calibrado (TR) como termómetro de referencia. Si el TR y los P que se calibrarán con el CP tienen el mismo intervalo de longitudes de onda de trabajo, entonces la calibración es directa porque no es necesario conocer la emisividad espectral del CP.

Por otra parte, si los intervalos de trabajo son diferentes, es decir, el TR trabaja en el intervalo  $[\lambda_1, \lambda_2]$  y los P que se calibrarán trabajan en el intervalo  $[\lambda_3, \lambda_4]$  con  $[\lambda_1, \lambda_2] \neq [\lambda_3, \lambda_4]$ , entonces se puede cuestionar si es necesario conocer la emisividad del CP en dichos intervalos para realizar las correcciones que permitan utilizar el CP para calibrar los P.

En el CENAM, se ha desarrollado un arreglo experimental, basado en la técnica de medición de la emisividad espectral con un espectrómetro FTIR [6]. En esta técnica se obtienen señales espectrales proporcionales a las radiancias espectrales de fuentes radiantes. No todos los laboratorios de calibración cuentan con dicha capacidad de medición, por lo que se presenta una estimación del error que se introduce cuando el intervalo de longitudes de onda de trabajo del TR utilizado para calibrar el CP no coincide con el intervalo de los P que se calibrarán con el CP.

En las siguientes secciones, se describen con cierto detalle el modelo físico y un procedimiento de calibración de un CP. En dicho procedimiento se

utiliza un TR que trabaja en el intervalo de longitudes de onda  $[\lambda_1, \lambda_2]$ , con el objetivo de que el CP sea calibrado como una fuente de radiación con una emisividad nominal fija  $\epsilon_N$  en el intervalo de longitudes de onda de trabajo  $[\lambda_3, \lambda_4]$ . Después se presentan algunos ejemplos para estimar el error introducido cuando  $[\lambda_1, \lambda_2] \neq [\lambda_3, \lambda_4]$ .

**2. MODELO FÍSICO**

Sea una superficie radiante (SR) con emisividad espectral  $\epsilon$  (independiente de la temperatura, pero dependiente de la longitud de onda), a la temperatura  $T_{SR}$ , y en un medio ambiente a temperatura  $T_{AM}$ . La energía de radiación que recibe un TR, que trabaja en el intervalo  $[\lambda_1, \lambda_2]$ , enfocado en SR, consiste de dos partes: la energía emitida por SR más la energía que proviene del medio ambiente y que llega al TR después de reflejarse en SR. La energía radiante total que proviene de SR se relaciona con su temperatura de radiación  $T_{RAD}$  por medio de la siguiente ecuación,

$$\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} L_{\lambda,B}(\lambda, T_{RAD}) d\lambda = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \epsilon(\lambda) L_{\lambda,B}(\lambda, T_{SR}) d\lambda + \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} [1 - \epsilon(\lambda)] L_{\lambda,B}(\lambda, T_{AM}) d\lambda \tag{1}$$

Donde  $L_{\lambda,B}(\lambda, T)$  es la función de Planck: la radiancia espectral de un cuerpo negro a temperatura  $T$ . Con la ec. 1, se puede calcular  $T_{RAD}$  si se conocen los valores de  $\epsilon$ ,  $T_{AM}$  y  $T_{SR}$ , o se puede calcular  $T_{SR}$  si se conocen  $\epsilon$ ,  $T_{AM}$  y  $T_{RAD}$ .

**3. CALIBRACIÓN DE UN CP**

Con la ec. 1, un procedimiento para calibrar un CP con un TR que trabaja en el intervalo  $[\lambda_1, \lambda_2]$  es el siguiente:

- a. Se obtiene información del cliente sobre los puntos de calibración  $T_{PC}$  y la emisividad nominal  $\epsilon_N$  deseada en el intervalo de longitudes de onda  $[\lambda_3, \lambda_4]$ .
- b. Se mide la emisividad espectral  $\epsilon_{CP}$  del CP en los intervalos  $[\lambda_1, \lambda_2]$  y  $[\lambda_3, \lambda_4]$ .
- c. Se ajusta el control del CP a un punto de calibración  $T_{PC}$ , se espera a que alcance la

estabilidad en temperatura, y se enfoca el CP con el TR.

- d. Se registran el valor  $T_{TR}$  y el valor de la temperatura ambiente  $T_{AM}$ .
- e. Se corrige el valor  $T_{TR}$  al valor  $T_{REF}$  de un TR equivalente que trabajaría en el intervalo  $[\lambda_3, \lambda_4]$ , con el siguiente procedimiento:
  - i. Se obtiene el valor de temperatura  $T_{CP}$  del CP por medio de la ec. 2,

$$\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} L_{\lambda,B}(\lambda, T_{TR}) d\lambda = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \varepsilon_{CP}(\lambda) L_{\lambda,B}(\lambda, T_{CP}) d\lambda + \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} [1 - \varepsilon_{CP}(\lambda)] L_{\lambda,B}(\lambda, T_{AM}) d\lambda \quad (2)$$

- ii. Con el resultado de  $T_{CP}$  de la ec. 2, se obtiene  $T_{REF}$  por medio de la ec. 3,

$$\varepsilon_N \int_{\lambda_3}^{\lambda_4} L_{\lambda,B}(\lambda, T_{REF}) d\lambda + (1 - \varepsilon_N) \int_{\lambda_3}^{\lambda_4} L_{\lambda,B}(\lambda, T_{AM}) d\lambda = \int_{\lambda_3}^{\lambda_4} \varepsilon_{CP}(\lambda) L_{\lambda,B}(\lambda, T_{CP}) d\lambda + \int_{\lambda_3}^{\lambda_4} [1 - \varepsilon_{CP}(\lambda)] L_{\lambda,B}(\lambda, T_{AM}) d\lambda. \quad (3)$$

- f. Finalmente, se evalúa  $(T_{PC} - T_{REF})$  y se estima la incertidumbre.

NB. El conjunto de ec. 2 y 3 se simplifica a la ec. 4 cuando  $[\lambda_1, \lambda_2] = [\lambda_3, \lambda_4]$ .

$$\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} L_{\lambda,B}(\lambda, T_{REF}) d\lambda = \frac{1}{\varepsilon_N} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} L_{\lambda,B}(\lambda, T_{TR}) d\lambda + \left(1 - \frac{1}{\varepsilon_N}\right) \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} L_{\lambda,B}(\lambda, T_{AM}) d\lambda. \quad (4)$$

De la ec. 4, se concluye que no es necesario conocer la emisividad espectral  $\varepsilon_{CP}$  del CP cuando  $[\lambda_1, \lambda_2] = [\lambda_3, \lambda_4]$ .

Una estimación del error debido a que las responsabilidades del TR y los P no coinciden se puede obtener de la diferencia entre el valor de  $T_{REF}$  obtenido con las ec. 2 & 3, y el obtenido con la ec. 4.

#### 4. EJEMPLOS

La diferencia  $T_{REF}$  (ec. 2 & 3) -  $T_{REF}$  (ec. 4) depende de cómo varía la emisividad espectral de una SR como función de la longitud de onda, y podemos obtener una idea de su magnitud con algunos ejemplos.

##### 4.1. Ejemplo 1

Se considera:

- a. Un TR con ajuste de emisividad igual a uno, y que trabaja en el intervalo (8  $\mu\text{m}$ , 13  $\mu\text{m}$ ).
- b. Un CP que es un cuerpo gris con emisividad espectral  $\varepsilon_G$ , pero que desea utilizarse como si fuera un cuerpo gris con emisividad nominal  $\varepsilon_N$  en el intervalo (8  $\mu\text{m}$ , 14  $\mu\text{m}$ ).

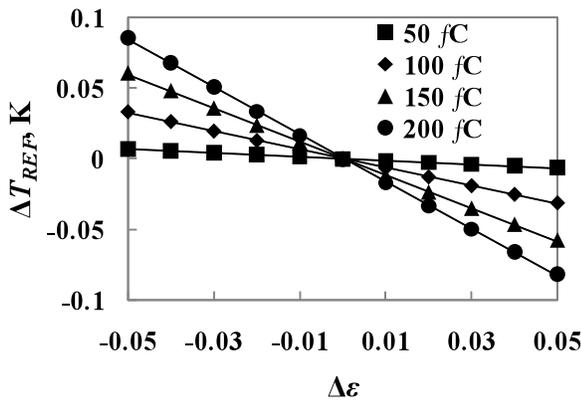
Entonces, de las ec. 2 & 3, se obtiene

$$\int_8^{13} L_{\lambda,B}(\lambda, T_{CP}) d\lambda = \frac{1}{\varepsilon_G} \int_8^{13} L_{\lambda,B}(\lambda, T_{TR}) d\lambda + \left(1 - \frac{1}{\varepsilon_G}\right) \int_8^{13} L_{\lambda,B}(\lambda, T_{AM}) d\lambda. \quad (5)$$

$$\varepsilon_N \int_8^{14} L_{\lambda,B}(\lambda, T_{REF}) d\lambda + (1 - \varepsilon_N) \int_8^{14} L_{\lambda,B}(\lambda, T_{AM}) d\lambda = \varepsilon_G \int_8^{14} L_{\lambda,B}(\lambda, T_{CP}) d\lambda + (1 - \varepsilon_G) \int_8^{14} L_{\lambda,B}(\lambda, T_{AM}) d\lambda. \quad (6)$$

El error debido a que los intervalos de trabajo no coinciden se estima comparando los resultados obtenidos para  $T_{REF}$  con las ec.5 & 6, contra el obtenido con la ec. 4, para  $\varepsilon_G = 0.95$  y  $\varepsilon_G$  en el intervalo de 0.90 a 1.

La siguiente gráfica muestra la diferencia  $T_{REF}$  (ec. 5 & 6) -  $T_{REF}$  (ec. 4), para varias temperaturas  $T_{RT}$ : 50 °C, 100 °C, 150 °C y 200 °C, como función de  $\Delta\varepsilon = 0.95 - \varepsilon_G$ .



**Fig. 2**  $\Delta T_{REF} = T_{REF}$ (ec. 5 & 6) -  $T_{REF}$ (ec. 4) como función de  $\Delta\varepsilon = 0.95 - \varepsilon_G$  para  $T_{RT}$  igual a 50 °C, 100 °C, 150 °C and 200 °C.

En la gráfica, los puntos representan los valores calculados con las ecuaciones (5) y (6), mientras que las líneas representan aproximaciones lineales a dichos valores.

De la figura 2 podemos concluir que si las emisividades promedio de un CP en los intervalos  $[\lambda_1, \lambda_2]$  y  $[\lambda_3, \lambda_4]$  son iguales, y no difieren de 0.95 en más de 0.02, el valor absoluto de  $\Delta T_{REF}$  será menor que 0.05 K para temperaturas entre 50 °C y 200 °C.

En el siguiente ejemplo, se trata el caso de emisividades diferentes en los intervalos  $[\lambda_1, \lambda_2]$  y  $[\lambda_3, \lambda_4]$ .

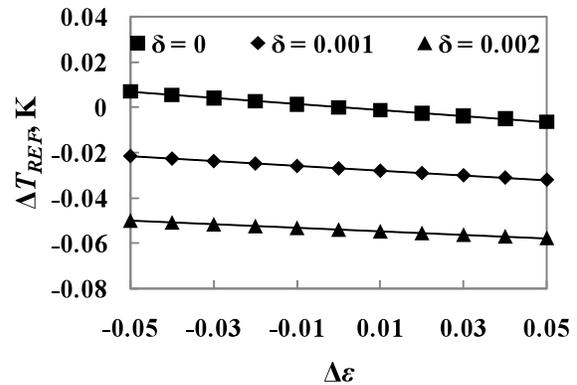
**4.2. Ejemplo 2**

Si el CP no es cuerpo gris, pero tiene emisividades constantes  $\varepsilon_{12} \neq \varepsilon_{34}$  en los intervalos  $[\lambda_1, \lambda_2]$  y  $[\lambda_3, \lambda_4]$  respectivamente, entonces de las ec. 2 & 3, se obtiene,

$$\int_8^{13} L_{\lambda,B}(\lambda, T_{TR}) d\lambda = \varepsilon_{12} \int_8^{13} L_{\lambda,B}(\lambda, T_{CP}) d\lambda + (1 - \varepsilon_{12}) \int_8^{13} L_{\lambda,B}(\lambda, T_{AM}) d\lambda \tag{7}$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_N \int_8^{14} L_{\lambda,B}(\lambda, T_{REF}) d\lambda + (1 - \varepsilon_N) \int_8^{14} L_{\lambda,B}(\lambda, T_{AM}) d\lambda \\ = \varepsilon_{34} \int_8^{14} L_{\lambda,B}(\lambda, T_{CP}) d\lambda + (1 - \varepsilon_{34}) \int_8^{14} L_{\lambda,B}(\lambda, T_{AM}) d\lambda \end{aligned} \tag{8}$$

La siguiente figura muestra la diferencia  $\Delta T_{REF} = T_{REF}$ (ec. 7 & 8) -  $T_{REF}$ (ec. 4) calculada como función de  $\Delta\varepsilon = \varepsilon_N - \varepsilon_{12}$  y  $\delta = \varepsilon_{34} - \varepsilon_{12}$  para  $T_{RT} = 50$  °C.

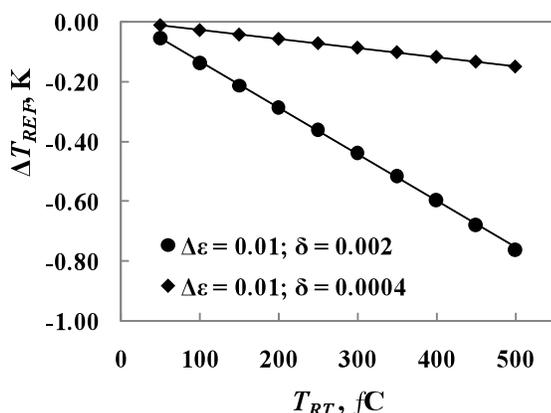


**Fig. 3**  $\Delta T_{REF} = T_{REF}$ (ec. 7 & 8) -  $T_{REF}$ (ec. 4) como función de  $\Delta\varepsilon = \varepsilon_N - \varepsilon_{12}$  y  $\delta = \varepsilon_{34} - \varepsilon_{12}$  para  $T_{TR}$  igual a 50 °C.

Se puede ver que la magnitud de  $\Delta T_{REF}$  aumenta cuando  $\delta$  aumenta para un valor fijo de  $\Delta\varepsilon$ .

Para algunos CP comerciales, encontramos que  $\Delta\varepsilon \approx 0.01$  y  $\delta \approx 0.002$  para una diferencia de 1  $\mu\text{m}$  en los intervalos de longitud de onda de trabajo del TR y los P [5]. En ese caso,  $\Delta T_{REF} \approx -0.06$  K para  $T_{TR}$  igual a 50 °C.

Aún en el supuesto caso de que el TR y los P trabajen en el mismo intervalo de longitudes de onda, puede tenerse una corrección debido a las características de sus filtros infrarrojos. La diferencia de los intervalos de trabajo puede ser de alrededor de  $0.06 \mu\text{m}$  [7], y esto es equivalente a  $\delta = 0.0004$ . La siguiente figura muestra el valor estimado de  $\Delta T_{REF}$  como función de la temperatura  $T_{TR}$  para con  $\Delta\varepsilon \approx 0.01$  y  $\delta = 0.0004$ .



**Fig. 4**  $\Delta T_{REF} = T_{REF}(\text{eq. 7 \& 8}) - T_{REF}(\text{eq. 4})$  como función de  $T_{TR}$  y  $\delta = \varepsilon_{34} - \varepsilon_{12}$  para  $\Delta\varepsilon = \varepsilon_N - \varepsilon_{12} = 0.01$ .

### 5. CONCLUSIONES

Los CP se utilizan como cuerpos grises con un valor nominal de emisividad dado. Cuando un CP se usa para calibrar P que trabajan en el mismo intervalo de longitudes de onda que el TR que se usó para calibrar el CP, entonces no es necesario conocer la emisividad espectral del CP para realizar la calibración radiométrica. Por otra parte, es necesaria una corrección cuando las longitudes de onda de trabajo del TR y los P no coinciden, y entonces sí se requiere conocer la emisividad espectral del CP. Para este caso, se presentó un método sencillo de estimar dicha corrección y un ejemplo para el caso en que las longitudes de onda de trabajo del TR y los P no coinciden pero son casi iguales.

### REFERENCIAS

[1] Fluke Corp., Hart Scientific Div., 4180 & 4181 Precision Infrared Calibrator Users Guide (2007).

[2] Preston-Thomas, H., Metrologia 27, 3-10 (1990).

[3] Sakuma, F., Hattori, S., in Temperature: Its Measurement and Control in Science and Industry, Vol. 5, ed. by J.F. Schooley, New York: American Institute of Physics, 1982, pp 421-427..

[4] Technical specifications of IR thermometers: IR-740CEXL2 from 3M, AZ8866 from ACEZ, CT-30 from COS, IR-0510 from Minolta, CI & MINITEMP IRT from Raytek, etc.

[5] Cárdenas-García, D., (Internal report), 2011, CENAM.

[6] Clausen, S., "Measurement of Spectral Emissivity by a FTIR Spectrometer" in Tempmeko 2001 Proceedings: 8th International Symposium on Temperature and Thermal Measurements in Industry and Science, Vol. 1, edited by B. Fellmuth, J. Seidel, G. Scholz, PTB & VDI/VDE-GMA, Berlin, 2002, pp. 259-265.

[7] Perkin Elmer Optoelectronics, G9 infrared filter for pyrometry, Technical Data Optical Filters (2000).

## MATHEMATICAL CONSIDERATIONS BEHIND THE SWEEP SIZE-OF-SOURCE EFFECT METHOD

Frank Liebmann  
Fluke Calibration  
799 E Utah Valley Dr.  
American Fork, Utah 84003 USA  
+1 801-763-1700, frank.liebmann@flukecal.com

**Abstract:** Size-of-source effect may be quantified in a number of different ways. These quantifications provide needed information for both the user of the radiation thermometer and for its calibration. For determination of size-of-source effect, there are a limited number of test methods furnished by published standards available today. The test methods available may be cumbersome. This paper discusses the mathematics behind an alternative method using a circular aperture and displacement from the center called the sweep method. It discusses this mathematical process in a step by step fashion.

### 1. INTRODUCTION

Knowledge of size-of-source effect (SSE) and field-of-view are essential knowledge for radiation thermometry use and calibration. However, testing for these two factors can be rather time consuming and cumbersome. Alternative methods have been suggested to test for size of source effect [1, 2, 3, 4, 5]. One such suggested method is the sweep method [6]. The sweep method is useful but has mathematical challenges that should be understood.

### 2. DESCRIPTION OF THE SWEEP METHOD

The traditional target size test method for determining SSE will be called the variable aperture method here [7, 8].

The sweep method is designed to test the same aspects of radiation thermometer performance that the variable aperture method achieves [6]. Instead of testing SSE by varying aperture size, SSE is tested by successive steps of displacing the radiation thermometer from center and observing the radiance. This is done by considering the field-of-view of the radiation thermometer as a finite number of shells. As the radiation thermometer is moved from center, certain shells are blocked and others are more exposed. An analysis of the sweep data and consideration of the exposure of each shell means that SSE can theoretically be determined from the sweep data.

To obtain SSE data from collected sweep data, a mathematical conversion from sweep data to SSE data is difficult. This is due to the sweep data being roughly a convolution of SSE data [6].

Due to this conversion being similar to a convolution, the following process is observed to obtain SSE data from sweep data. First, a guess of the radiation thermometer SSE is made. Then, the SSE data is converted to sweep data using the mathematical process described in the following sections. This calculated data is compared to the collected sweep data. Based on the differences, corrections to the SSE data are made. This is done in an iterative process until it converges to a solution.

### 3. WEIBULL DISTRIBUTION

It has been found that the Weibull cumulative distribution function (CDF) is a reasonable approximation for SSE [9, 10]. This is generally the case when  $0.9 < SSE < 1.0$  and of more interest when  $0.99 < SSE < 1.00$ .

Two such cases are shown in Figure 1. The two cases shown in Figure 1 come from measured data using a variable aperture. In Figure 1, the measured data is represented by the points, and the Weibull fit is represented by the continuous curve. Figure 1a represents a radiation thermometer with a tightly focused field of view. Figure 1b represents a radiation thermometer with a more open field-of-view.

The idea behind using the Weibull CDF function goes back to the concept of combining an SSE pattern with perfect optics and the effects of optical scatter. The perfect optics forms a parabolic type shape and the scatter forms a curve similar to that of an exponential decay curve.

An example of such a fit is shown in Figure 2. A theoretical curve is constructed using a parabola in

the region where  $SSE < 0.9$  and an exponential decay curve in the region where  $SSE > 0.9$ . The theoretical data is represented by crosses (+). The fit using a Weibull CDF curve is represented by the curve.

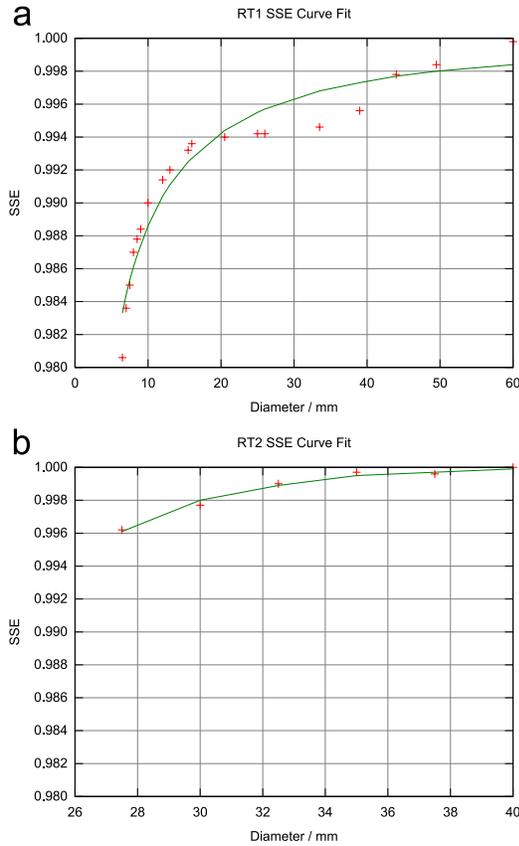


Fig. 1. Weibull PDF fitted to measured SSE data.

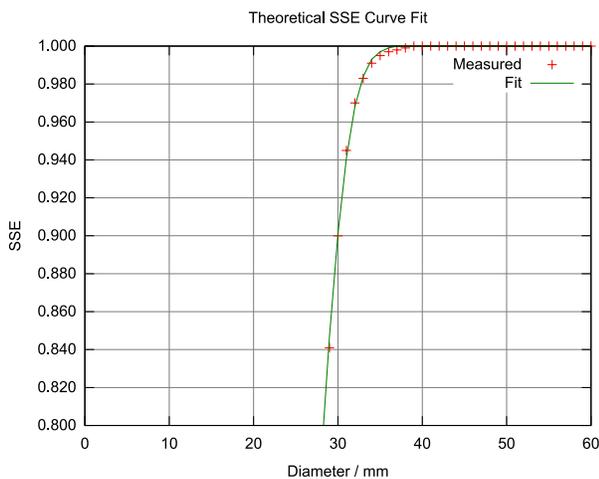


Fig. 2. Weibull fit accounting for ideal and non-ideal optical effects.

The use of the Weibull CDF to fit size-of-source effect data is shown in Equation (1). The Weibull probability distribution function (PDF) is used to model radiance per area and becomes a power distribution function for SSE data. This is shown in Equation (2).

$$SSE(D) = 1 - \exp\left[-\left(\frac{D}{D_0}\right)^k\right] \tag{1}$$

Where:

- SSE(D) – size-of-source effect at diameter D
- D – diameter of radiation thermometer field-of-view
- $D_0$  – Weibull fitting parameter
- k – Weibull fitting parameter

$$PDF(D) = \frac{k}{D_0} \left(\frac{D}{D_0}\right)^{k-1} \exp\left[-\left(\frac{D}{D_0}\right)^k\right] \tag{2}$$

The conversion from the SSE to sweep data takes advantage of this. The SSE is modeled using a Weibull CDF. This CDF is run through the model described in the previous sections. Adjustments are then made to the Weibull CDF parameters to improve the fit to the sweep data. This is done in a few iterative steps.

#### 4. SHELLS

The conversion of SSE data to sweep data involves breaking the SSE data into a finite number of ringed shaped shells [6]. This process is shown in Figure 3.

In Figure 3, each shell contains a portion of the radiance from the source and a portion of the radiance that comes from outside the source. In Figure 3, the radiance coming from the source is represented by the shaded area.

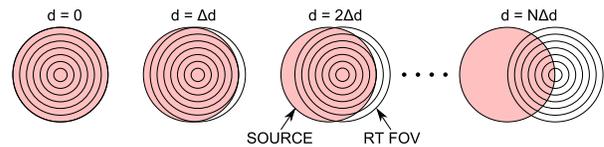


Fig. 3. Size-of-source effect shells and the sweep method.

Each shell has a finite width bounded by two radii; the difference between the radii defines the shell width. Each radius will have a separate amount of radiance per unit area. Using a solid of revolution

from integral calculus, the radiance for the shell can be calculated. This is represented by a CDF for the individual shell as is shown in Equation (3). Equation (4) shows the sum of all shells within a diameter (D).

$$CDF_{SHELL} = \frac{1}{3} \frac{2(h_2 r_2^2 - h_1 r_1^2) + (r_2 + r_1)(h_1 r_2 - h_2 r_1)}{r^2 - r^1} \quad (3)$$

- $r_1$  – inside radius of shell
- $r_2$  – outside radius of shell
- $h_1$  – inside PDF of shell, PDF( $r_1$ )
- $h_2$  – outside PDF of shell, PDF( $r_2$ )

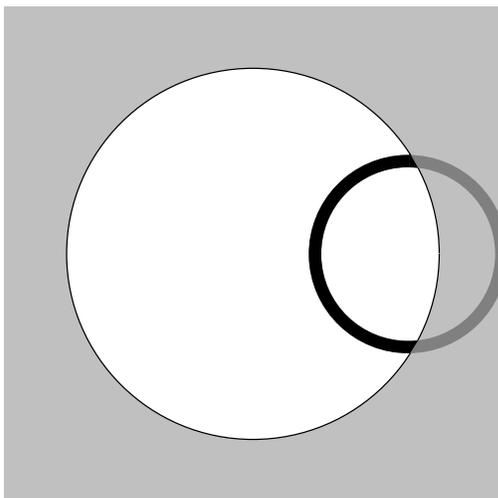
$$SSE(D) = \sum_{i=1}^N CDF_{SHELLi} \quad (4)$$

**5. DEALING WITH PARTIAL SHELLS**

The numerical method depends on the calculation of how much of the SSE is contained within each shell. This computation is simple if the entire shell is contained within the aperture. It is also simple if none of the shell is contained within the aperture. However, if part of the shell is contained within the aperture and part of it outside, a consideration based on trigonometry must take place.

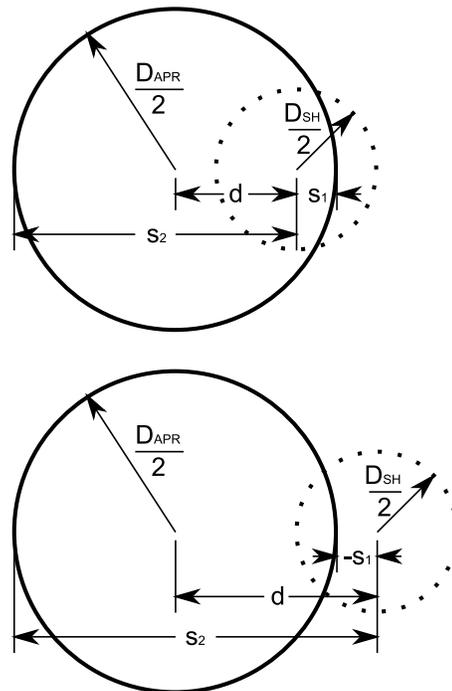
Partial shells are shown in Figure 3 as those where part of the shell is shaded and part is not.

Figure 4 shows a close up of a source represented by the white filled circle and a shell represented by the dark circle. The portion of the shell that is darkest is the portion of the shell containing radiance from the source.



**Fig. 4.** A partial shell.

Figure 5 gives a diagram of the necessary parameters to calculate the amount of each shell contained within the source. In this figure,  $D_{APR}$  represents the source diameter,  $D_{SH}$  represents the shell diameter, and  $d$  represents the displacement of the radiation thermometer from the source's center. The parameters  $s_1$  and  $s_2$  facilitate the calculation for testing a shell's partiality. There are two relationships that they represent;  $s_1 + s_2 = D_{APR}$  and  $d + s_1 = D_{APR}/2$ .



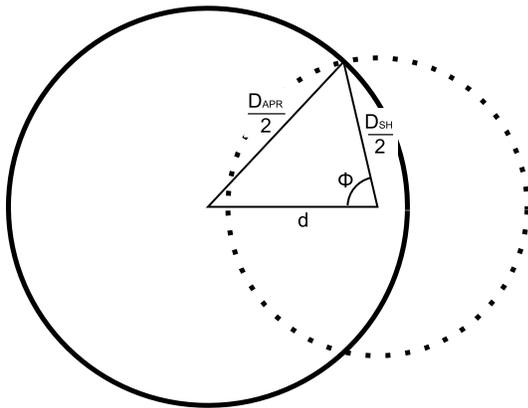
**Fig. 5.** Testing for partial shells.

A test must be done to determine if a shell is entirely inside the source (Type I), partially inside the source (Type II), or entirely outside of the source (Type III). A summary of this test is shown in Table 1. The fourth column of this table contains the logical test for each type. The parameters in the fourth column are those shown in Figure 5.

Type	Descip	Ratio of Shell	Test
I	Fully in	1	$D_{SH} / 2 < s_1$
II	Partial in	Eq. (5)	$D_{SH} / 2 \geq s_1$ AND $D_{SH} / 2 < s_2$
			OR $D_{SH} / 2 > \text{Abs}(s_1)$ AND $D_{SH} / 2 < s_2$
III	Fully out	0	All other cases

**Table 1.** Determination of type for shells.

To calculate the amount or ratio of a shell that is within a source, the law of cosines is implemented. To do this, the shell-aperture geometry is analyzed as is shown in Figure 6. In this figure, the source is represented by the area within the solid circle. The shell is represented by the dashed line. The center of the radiation thermometer field-of-view is represented by the vertex of the triangle containing the angle  $\Phi$ . To calculate the ratio, the angle  $\Phi$  is divided by the angle of a semi-circle,  $\pi$  radians. This calculation is shown in Equation (5).



**Fig. 6.** Geometry of partial shells.

$$rat = \frac{1}{\pi} \arccos \left[ \frac{\left( \frac{D_{SHELL}}{2} \right)^2 + d^2 - \left( \frac{D_{APR}}{2} \right)^2}{2 \left( \frac{D_{SHELL}}{2} \right) d} \right] \quad (5)$$

Once the ratio is calculated for a given radius of field-of-view, the radiance from the source for the shell can be calculated. This is shown in Equation (6).

$$PDF_{PART}(r) = rat \cdot PDF_{SHELL}(r) \quad (6)$$

The radiance PDF for both radii of the shell is used similar to Equation (3) to calculate the partial radiance of the shell as is shown in Equation (7).

$$CDF_{PARTi} = \frac{1}{3} \frac{2(h_2 r_2^2 - h_1 r_1^2) + (r_2 + r_1)(h_1 r_2 - h_2 r_1)}{r^2 - r^1} \quad (7)$$

The partial radiance for each shell is then summed to calculate the total radiance as shown in Equation (8).

$$SW(d) = \sum_{i=1}^{\infty} CDF_{PARTi} \quad (8)$$

Since there is some round off error, there is a procedure in place to minimize this error. It involves summing all of the shells in a model without an aperture and determining a correction factor based on how far the summation of SSE is from unity.

## 6. CONCLUSION

Using the SSE to sweep conversion as shown here is an alternate method to determine size-of-source effect for radiation thermometers. The mathematical process of this conversion has been outlined here. Some practical work has been done to verify this method, but more work needs to be done. The work shown here provides a good basis for others to do their own investigation.

## ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to thank many people who have influenced and supported this work. Among those are Peter Saunders of MSL in New Zealand and Eric van der Ham of NML in Australia who have contributed similar methods. Also, among those who helped out greatly is Tom Kolat of Fluke Calibration who has made many of the measurements to support the sweep method.

## REFERENCES

- [1] G. Machin, R. Sergienko, "A Comparative Study of Size of Source Effect (SSE) Determination Techniques", in Proceedings of Tempmeko 2001, 8th International Symposium on

- Temperature and Thermal Measurements in Industry and Science, VDE Verlag, Berlin, 2002, pp. 155–160.
- [2] F. Sakuma, L. Ma, Z. Yuan, "Distance Effect and Size-of-Source Effect on Radiation Thermometers", in Proceedings of Tempmeko 2001, 8th International Symposium on Temperature and Thermal Measurements in Industry and Science, VDE Verlag, Berlin, 2002, pp. 161–166.
- [3] D. Lowe, M. Battuello, G. Machin, F. Girard, "A Comparison of Size of Source Effect Measurements of Radiation Thermometers between IMGCC and NPL", in Temperature: Its Measurement and Control in Science and Industry, AIP Conference Proceedings 684, AIP, Chicago, 2003, pp. 625–630. doi:10.1063/1.1627197
- [4] K. D. Hill, J. D. Woods, "Exploring the Size-of-source and Distance Effects of Radiation Thermometers", in Proceedings of TEMPMEKO 2004, 9th International Symposium on Temperature and Thermal Measurements in Industry and Science, FSB/LPM, Zagreb, Croatia, 2004, pp. 599–604.
- [5] M. Bart, E. van der Ham, P. Saunders, "A New Method to Determine the Size-of-Source Effect", International Journal of Thermophysics 28, 6, pp. 2111 – 2117 (2007). doi: 10.1007/s10765-007-0251-6.
- [6] F. Liebmann, T. Kolat, "Radiation Thermometer Size-Of-Source Effect Testing Using Aperture", presented at ITS9, 2010, yet to be published.
- [7] VDI/VDE Standard 3511, Part 4.3, Temperature Measurement in Industry, Radiation Thermometry, Standard Test Methods for Radiation Thermometers with One Wavelength Range (2005).
- [8] ASTM Standard E1256-11, Standard Test Methods for Radiation Thermometers (Single Waveband Type) (2011).
- [9] F. Liebmann, "Determining Size Of Source for Handheld Infrared Thermometers – Theory and Practice", Proceedings of Measurement Science Conference, 2008.
- [10] NIST, Engineering and Statistics Handbook, <http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/eda/section3/eda3668.htm> (retrieved 2011).

## NUEVO LABORATORIO DE METROLOGÍA EN EL S.T.C. “METRO” DE LA CD. DE MÉXICO

Ing. Ramón Martínez Carcaño  
Coordinador de Laboratorio  
SISTEMA DE TRANSPORTE COLECTIVO

Calzada Ignacio Zaragoza No. 614, Colonia Cuatro Árboles,  
Deleg. Venustiano Carranza, C.P. 15730, México D.F.  
(55) 56-27-40-12 [rcarcano67@hotmail.com](mailto:rcarcano67@hotmail.com)

### Resumen:

El equipo adquirido por el STC durante 35 años para realizar ensayos y mediciones para el control de calidad de las refacciones empleadas en el mantenimiento de trenes e instalaciones, generó la necesidad de contar con patrones y equipos de calibración identificando 15 magnitudes. Lo anterior sentó las bases para la creación de un Laboratorio de Calibración, iniciando su creación con seis magnitudes, a través de los Fondos Mixtos – (FOMIX) del CONACyT e ICyTDF, mediante el proyecto “**Diseño, Construcción y Equipamiento de un Laboratorio de Metrología en las Instalaciones del Sistema de Transporte Colectivo**”, en el periodo abril 2010 - abril 2012.

### 1. INTRODUCCIÓN

El Sistema de Transporte Colectivo Metro (STC) desde su creación en 1969, tuvo la necesidad de contar con una entidad, dentro del mismo organismo, que evaluara los materiales empleados como refacciones para el mantenimiento de las Instalaciones Fijas (vías, puestos de rectificación, etc.) y el material rodante (los trenes). De ésta necesidad se construye en 1976 el Laboratorio de Ensayos con tres áreas: Físico-Química, Eléctrica-Electrónica y Mecánica-Metalúrgica.

En la actualidad y durante éstos 35 años de servicio el Laboratorio ha llevado a cabo un crecimiento y modernización, acorde con el avance de la tecnología, que actualmente permite realizar al año más de 3600 ensayos, de inspección de la calidad de los materiales de manufactura nacional que adquiere el STC para dar mantenimiento. Con más de 100 equipos que necesitan calibrarse cada año.

### JUSTIFICACIÓN DEL PROYECTO

En la realización de los ensayos es un requisito garantizar las mediciones, mediante la trazabilidad metrológica de los resultados lo que se realiza mediante calibraciones de los patrones, instrumentos y equipos.

El incremento de equipo en el Laboratorio de Ensayos ha generados que los costos de calibración sean considerables y los tiempos de atención mayores, por tal motivo se realiza el proyecto para

crear un Laboratorio de Calibración que de servicio al Laboratorio de Ensayos como primera prioridad y a todas las áreas técnicas del Organismo, además de estar en posibilidad de prestación de los servicios de calibración a la industria en general; con este proyecto cuyo objetivo principal es el de cubrir aspectos básico de calibración de equipos especiales para asegurar la calidad de las mediciones y emitir resultados confiables, en seis diferentes magnitudes.

Lo antes expuesto se encuentra en congruencia con la “*LEY FEDERAL SOBRE METROLOGÍA Y NORMALIZACIÓN*”, dando cumplimiento a la Trazabilidad Metrológica que establece en el:

*Capítulo IV  
Del Sistema Nacional de Calibración*

**Artículo 24.-** *Se instituye el Sistema Nacional de Calibración con el objeto de procurar la uniformidad y confiabilidad de las mediciones que se realizan en el país, tanto en lo concerniente a las transacciones comerciales y de servicios, como en los procesos industriales y sus respectivos trabajos de investigación científica y de desarrollo tecnológico.*

*La Secretaría autorizará y controlará los patrones nacionales de las unidades básicas y derivadas del Sistema General de Unidades de Medida y coordinará las acciones tendientes a determinar la exactitud de los patrones e instrumentos para medir que utilicen los laboratorios que se acrediten, en relación con la de los respectivos patrones*

nacionales, a fin de obtener la uniformidad y confiabilidad de las mediciones. y

**Artículo 25.-** *El Sistema Nacional de Calibración se integrará con la Secretaría, el Centro Nacional de Metrología, las entidades de acreditación que correspondan, los laboratorios de calibración acreditados y los demás expertos en la materia que la Secretaría estime convenientes. En apoyo a dicho Sistema, la Secretaría realizará las siguientes acciones:*

**II.** *Integrar con los laboratorios acreditados cadenas de calibración, de acuerdo con los niveles de exactitud que se les haya asignado;*

**III.** *Difundir la capacidad de medición de los laboratorios acreditados y la integración de las cadenas de calibración;*

**VII.** *Establecer mecanismos de evaluación periódica de los laboratorios de calibración que formen parte del sistema; y*

**VIII.** *Las demás que se requieran para procurar la uniformidad y confiabilidad de las mediciones.*

## 2. DESARROLLO DEL PROYECTO

El 13 de abril del 2010 inicia la ejecución del proyecto “Diseño, Construcción y Equipamiento de un Laboratorio de Metrología en las Instalaciones del Sistema de Transporte Colectivo”, cuyo objetivo es la creación de un Laboratorio de Metrología en las Instalaciones del Sistema de Transporte Colectivo, que cubra los requerimientos de los servicios metrológicos en las diferentes especialidades de mayor aplicación en las diversas áreas que lo conforman, fortaleciendo y propiciando la capacidad científica y técnica de personal especializado, incrementando con ello la trazabilidad y confiabilidad de las mediciones del laboratorio de ensayos y de las áreas Técnicas que aplican mediciones en los elementos de seguridad como son: motores de tren, sistema de enganches, bastidores, ruedas de seguridad, rueda portadora, soldaduras de riel, pista y barra guía, seguimiento del comportamiento de la calidad de los aceites para diferenciales de trenes etc. Así como el acondicionamiento de termómetros para viscosímetros, acondicionamiento de filtros para medición de polvos, mediciones eléctricas varias, mediciones de la calidad de la energía.

La realización de este proyecto fue financiado por los Fondos Mixtos (FOMIX) entre el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACyT y Gobierno del Distrito Federal a través del Instituto

de Ciencia y Tecnología del Distrito Federal (ICyTDF), con un presupuesto aprobado de \$24,138,100.00 (veinticuatro millones ciento treinta y ocho mil cien pesos), la ejecución de dicho proyecto estuvo a cargo del Centro de Ingeniería y Desarrollo Industrial CIDESI y el Centro Nacional de Metrología CENAM como Co-Ejecutor.

A través de un análisis de las 15 mediciones más usuales del laboratorio de ensayos y de las diferentes áreas técnicas se estableció que:

El Laboratorio de Metrología del STC Metro iniciará con las siguientes especialidades:

- 1) Mediciones Eléctricas
- 2) Par Torsional
- 3) Fuerza
- 4) Dimensional
- 5) Temperatura
- 6) Masa

## Etapas del Proyecto

Para la realización del proyecto se estableció un tiempo de ejecución de 24 meses (de Abril del 2010 a Abril del 2012), además se dividió en 4 etapas las cuales son:

Etapa 1: Definición y diseño de la arquitectura metrológica de las capacidades y laboratorios en el proyecto, así como la homologación de conocimientos metrológicos del personal del STC.

Etapa 2: Inicio de la Obra Civil, Diseño, desarrollo y adquisición de sistemas de medición. Generación y transferencia de conocimiento especializado.

Etapa 3: Desarrollo de sistemas de medición. Generación y transferencia de conocimiento especializado por disciplina metrológica definida. Desarrollo de los métodos técnicos de medición y calibración. Obra civil en desarrollo, compra de equipos y patrones de medición.

Etapa 4: Entrega de las instalaciones del laboratorio de metrología. Evaluación de las competencias técnicas del personal y las capacidades científicas y tecnológicas en las disciplinas metrológicas críticas del laboratorio.

## 3. RESULTADOS

### Obra civil:

Se construyó un edificio de 451.84 m<sup>2</sup> en dos niveles, realizado en una superficie de 300 m<sup>2</sup> de terreno ubicado en las instalaciones del STC, anexo a los Laboratorios de Ensayos (Figura 1).

En Planta Baja se encuentran las 6 especialidades (magnitudes) y el área de ventanilla/recepción de entrada – salida de equipos e instrumentos.

En Planta Alta esta el área administrativa de control y operación de los laboratorios de metrología (Oficina para la coordinación y área secretarial) y sala de juntas conectada vía intranet con los Laboratorios de Ensayo, Calibración y el Sistema de Gestión de la Calidad.



**Fig. 1.** Edificio del Laboratorio de Metrología del STC

**Equipamiento:**

Se cuenta con equipo y accesorios especializados para cada una de las seis magnitudes. Así como mobiliario de laboratorio como son islas de laboratorio o mesas de trabajo con características técnicas particulares como puesta a tierra, pisos antiestáticos, supresores de picos eléctricos, registro y control de condiciones ambientales mediante un equipo de computo para la impresión de temperatura y humedad.

**Desarrollo de Sistemas:**

Se realizaron los siguientes desarrollos tecnológicos específicos:

Por CENAM:

- Para la Magnitud de Par Torsional “Integración del Sistema de Transferencia de Par Torsional para STC”, el cual incluye la calibración de los transductores con capacidad de 20 a 200 N m y 0.2 a 2 kN m.
- Para todas las Magnitudes “Sistema de Monitoreo Ambiental”

Por CIDESI:

- Para la Magnitud de Temperatura “Diseño y Construcción de Sistema de Generación de Humedad por Método de Flujo Dividido”.
- Para las 6 magnitudes Software especializado para Administración de Laboratorios y Control Documental para Laboratorios de Calibración y Ensayos.

**Capacitación:**

Se recibió Asesoría y Capacitación en las 6 magnitudes (etapas I, II y III), para 12 ingenieros especialistas en cada área, destacando el Diplomado en Metrología, aplicación e interpretación de la norma NMX-EC-17025-IMNC-2006, para metrologos, asesoría en la actualización de procedimientos administrativos y técnicos del sistema de Gestión, cursos especializados en rama eléctrica en LAPEM-CFE, asistencia al Congreso Internacional de Metrología en 2010 y estancias por especialidad en las instalaciones del CIDESI.

**TABLA RESUMEN**

MAGNITUD	CAPACIDADES DE MEDICIÓN
<b>1. Mediciones Eléctricas</b>	1. Calibración de Multímetros: En Tensión Eléctrica Continua: 1 mV a 100 mV y de 1 V a 1 000 V. En Tensión Eléctrica Alterna: 1 mV a 100 mV y 1 V a 700 V. En Corriente Eléctrica Continua: 1 mA a 100 mA y de 0.1 A a 1.0 A. En Corriente Eléctrica Alterna: 1 mA a 100 mA y de 0.1 A a 1.0 A.
<b>2. Dimensional</b>	1. Calibración de: Calibradores Vernier con carátula y digitales hasta 300 mm. Micrómetro de exteriores hasta 300 mm. 2. Medición de: Longitudes y Ángulos con Comparador Óptico con capacidad de 2000 x 100 mm y 360 °. Piezas en MMC con capacidad de 1.0 x 0.7 x 0.5 m. Brazo Faro con alcance de medición de 1.8 m (X, Y y Z). Rugosidad Superficial de 0.8 a 8.0 mm.
<b>3. Par Torsional</b>	1. Calibración de: Herramientas de Par Torsional (torquímetros o llaves de torque) y Transductores en un intervalo de 20 N m a 2 kN m.
<b>4. Termometría</b>	1. Calibración de: Termómetros de Líquido en Vidrio y de lectura directa de - 30 °C a 400 °C. Higrómetros ambientales. Sensores de Termopar Estandarizados J, K y T Sensores de RTD estandarizados. 2. Caracterización de Medios de reproducción de temperatura (estufas, hornos, refrigeradores y tinas de turbulencia).
<b>5. Fuerza</b>	1. Calibración de: Máquinas de Tracción y/o de Compresión con capacidad de 0 a 200 kN. Máquinas de Compresión con capacidad de 0 a 1 MN. Transductores de fuerza en tracción y/o compresión con capacidad de 0 a 5 kN y de 0 a 200 kN.
<b>6. Masa</b>	1. Calibración de instrumentos para pesar en bajo alcance.

#### 4. DISCUSIÓN

El STC, a través de la ejecución del Proyecto se obtiene:

##### Ventajas:

- Capacitación especializada para 12 ingenieros en lo particular, para la operación de las nuevas instalaciones.
- El beneficio por la disminución en los gastos por calibración y tiempo de ejecución de las 3 áreas de laboratorio (Físico-Química, Mecánica-Metalúrgica y Eléctrica-Electrónica) cuyos costos anuales por calibración asciende en promedio a 1 millón de pesos aproximadamente, con el funcionamiento del Laboratorio de Metrología se tendrá un ahorro del 30% del costo.
- Ahorro en el tiempo atención de los servicios de calibración externa. (traslado, entrega, pago, etc.). Autosuficiencia tecnológica en los requerimientos de calibración
- Desarrollo de proyectos en tecnologías de medición y apoyo directo a desarrollos tecnológicos para el STC.
- Transferencia de conocimientos.
- Evaluación de proyectos de innovaciones tecnológicas y desarrollos tecnológicos externos.
- Trazabilidad (confiabilidad) de las mediciones que se realizan en las diferentes áreas técnicas del STC.
- Contar con un centro de concentración de las calibración, para los equipos empleados en el mantenimiento de las instalaciones fijas y del material rodante.

##### Desventajas:

- El alcance está limitado a 6 magnitudes, debiendo proyectar la ampliación a otras magnitudes de interés.
- Llevar a cabo una inversión adicional en lo que respecta al personal incluyendo la capacitación de acuerdo a la demanda de los servicios y para cubrir las plazas utilizadas y que corresponden a los laboratorios de ensayo.

#### 5. CONCLUSIONES

Se logró el establecimiento del Laboratorio de Metrología del STC, siendo este un laboratorio de 2º Nivel en la zona centro de la República, con 6 nuevas áreas enfocadas a la calibración, donde las áreas de fuerza y dimensional cuentan con poca competencia. El alcance Metrológico de éste laboratorio es el siguiente:

Con lo anterior se dará atención en los servicios de calibración a los equipos e instrumentos como son:

✚	120	Torquímetros,
✚	250	Mutímetros,
✚	300	Calibradores y micrómetros,
✚	50	Medidores de temperatura
✚	15	Sistemas o marcos de carga

Correspondientes al Laboratorio de Ensayo y de las áreas técnicas (talleres de mantenimiento Mayor y Menor del material rodante, Alta y Baja Tensión, Pilotaje Automático, Señalización, etc.).

#### REFERENCIAS.

- [1] FONDOS MIXTOS – FOMIX (2009). CONACyT – ICyT DF, “**Diseño, Construcción y Equipamiento de un Laboratorio de Metrología en las Instalaciones del Sistema de Transporte Colectivo**”, **Clave del Proyecto: 120819.**
- [2] LEY FEDERAL SOBRE METROLOGÍA Y NORMALIZACIÓN.

Última reforma publicada DOF 28-07-2006

## EXPERIENCIA DE COLABORACIÓN PARA EL DESARROLLO DE ENSAYOS DE APTITUD ENTRE LA EMA Y EL CENAM

Aída López Blanco

Entidad Mexicana de Acreditación, A.C.

Manuel María Contreras 133 2° piso

91484353 ocema@ema.org.mx

**Resumen:** Uno de los elementos, a través de los cuales los laboratorios acreditados pueden demostrar la competencia técnica, es la participación satisfactoria de los laboratorios en ensayos de aptitud. La Entidad Mexicana de Acreditación, A.C. realiza varias actividades para ofrecer a los laboratorios opciones de participación en ensayos de aptitud, entre ellas, se encuentra la organización de los ensayos de aptitud que se realizan con el Centro Nacional de Metrología. En este documento se describe el mecanismo empleado para la organización de los ensayos de aptitud entre las dos instituciones. Se comentan los diferentes criterios que han sido utilizados para evaluar el desempeño de los laboratorios, así como algunas de las oportunidades de mejora que han identificado para los laboratorios y las actividades que se han realizado para atender algunas de ellas.

### 1. INTRODUCCIÓN

De acuerdo con la NMX-EC-17025-IMNC-2006 [1] los laboratorios deben tener procedimientos de control de la calidad, para realizar el seguimiento de la validez de los ensayos y las calibraciones llevadas a cabo. Este seguimiento puede incluir la participación en comparaciones interlaboratorios o programas de ensayos de aptitud.

Asimismo, los organismos de acreditación que buscan mantener su condición de signatarios del Acuerdo de Reconocimiento Mutuo, con la Cooperación Internacional de Acreditación de Laboratorios, ILAC (por sus siglas en inglés), debe demostrar la competencia técnica de sus laboratorios de ensayo y calibración acreditados.

Uno de los elementos a través de los cuales los laboratorios acreditados pueden demostrar su competencia técnica es la participación satisfactoria de los laboratorios en los ensayos de aptitud [2].

Los organismos de acreditación deben tener una política para el uso de los ensayos de aptitud en el proceso de acreditación. En México la política de ensayos de aptitud de la Entidad, establece que los laboratorios deben participar en los ensayos de aptitud que estén disponibles y obtener resultados satisfactorios [3]. Dichos ensayos deben cumplir con los requisitos esenciales de la norma NMX-EC-17043-IMNC-2010 [4].

Con la finalidad de apoyar a los laboratorios acreditados o en proceso de acreditación al cumplimiento de participación en ensayos de aptitud, la EMA realiza actividades para contar con

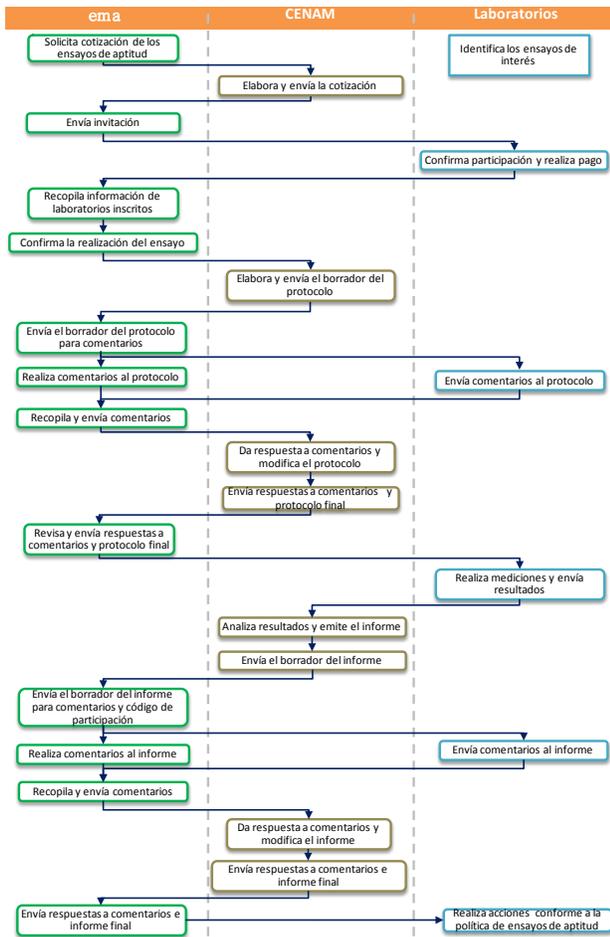
los ensayos de aptitud que los laboratorios requieren. Entre estas actividades se encuentra el reconocimiento de organizaciones, como proveedores de ensayos de aptitud, la organización directa de ensayos de aptitud de EMA con algún laboratorio piloto y la organización de ensayos de aptitud con organismos regionales.

Además de lo anterior, se han organizado también ensayos de aptitud con el CENAM. En estos ensayos la Entidad solicita la cotización de un ensayo específico, para un número probable de participantes y realiza el pago correspondiente al CENAM, estableciendo una relación cliente-proveedor entre la EMA y el CENAM, lo que permite conocer los resultados de la participación de los laboratorios al finalizar dichos ensayos.

### 2.- DESARROLLO DE LOS ENSAYOS DE APTITUD

El desarrollo de los ensayos de aptitud con la colaboración del CENAM inició en 2006 para el área de masa y presión. A partir de ese año se han solicitado ensayos de aptitud para las áreas de química, humedad, presión, par torsional, dureza, volumen, masa, fuerza, calibración de opacímetros, dimensional, medición de ruido en ambiente laboral, eléctrica, alimentos y flujo.

Derivado del incremento en el número de los ensayos de aptitud requeridos, ha sido necesario establecer un mecanismo para garantizar el desarrollo óptimo de los ensayos, figura 1. En 2010 se documentaron las actividades para realizar los ensayos de aptitud, así como el contenido de los protocolos y los informes en forma general.



**Fig. 1. Desarrollo de los ensayos de aptitud EMA-CENAM.**

Entre las actividades definidas para la realización de los ensayos, los laboratorios participantes tienen la oportunidad de expresar sus comentarios sobre el borrador del protocolo y del informe, también se obtiene el visto bueno de los expertos técnicos, designados por el subcomité de evaluación de EMA correspondiente. Una vez terminado el ensayo se emite el informe y, si es necesario, se realiza una reunión con los participantes para presentar los resultados.

Además de la organización de los ensayos de aptitud, la colaboración institucional, contempla la participación de expertos técnicos del CENAM en las evaluaciones de acreditación de los proveedores de ensayos de aptitud, elaboración de guías técnicas, revisión de acciones correctivas originadas de resultados no satisfactorios en ensayos de aptitud y evaluaciones de la norma NMX-EC-17025-IMNC-2006.

### 2.1- EVALUACIÓN DEL DESEMPEÑO

Para evaluar el desempeño de los participantes en los ensayos de aptitud, se han empleado diferentes criterios. El principal criterio de evaluación para los ensayos de aptitud ha sido el error normalizado, representado por  $E_n$  y se calcula utilizando la ecuación (1)

$$E_n = \frac{x_{lab} - x_{ref}}{\sqrt{U_{lab}^2 + U_{ref}^2}} \tag{1}$$

Donde  $x_{lab}$  es el valor obtenido por el laboratorio participante,  $x_{ref}$  es el valor de referencia obtenido por el laboratorio piloto,  $U_{lab}$  es la incertidumbre expandida estimada por el laboratorio y  $U_{ref}$  es la incertidumbre expandida obtenida por el laboratorio piloto.

El criterio de desempeño establece que cuando  $|E_n| \leq 1$ , los resultados pueden considerarse consistentes, es decir, el laboratorio participante tiene un desempeño satisfactorio; y, si  $|E_n| > 1$  indica que no existe consistencia entre ambos resultados, y por lo tanto, el laboratorio participante tiene un desempeño no satisfactorio en el ensayo de aptitud [4].

También se ha empleado el valor zeta ( $\zeta$ ) que, a diferencia del error normalizado, utiliza la incertidumbre estándar en el denominador y se calcula utilizando la ecuación (2).

$$\zeta = \frac{x_{lab} - x_{ref}}{\sqrt{u^2(x_{lab}) + u^2(x_{ref})}} \tag{2}$$

Donde,  $x_{lab}$  es el valor obtenido por el laboratorio participante,  $x_{ref}$  es el valor de referencia obtenido por el laboratorio piloto,  $u_{lab}$  es la incertidumbre estándar estimada por el laboratorio, y  $u_{ref}$  es la incertidumbre estándar obtenida por el laboratorio piloto.

El criterio para la evaluación del desempeño para  $\zeta$  establece que  $|\zeta| \leq 2$  indica que existe consistencia entre los dos resultados, es decir, el laboratorio participante tiene un desempeño satisfactorio. Por otro lado, si  $2 < |\zeta| < 3$  se considera que la consistencia es débil, y, por lo tanto, representa una señal de alerta y el desempeño del laboratorio participante se considera dudoso o cuestionable. Finalmente, si  $|\zeta| \geq 3$  indica que no existe

consistencia entre ambos resultados y el laboratorio tiene un desempeño no satisfactorio.

Analizando las ecuaciones (1) y (2), se puede observar que, para el caso de un factor de cobertura  $k=2$ , como se expresa regularmente la incertidumbre expandida, la ecuación (1) podría escribirse como la ecuación (3).

$$E_n = \frac{1}{k} \frac{x_{lab} - x_{ref}}{\sqrt{u^2(x_{lab}) + u^2(x_{ref})}} \quad (3)$$

Es claro que para el caso  $k=1$ , la ecuación (3) y la (2) son equivalentes, [6]. El uso del indicador  $\zeta$  permite un margen de maniobra en el que el laboratorio, a pesar de obtener resultados que se consideran no satisfactorios, al ser analizados con el error normalizado, ecuación (1), sí le incluyen una señal de alarma, en la que deberá realizar un análisis de las causas de la desviación de sus resultados.

Cuando las incertidumbres son estimadas en una forma consistente con la Guía para la expresión de incertidumbre en mediciones [5], un valor de  $|E_n| \leq 1$ , proporciona evidencia objetiva de consistencia entre los dos resultados, pero cuando hay una subestimación o sobrestimación de la incertidumbre, el criterio del error normalizado no permite hacer una evaluación objetiva de los resultados [6]. Esta situación, no se puede considerar como una deficiencia del criterio. La revisión de la estimación de la incertidumbre se debe hacer antes de emplear el criterio.

Durante el proceso de acreditación de los laboratorios, la incertidumbre es evaluada, sin embargo, se ha identificado la necesidad de crear guías para armonizar los criterios para la estimación de la incertidumbre. Con la finalidad de evitar la subestimación o sobrestimación de la incertidumbre.

En el área de metrología de materiales, se ha empleado otro criterio para la evaluación del desempeño de los laboratorios, se utiliza el Error Cuadrático Medio Relativo del CENAM [7].

Este criterio, consiste en considerar el sesgo del laboratorio participante, con respecto al valor de referencia, la varianza de las mediciones de los laboratorios y la incertidumbre del material de referencia certificado (MRC) empleado como valor de referencia. La ecuación (4) define al Error Cuadrático Medio Relativo del CENAM.

$$N = ECMR_{CENAM} = \sqrt{\left(\frac{b}{U_{ref}}\right)^2 + \left(\frac{s}{U_{ref}}\right)^2} \quad (4)$$

Donde,  $b$  es la diferencia del valor del laboratorio participante, y el valor de referencia,  $s$  es la desviación estándar de las mediciones de los laboratorios, y  $U_{ref}$  es la incertidumbre expandida obtenida por el laboratorio piloto para el material de referencia.

Al graficar los resultados de obtenidos por cada participante, en el primer cuadrante del plano cartesiano,  $b/U$  en las abscisas y  $s/U$  en las ordenadas, podemos ver la dispersión de los laboratorios. Los valores  $N$  obtenidos para los laboratorios participantes, se relacionan con el nivel de competencia. Para definir ésta competencia, se establecen intervalos entre números enteros, de tal forma que, al resultado de cada participante, le corresponde un intervalo, digamos,  $N \leq 1$ ,  $1 < N \leq 2$ ,  $2 < N \leq 3$ , etc. Un valor de  $N=1$  significa que la incertidumbre del laboratorio participante es igual a la incertidumbre del CENAM, con un nivel de confianza de aproximadamente 95 %. Un  $N=2$  significa que la incertidumbre del laboratorio es dos veces la incertidumbre del CENAM y así sucesivamente.

Al graficar los círculos  $ECMR_{CENAM}$ , considerando como radio el límite superior de cada intervalo, en el primer cuadrante del plano cartesiano, nos permite apreciar fácilmente, los datos en cada intervalo.

La decisión del valor superior del intervalo, para el cual, los resultados son satisfactorios, se considera tomando en cuenta la propuesta del CENAM. Está se fundamenta en la revisión del sesgo y en el historial disponible sobre los resultados de los laboratorios participantes.

A pesar, de que la incertidumbre no es considerada para la evaluación del desempeño de los laboratorios, se solicita a los laboratorios que la informen, lo cual, ha permitido identificar que algunos laboratorios proporcionan valores inferiores a la desviación estándar de sus resultados, es decir, presentan una incertidumbre subestimada, y otros, la sobrestiman. Es conveniente emplear el criterio del Error Cuadrático Medio Relativo del CENAM en estos casos, debido a la falta de armonización de criterios para la estimación de la incertidumbre en esta área. Una vez, que los laboratorios de ensayo

en México, tengan bien implementada la trazabilidad al Sistema Internacional de unidades, se podría considerar utilizar el error normalizado para evaluar el desempeño de los laboratorios. Sin embargo, el uso de materiales de referencia certificados, entre los proveedores de ensayos de aptitud, no es una práctica común. La norma NMX-EC-17043-IMNC-2010 (ISO/IEC 17043:2010), menciona que para los programas de ensayos de aptitud en áreas distintas a la de calibración, se debe determinar la relevancia, necesidad y viabilidad de la trazabilidad metrológica y la incertidumbre de medida asociada del valor asignado, si bien sabemos que es relevante y necesaria, la viabilidad se basa principalmente en el costo. Por lo que es más común el uso del z-score. Un ejemplo de la comparación del z-score con el  $ECMR_{CENAM}$ , se puede consultar en el documento Prueba de aptitud técnica en aguas residuales [8].

Otra de las áreas, en la que se han empleado criterios diferentes, es en el área de dimensional. En particular, en el ensayo de aptitud para laboratorios que realizan la evaluación del desempeño de máquinas de medición por coordenadas. Donde, además del error normalizado, se empleó un parámetro adicional para evaluar el desempeño de los laboratorios, la desviación cuadrática media o valor cuadrático medio (Root Mean Square, RMS) que se define como se indica en la ecuación (5).

$$\delta_{nRMS} = \sqrt{\frac{\sum_1^N (x_{jn} - x_{jREF})^2}{N}} \quad (5)$$

Donde,  $x_{jn}$  es el error obtenido por el laboratorio participante  $n$ , en la posición  $j$ ,  $x_{jREF}$  es el error de referencia en la posición  $j$  y  $N$  es el número de posiciones o valores medidos.

En este ensayo de aptitud, cada participante midió 5 longitudes materializadas mediante sus patrones 3 veces, para cada una de las 7 orientaciones descritas en el protocolo, para completar un total de 105 valores.

Se calculó la desviación  $\delta_{nRMS}$ , para el conjunto de los cinco valores nominales y siete orientaciones ( $N = 105$ ). Considerando que los artefactos de cada proveedor eran distintos y que sus dispositivos de fijación también lo eran, se consideró  $4 \mu\text{m}$  como un valor límite de las desviaciones respecto a los valores de referencia. Por debajo de este valor, no se consideraron claramente significativas.

Los valores de  $\delta_{nRMS}$ , en conjunto con el criterio del error normalizado, se emplearon para evaluar el desempeño de los laboratorios participantes. Lo que permitió considerar, como satisfactorios, algunos de los participantes que no cumplían, en su totalidad, con el criterio del error normalizado. En el informe, se indicaron las oportunidades de mejora que deberían ser atendidas, en estos casos.

Este parámetro, también fue empleado en los ensayos de aptitud para calibración de reglas graduadas y de bloques patrón por comparación mecánica. En estos ensayos, no se determinó un valor límite para el  $\delta_{nRMS}$ , simplemente fue empleado para indicar, en forma general, de qué orden fueron las desviaciones de los laboratorios respecto de los valores de referencia.

En el ensayo de aptitud para la calibración de bloques, a pesar de que, un laboratorio cumplían con el criterio del error normalizado para todos sus resultados, la incertidumbre reportada estaba completamente fuera de los valores que se pueden declarar, para poder discriminar el grado de los bloques bajo calibración, por lo que su resultado fue no satisfactorio.

Otra forma, para evaluar del desempeño de los laboratorios en los ensayos de aptitud, es la utilizada en la rama de metal-mecánica. Para el ensayo de aptitud de medición de espesores por ultrasonido, un laboratorio se considera "apto" para realizar la medición, si obtiene una calificación igual o mayor a 80 puntos. Esta calificación se compone, de una evaluación teórica (20 puntos) y una evaluación práctica (80 puntos). En la evaluación teórica, se realiza una evaluación escrita sobre los conceptos básicos de ultrasonido, mediciones de espesores y de metrología, y un ejercicio de estimación de incertidumbre. La evaluación práctica, considera la aplicación correcta del método de medición de espesores y la consistencia de los resultados obtenidos (error normalizado).

En los resultados de este ensayo de aptitud, algunos laboratorios tuvieron resultados inconsistentes con el correspondiente valor de referencia. Como causas relevantes, se encuentran una subestimación de la incertidumbre reportada y/o sesgos en las mediciones realizadas. Siendo necesario analizar los presupuestos de incertidumbre y/o la posible aplicación de correcciones, a fin de lograr la consistencia con los valores de referencia y asegurar la calidad de los

resultados generados por el laboratorio. En este caso, aunque tiene resultados inconsistentes, se cuenta con evidencia de que los laboratorios saben aplicar el método y tiene los conocimientos teóricos básicos, lo que les permite ser considerados “aptos” para realizar las mediciones, pero deben de tomar acciones correctivas para asegurar que sus mediciones son adecuadas.

Un esquema similar es el aplicado para el caso de los ensayos de aptitud de ruido en fuentes fijas y ambiente laboral. Se toma en cuenta, la evaluación teórica, el procesamiento de datos, procedimientos de medición en campo, informe de resultados y los resultados de la medición. En estos casos, no se ocupa el error normalizado si no un intervalo definido por el valor de referencia y la incertidumbre multiplicada por un factor. El laboratorio se considera “apto” para realizar la medición, si obtiene una calificación igual o mayor a 80 puntos.

Desde hace varios años, los ensayos de aptitud para los laboratorios clínicos, se han realizado en nuestro país, y por los cambios en la normatividad para esta área, se han acercado a la Entidad, para obtener la acreditación como proveedores de ensayo de aptitud. En esta área, la aplicación de la evaluación del desempeño, se ha realizado por diversos criterios, prevaleciendo el análisis por consenso.

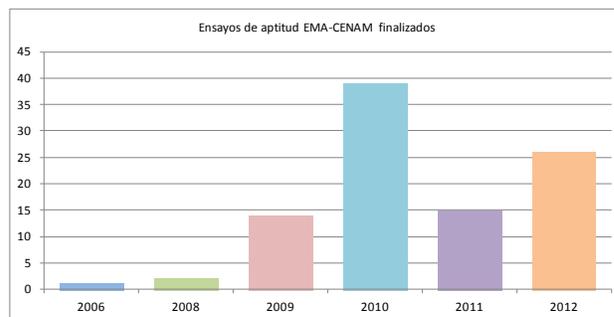
Los cambios en la norma NMX-EC-17043-IMNC-2010 son principalmente en el énfasis sobre la trazabilidad de las mediciones, por lo que ha sido necesario el establecimiento criterios de aplicación para garantizar la trazabilidad al Sistema Internacional de Unidades en estas mediciones.

La colaboración del CENAM en esta área ha sido fundamental para la evaluación de los proveedores de ensayos de aptitud y para el desarrollo de los criterios de aplicación. Uno de los problemas a los que se enfrentan nuestros proveedores, es la falta de materiales de referencia certificados para realizar los ensayos de aptitud.

Debido a que las mediciones en esta área, están directamente relacionadas con la salud de las personas, debemos garantizar que los ensayos de aptitud se realicen conforme a los casos que se describen en la Guía de trazabilidad metrológica de los valores asignados a los calibradores y material de control empleados por el laboratorio clínico [9].

### 3.- RESULTADOS

En la figura 2, se muestran el número de ensayos de aptitud finalizados, que se han realizado con la colaboración del CENAM desde 2006.



*Fig. 2. Ensayos realizados EMA-CENAM*

#### 3.1 OPORTUNIDADES DE MEJORA

Cada uno de los ensayos de aptitud que se han realizado, ha permitido identificar oportunidades de mejora, tanto para el desarrollo de los ensayos de aptitud, como para la mejora de las mediciones de los laboratorios.

El mecanismo que hemos empleado para realizar los ensayos de aptitud, podría mejorarse si el protocolo se diera a conocer a los laboratorios, antes de confirmar su participación, debido a que en ocasiones la participación de los laboratorios no es la adecuada, por las características del instrumento bajo calibración. En algunos casos, ha sido necesario hacer más claro el objetivo y las instrucciones, los laboratorios han solicitado emplear muestras que sean lo más parecido a las muestras que ellos usan, así como, describir el tipo de ensayo que se realizará, sobre todo, en el caso de hacer programas de procesos parciales, entre otras.

Dentro de las oportunidades de mejora que los resultados de los ensayos de aptitud han aportado a los laboratorios, se encuentran:

- la identificación de errores en la aplicación de las correcciones,
- la sobrestimación y subestimación del valor de la incertidumbre,
- deficiencias en la aplicación de procedimientos y métodos,
- la trazabilidad de las mediciones, entre otros.

En algunas ocasiones, la falta de aplicación de buenas prácticas de laboratorio, por parte de los participantes, ocasiona resultados no satisfactorios.

Para atender las oportunidades de mejora sobre incertidumbre, trazabilidad y aplicación de procedimientos y métodos, se han realizado diversos cursos en las áreas de ruido en ambiente laboral y fuentes fija, presión, fuerza, par torsional, masa y alimentos, además, de estancias de entrenamiento en los laboratorios del CENAM, para la calibración de opacímetros y densidad.

En particular, para el área de alimentos, se solicitó al CENAM el curso de incertidumbre en parámetros bromatológicos en leche, con el objetivo de homologar criterios y se elaboró el borrador de la guía técnica. Que se incluirá como parte a las guías técnicas EMA-CENAM sobre trazabilidad e incertidumbre, que se han desarrollado con la finalidad de apoyar a los laboratorios. Como es el caso de las guías recientemente desarrolladas, bajo esta misma colaboración para colorímetros, fuerza, dureza y espectrofotómetros. Iniciaremos este mismo mecanismo para ruido en ambiente laboral y en fuentes fijas y algunas de las áreas de metal-mecánica

#### 4.- DISCUSIÓN

Las ventajas de la colaboración entre las dos instituciones, EMA-CENAM, se han visto reflejadas en el incremento de la oferta de ensayos de aptitud, para los laboratorios acreditados o en proceso de acreditación, así como en el diseño de ensayos de aptitud específicos para el alcance de los laboratorios con mayor demanda en México.

El incremento de la participación de los laboratorios en los ensayos de aptitud, ha permitido que identifiquen oportunidades de mejora en sus sistemas de medición.

La Entidad tiene documentado en la política de ensayos de aptitud [4], que los laboratorios deben participar al menos una vez en un ensayo de aptitud, dentro de un ciclo de 4 años de acreditación, en cada una de las subramas o subáreas principales o disciplinas incluidas en el alcance de la acreditación. También se describen las acciones que deben realizar los laboratorios cuando obtienen resultados no satisfactorios y las consecuencias de estos resultados sobre la acreditación.

Los motivos para la suspensión parcial de la acreditación son:

- Resultados no satisfactorios en dos ensayos de aptitud consecutivos en el alcance involucrado.
- Incumplimiento con los tiempos establecidos para informar a la entidad, cuando tienen se tienen resultados no satisfactorios.

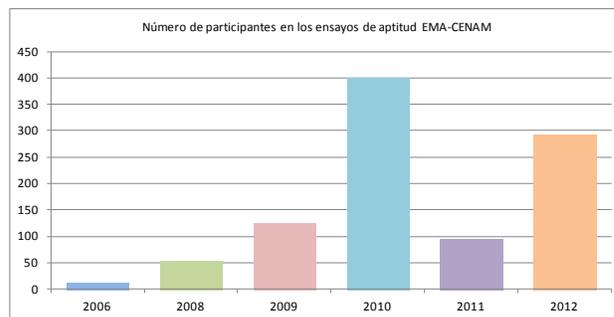
Para levantar la suspensión parcial, el laboratorio debe presentar la evidencia de su participación en otro ensayo de aptitud con resultados satisfactorios en la disciplina, subárea o subrama del alcance relacionado.

A pesar de los esfuerzos realizados, actualmente, es necesario incrementar la oferta de los ensayos de aptitud. Por lo que es necesario, promover la acreditación de proveedores de ensayos de aptitud.

La colaboración entre las dos instituciones no limita a que el CENAM ofrezca ensayos de aptitud en forma independiente, y al brindarles a los participantes la opción de proporcionar a la entidad los resultados de su participación, se fomenta el seguimiento de los resultados por parte de la entidad.

#### 5. CONCLUSIONES

El trabajo que se ha realizado entre ambas instituciones ha permitido que los laboratorios mejoren sus competencias de medición y complementar la evaluación de la conformidad por parte de la Entidad. Así como, la uniformidad de criterios por medio de la capacitación y elaboración de guías técnicas.



**Fig. 3. Número de participantes en los ensayos EMA-CENAM**

El número de ensayos de aptitud que se ha realizado entre ambas instituciones desde el año 2006 es de 102 ensayos de aptitud con una participación de 1010 laboratorios, 973

participantes obtuvieron resultados satisfactorios y 3 resultados cuestionables.

La descripción del uso de los diferentes indicadores empleados en los ensayos de aptitud, permite describir la flexibilidad que se tiene para evaluar el desempeño de los ensayos de aptitud, dando la opción de utilizar diferentes criterios dependiendo de la situación que aplique.

Estas acciones han fortalecido el vínculo de colaboración entre ambas instituciones en beneficio de nuestro país.

## REFERENCIAS

- [1] NMX-EC-17025-IMNC-2006 ISO/IEC 17025:2005 Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y de calibración.
- [2] ILAC-P9:11/2010 ILAC Policy for Participation in Proficiency Testing Activities.
- [3] Política de ensayos de aptitud de EMA, MP-CA002-08.
- [4] NMX-EC-17043-IMNC-2010 ISO/IEC 17043:2010 Evaluación de la conformidad - Requisitos generales para los ensayos de aptitud.
- [5] NMX-CH-140-IMNC-2002 Guía para la expresión de incertidumbre en las mediciones.
- [6] Remarks on the En- criterion used in measurement; Wöger, W. PTB-Mitteilungen 109, 24-27 (1999)]
- [7] Mitani Y., Lara J., Rodriguez A., "Proficiency testing scheme for the harmonization and comparability of analytical measurements" Accreditation and Quality Assurance, Springer Verlag 424, 2008
- [8] Arvizu R., Lara V. Mitani Y., Reyes A. Pruebas de aptitud técnica en agua residual. Simposio de Metrología 2008.
- [9] Guía de trazabilidad metrológica de los valores asignados a los calibradores y material de control empleados por el laboratorio clínico. Guías EMA-CENAM 2009-01-21, revisión 01

# MÉTODO ALTERNATIVO PARA LA DETERMINACIÓN DE ERRORES DE INDICACIÓN Y DE LINEALIDAD EN MICROBALANZAS

Fernando Kornblit <sup>(1)</sup>, Juan Leiblich <sup>(1)</sup>, Jorge Sanchez <sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup> Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI), Av. Gral Paz 5445, P. de San Martín, Prov de Buenos Aires, Argentina, Tel 54 11 47525402, [ferk@inti.gob.ar](mailto:ferk@inti.gob.ar), [leiblich@inti.gob.ar](mailto:leiblich@inti.gob.ar)

<sup>(2)</sup> Dolz hnos S.R.L, Fonrouge 1867, C.A.B.A., Argentina  
Tel 54 11 46388890, [dolzgnos@speedy.com.ar](mailto:dolzgnos@speedy.com.ar)

**Resumen:** Los procedimientos habituales de calibración de balanzas de baja capacidad pueden producir incertidumbres mayores a las adecuadas para el uso de estos instrumentos, debido a que a las pesas patrón que se utilizan suelen tener asignadas incertidumbres relativamente altas. En este trabajo se analiza un método para determinar errores de indicación y de linealidad, a partir de una sola pesa de referencia, de valor cercano a la capacidad máxima de la balanza. En el mismo proceso se determina la masa convencional de un conjunto de pesas auxiliares, las que pueden ser posteriormente utilizadas por los usuarios para verificaciones intermedias.

## 1. INTRODUCCIÓN

En diversas ocasiones, laboratorios farmacéuticos, clínicos, químicos y otros, deben pesar pequeñas cantidades de sustancia con alta exactitud. Para esto, disponen de balanzas de bajo alcance, o *microbalanzas*, típicamente de capacidad máxima (*Máx*) de entre 0,8 g y 20 g, y resolución (*d*), igual a 1 µg o a 0,1 µg

El uso correcto de estos equipos requiere, como parte de su calibración, determinar sus errores de indicación ( $e_i$ ,  $i=1, \dots, n$ ) en  $n$  puntos de prueba, o bien sus errores de linealidad, que serán descriptos en 3. Para estimar los  $e_i$ , existen métodos establecidos y muy extendidos, ([1], [2]) que se basan en ajustar la sensibilidad del instrumento con una pesa interna de carga  $m_{aj}$ , (usualmente similar a *Máx*) y luego aplicar pesas patrón para cada estado de carga bajo calibración, y comparar las indicaciones con los valores de masa convencional de aquéllas.

El problema que presentan estos procedimientos es que las pesas suelen tener asignadas como incertidumbres una fracción de sus errores máximos permisibles (*emp*), según [3]. Aún considerando la mejor clase posible ( $E_1$ ), los *emp*, varían entre 8 µg y 25 µg para masas de entre 0,5 g y 20 g, o bien, en términos relativos, de entre  $16 \cdot 10^{-6}$  y  $1,3 \cdot 10^{-6}$  (un análisis sobre las incertidumbres típicas en la calibración de pesas puede verse en [4]). Debido a esto, se originan incertidumbres de calibración relativamente altas comparadas con los exigentes requerimientos de uso de las balanzas.

Entonces, se vuelve necesario buscar métodos alternativos, que conlleven menores incertidumbres. Se han publicado procedimientos, basados en el

uso de una sola pesa trazable, del máximo valor posible de masa, y por lo tanto, con la menor incertidumbre relativa. En [5] se propone ajustar la sensibilidad con una pesa externa trazable de valor nominal igual a *Max*, y luego realizar un ensayo de linealidad en 4 puntos de la escala, utilizando pesas auxiliares de densidad similar, con valores nominales 1/2 y 1/4 de *Máx*, las cuales no requieren estar calibradas inicialmente. Más recientemente, en [6] se retoma este planteo, pero enfocado a una calibración completa, con pesas intermedias no calibradas, y aplicando el método de sustitución de cargas.

En definitiva, ambas propuestas tienen similitud con los métodos de calibración de pesas por subdivisión: basarse en referencias de mayor valor de masa, y, en base a un modelo de cálculo dado, obtener resultados en valores menores. El trabajo actual puede ser visto como una generalización de lo aplicado en [5] y [6]. Acá también proponemos utilizar, como única fuente de trazabilidad, una pesa de valor nominal igual o cercano a *Máx* (idealmente, de clase  $E_1$  o mejor), y un conjunto de pesas auxiliares, de valores intermedios, sin calibración previa. Durante el proceso, se estimarán los  $e_i$ , y, al mismo tiempo la masa convencional de las pesas auxiliares. Éstas pueden ser utilizadas, en el futuro, para verificaciones intermedias de la balanza por parte del usuario.

## 2. MÉTODO PROPUESTO Y MODELO ASOCIADO

Si bien el método que aquí se desarrollará es aplicable a balanzas de distintas capacidades y características, será ejemplificado específicamente

para los dos equipos indicados a continuación, con los cuales se han efectuado los ensayos mencionados más abajo:

- Comparador de masa Sartorius CCE6  
 $Máx = 6,1 \text{ g}, d = 0,1 \text{ } \mu\text{g}$
- Balanza / comparador de masa Mettler MC5  
 $Máx = 5,1 \text{ g}, d = 1 \text{ } \mu\text{g}$

En lo que sigue se indicará de qué manera se determinaron los errores de indicación de ambas, desde 0,5 g hasta 5 g, con pasos de 0,5 g (en total, 10 puntos de calibración). Como referencia de trazabilidad se empleó una pesa de masa convencional  $m_5 = 5 \text{ g} + 9,6 \text{ } \mu\text{g}$ , previamente calibrada, con incertidumbre estándar  $u_p = 2,0 \text{ } \mu\text{g}$ . Además, se utilizó un juego de 6 pesas auxiliares no calibradas a priori (el mismo juego para ambos equipos), cuyos valores nominales se describen en la tabla 1.

Identificación de las pesas auxiliares	Valor nominal	Masa convencional
0.5	0,5 g	$m_{0.5-1}$
0.5*	0,5 g	$m_{0.5-2}$
1	1 g	$m_{1-1}$
1*	1 g	$m_{1-2}$
2	2 g	$m_{2-1}$
2*	2 g	$m_{2-2}$

Tabla.1. Lista de pesas auxiliares utilizadas

Es posible efectuar distintas pesadas dentro del rango bajo calibración de cada balanza, seleccionando diferentes subconjuntos dentro del conjunto total de pesas. A modo de ejemplo, seleccionando las pesas 0.5, 1 y 2, puede efectuarse una pesada en el valor nominal 3,5 g, que se representa por el modelo siguiente:

$$i = m_{0.5-1} + m_{1-1} + m_{2-1} + e_{3.5} + b$$

donde

- $i$  es la indicación obtenida
- $e_{3.5}$  es el error sistemático de indicación de la balanza en 3,5 g
- $b$  es la corrección por empuje del aire

Similarmente, el modelo correspondiente a una pesada de la pesa de referencia es:

$$i' = -m_5 + e_5 + b'$$

**2.1. Diseño completo.** A partir del conjunto de pesas de la tabla 1, es posible extraer en total 52 subconjuntos que generan valores nominales de masa en el alcance de 0,5 g a 5 g. Si se decidiera efectuar una única vez cada una de estas pesadas estas pesadas, el proceso puede representarse por el siguiente modelo matricial (*diseño completo*):

$$I = A \cdot E + m_5 P + B \tag{1}$$

donde:

- $I = (i_1, \dots, i_{52})^t$  es el vector de las indicaciones obtenidas durante las pesadas.
- $A$  es la matriz del diseño, mostrada en la Tabla 2 al final del trabajo, conteniendo sólo coeficientes 0 y 1.  $A$  posee 16 columnas, las primeras 10 de las cuales se relacionan con los errores de indicación en los 10 puntos de calibración, y las últimas 6, con la masa convencional de cada una de las pesas auxiliares. Cada fila de  $A$  representa una pesada. Para cada fila, aparecen coeficientes 1 en las columnas asociadas al error de indicación para la carga nominal aplicada en dicha pesada, y en las asociadas a las pesas intervinientes en ella. El resto de los coeficientes de la fila es 0. En la tabla 2, las celdas grises cumplen el propósito de rotular, y no forman parte de la matriz, y las líneas intermedias horizontales agrupan pesadas con el mismo valor nominal de masa. Observar que, a diferencia de los métodos usuales de calibración de pesas por subdivisión, no se hacen pesadas por comparación, por lo cual no aparecen términos iguales a -1.
- el vector a estimar  $E = (e_{0.5}, \dots, e_5, m_{0.5-1}, \dots, m_{2-2})^t$  contiene, en sus 10 primeras componentes, los errores de indicación de la balanza en los puntos bajo calibración, y en sus 6 últimas, la masa convencional de las pesas auxiliares.
- $P$  es un vector de longitud igual al número de pesadas, que contiene 1 en la posición correspondiente a las pesadas de la masa de referencia, y 0 en las otras
- $B = (b_1, \dots, b_{52})^t$  es un vector conteniendo las correcciones por empuje del aire en cada pesada. En lo que sigue se supondrá que los  $b_i$  poseen valor medio 0, o sea, que no se realizan correcciones, (aunque se tendrá en cuenta este componente al cuantificar las incertidumbres). Esta simplificación resulta razonable cuando la densidad del aire es cercana a  $\rho_0 = 1,2 \text{ kg m}^{-3}$ , y la densidad de las pesas involucradas es cercana a  $\rho_c = 8 \text{ 000 kg m}^{-3}$ . Si esto no se diera, la aplicación de correcciones por empuje del aire distintas de 0 no conlleva demasiada dificultad adicional.

Para estimar  $E$  y determinar la incertidumbre  $\Sigma_E$  asociada a dicha estimación, se aplicará el método de cuadrados mínimos ordinarios.

**2.2. Diseño incompleto.** Es posible abreviar el proceso de calibración, optando por seleccionar sólo algunos de entre todos los subconjuntos posibles de pesas auxiliares, efectuando así menos pesadas.

(1) sigue siendo aplicable, pero se reduce la dimensión de sus vectores y la cantidad de filas de  $A$ . El único requisito a tener en cuenta para la aplicación de un modelo reducido, es que  $A^t A$  resulte inversible, a fin de poder aplicar el método de cuadrados mínimos. Por supuesto, es importante tener en cuenta que la incertidumbre final depende del diseño y de sus grados de libertad.

Específicamente, para la calibración de los dos equipos mencionados arriba, se ha aplicado un diseño incompleto, de acuerdo a la matriz de 31 filas indicada en la tabla 3. De acuerdo a él, se realizaron tres pesadas para cada valor nominal de masa dentro del rango de calibración, salvo para 0,5 g, en que se realizan dos pesadas. La matriz de diseño  $A$  fue seleccionada al azar entre todas las que presentaban tales características. Las incertidumbres alcanzadas con este diseño abreviado no resultaron considerablemente mayores que las correspondientes al diseño completo.

Teniendo en cuenta que, de acuerdo al método propuesto, las mediciones no se realizan por comparación, sino por medición directa, debe prestarse extrema atención a eliminar las posibles derivas a corto plazo del factor de sensibilidad. Para ello, la balanza debe ser ajustada muy frecuentemente durante el proceso de calibración, en el cero, y en  $m_{aj}$  con su pesa interna. En los ensayos realizados, este ajuste fue hecho una vez cada 3 pesadas. Además, para controlar las posibles derivas del cero, las pesadas fueron efectuadas aplicando ciclos “cero – carga –cero” y restando del valor de carga, el promedio de ambas indicaciones en cero. Las diferencias entre ambas indicaciones del cero fueron tenidas en cuenta como control de la estabilidad del cero.

La primera y última fila de  $A$  (rotuladas “5-EXT” en la tabla 3) corresponden a pesadas con la pesa externa de 5 g, y a la consiguiente asignación de un valor trazable a la pesa interna de ajuste. Se repite esta pesada al principio y al final del proceso. Por esto, el vector  $P$  de (1) contiene 1 en su primera y última componentes, y 0 en el resto de ellas.

**2.3. Cálculos**

Para la aplicación del método de cuadrados mínimos es conveniente reescribir (1) agrupando en

el primer miembro a aquellos componentes conocidos a priori u observados durante las mediciones:

$$Y = A \cdot E + R \tag{2}$$

donde  $Y = I - m_s P - B$ . La ecuación (2) contiene una matriz diagonal  $R$  asociada a los residuos del modelo; esto es, a posibles inconsistencias que puedan producirse en el proceso de medición al cambiar de valor nominal de carga. Los coeficientes en la diagonal de  $R$  poseen valor medio 0, y varianza  $\sigma_{resid}^2$

El vector  $E$  y la matriz de incertidumbres asociadas  $U_E$  se determinan a partir (2) por las fórmulas habituales de cuadrados mínimos ordinarios (ver por ejemplo [7]):

$$E = (A^t A)^{-1} A^t Y$$

$$U_E = [(A^t A)^{-1} A^t] U_Y [A(A^t A)^{-1}] \tag{3}$$

donde  $U_Y$  es la matriz de incertidumbre (de 31 x 31) asociada al proceso de medición, que debe ser previamente calculada. Los componentes de incertidumbre que integran  $U_Y$  son la varianza residual y los asociados a las indicaciones, a la pesa de referencia, y al empuje del aire. Simbólicamente:

$$U_Y = s_{resid}^2 Id_{31 \times 31} + u_{ind}^2 Id_{31 \times 31} + u_P^2 PP^t + U_B \tag{4}$$

donde:

- el primer término corresponde a la estimación estadística habitual de  $\sigma_{resid}^2$ :

$$s_{resid}^2 = \frac{(Y - AE)^t (Y - AE)}{15}$$

multiplicada por la matriz identidad de orden 31,  $Id_{31 \times 31}$ . El número de grados de libertad en el denominador proviene de la diferencia entre el número de pesadas: 31, y el de parámetros a estimar: 16

- el segundo término contiene la incertidumbre asociada a las indicaciones en cada punto de calibración, multiplicada por  $Id_{31 \times 31}$ .  $u_{ind}$  es evaluada como la combinación entre el componente asociado a la mínima división de la balanza ( $d$ ), y la desviación estándar  $s_p$  correspondiente al promedio de las 3 carreras realizadas en cada

punto, que fue estimada en forma global, promediando las varianzas de las 3 carreras en cada punto:

$$u_{ind}^2 = \frac{d^2}{12} + \frac{s_p^2}{3}$$

En la tabla 4 se muestran los valores de  $s_{res}$ ,  $d$ ,  $s_p$  y  $u_{ind}$  obtenidos en los equipos utilizados

	CCE6	MC5
$s_{resid} / \mu g$	0,3	0,4
$s_p / \mu g$	0,3	0,4
$d / \mu g$	0,1	1
$u_{ind} / \mu g$	0,3	0,5

**Tabla 4.** Desviaciones estándares residuales alcanzadas en ambos equipos, e incertidumbres por resolución y repetibilidad

- El tercer término de (4) representa la incertidumbre asociada a la pesa de referencia de 5 g. Según lo indicado en 1,  $u_p = 2,0 \mu g$ . La matriz  $PP^t$  contiene coeficientes 1 en cada una de sus 4 esquinas, y 0 en el resto.
- El último término de (4) contiene las incertidumbres asociadas al empuje del aire. Todas las pesas involucradas en las mediciones aquí descritas poseen densidades que difieren de  $\rho_c$  en menos de  $200 \text{ kg m}^{-3}$ , y, por otra parte, la densidad del aire difirió de  $\rho_0$  en menos del 10%. Por estos motivos, la incertidumbre estándar relativa asociada al efecto de empuje en todas las mediciones pudo evaluarse en  $4 \cdot 10^{-7}$ . Con esta consideración, los diferentes elementos de la diagonal de  $U_B$ , resultaron proporcionales a los valores nominales de masa correspondientes. Para completar los términos fuera de la diagonal, se asignó valor 1 a las correlaciones entre los efectos de empuje en pesadas distintas.

Luego de haber calculado  $U_Y$ , se calculó  $U_E$  de acuerdo a (3). Esta matriz contiene, en su diagonal, a las varianzas en las estimaciones de  $E$ , y fuera de la diagonal, a las correspondientes covarianzas.

### 3. ERRORES DE INDICACIÓN Y ERRORES DE LINEALIDAD.

Cada vez que una balanza es ajustada con su pesa interna de masa convencional  $m_{aj}$ , se genera un error sistemático asociado al ajuste, (o error convencional de la pesa interna) que, en balanzas de bajo alcance, puede ser significativo, dados los mayores errores relativos en pesas de ajuste de bajos valores de masa.. Este error, que se traslada

a los  $e_i$ , con efectos proporcionales a los valores de masa en cada punto, puede estimarse aplicando la pesa calibrada sobre el instrumento recién ajustado. Por su parte, el error de linealidad ( $e_L$ ) puede entenderse como el error de indicación que se obtendría cuando el error convencional de la pesa de ajuste ( $e_{aj}$ ) sea igual a 0. La relación entre el error de indicación y el error de indicación para un dado valor de masa ( $m$ ) puede modelarse como:

$$e_L = e_i - \frac{m}{m_{aj}} e_{aj} \tag{5}$$

Así, la curva de errores de linealidad puede deducirse de curva característica ([1]) o curva de errores de indicación. Aplicar (6) equivale a rotar la pendiente de esta curva, hasta llevar a 0 los errores en el cero y en  $m_{aj}$ .

Si, en el uso habitual de las balanzas, se realizan pesadas en forma directa, deben conocerse los errores de indicación para efectuar correcciones y/o asignar incertidumbres globales a las pesadas.

Sin embargo, en muchos casos, los usuarios de microbalanzas realizan pesadas por diferencias (por ejemplo, entre un recipiente conteniendo una masa  $m_x$  de substancia, y el mismo recipiente vacío). En estos casos, el error de indicación asociado a la estimación de  $m_x$  resulta:

$$e_i(m_x) = (e_L - e_L^1) + \frac{m_x}{m_{aj}} e_{aj} \tag{6}$$

Donde  $e_L$  y  $e_L^1$  representan los errores de linealidad al pesar el recipiente lleno y vacío respectivamente. Si la magnitud a pesar es de unos pocos miligramos, seguramente ambos términos en (6) podrán considerarse despreciables, el primero porque los errores de linealidad en dos puntos muy cercanos pueden considerarse idénticos, y el segundo porque el factor  $m_x / m_{aj}$  alcanza un valor suficientemente bajo. Entonces, los errores sistemáticos de indicación podrán ser eliminados de la incertidumbre de la pesada (la que incluirá sin embargo otros efectos asociados a la balanza, como repetibilidad, excentricidad, resolución).

En cambio, si la magnitud a pesar es del orden, digamos, del gramo, la expresión (6) permite, o bien corregir los errores de linealidad, o bien asignar menores incertidumbres a la pesada. Evaluar la incertidumbre, desdoblado el error de indicación según (6), equivale a aplicar una curva característica lineal (ver **C.2.2.2.** de [1]). O, en otras palabras, a aplicar, no un factor de sensibilidad

global, sino el calculado localmente, en el entorno donde efectivamente la pesada se efectuó.

#### 4. RESULTADOS OBTENIDOS

En la tabla 5 y en los gráficos 1 a 4 se indican los errores de indicación de ambas balanzas con sus incertidumbres, determinados según (3), y los errores de linealidad, según (5).

carga nominal / g	CCE6			MC5		
	$e_i / \mu\text{g}$	$e_L / \mu\text{g}$	$U / \mu\text{g}$	$e_i / \mu\text{g}$	$e_L / \mu\text{g}$	$U / \mu\text{g}$
0,0	0	0,0	0,1	0	0,0	0,1
0,5	0,5	1,1	0,9	-5,6	-1,3	1,3
1,0	1,1	2,3	0,9	-9,6	-1,1	1,2
1,5	1,3	3,2	1,2	-13,6	-0,8	1,5
2,0	1,2	3,7	1,4	-18,2	-1,1	1,7
2,5	0,5	3,5	1,7	-21,9	-0,6	1,9
3,0	0,0	3,7	1,9	-25,8	-0,2	2,2
3,5	-1,1	3,2	2,2	-30,2	-0,4	2,4
4,0	-2,2	2,8	2,5	-34,1	0,0	2,7
4,5	-4,5	1,0	2,8	-39,0	-0,6	3,0
5,0	-6,1	0,0	2,9	-42,6	0,0	3,0

Tabla 5. Errores de indicación ( $e$ ) y de linealidad ( $e_L$ ), obtenidos para ambos equipos, con sus incertidumbres  $U$  ( $k=2$ )

Puede observarse que el comparador CCE6 posee menores errores de indicación, probablemente a causa de que su pesa interna tiene menor error convencional que la de la balanza MC5. Sin embargo, posee mayores errores de linealidad, lo que es explicable porque ha sido diseñado exclusivamente como comparador de masa, no como balanza. De cualquier modo, a los propósitos de este trabajo, la utilización de los dos equipos y los resultados de la tabla 5, permiten validar el procedimiento propuesto, y especialmente demostrar que las posibles derivas son neutralizadas al ajustar el equipo periódicamente durante el ensayo.

En la Tabla 6 se indican las estimaciones de los errores convencionales de las pesas auxiliares, a partir de las mediciones efectuadas por ambas balanzas, y en su última columna el indicador  $E_n$  de equivalencia entre ellos, calculado como la diferencia entre ambas estimaciones, dividido por su incertidumbre:

$$E_n = \frac{e_c(CCE6) - e_c(MC5)}{2\sqrt{u_{CCE6}^2 + u_{MC5}^2}}$$

Se observa un cierre muy satisfactorio entre las determinaciones realizadas con ambos equipos.

pesas	CCE6		MC5		En
	$E_c / \mu\text{g}$	$U / \mu\text{g}$	$E_c / \mu\text{g}$	$U / \mu\text{g}$	
0,5 g	-6,5	0,8	-6,6	0,6	0,0
0,5 g*	-1,6	0,7	-1,3	0,5	-0,4
1 g	-235,6	1,0	-235,7	0,8	0,1
1 g*	-110,9	0,9	-110,6	0,7	-0,3
2 g	-66,1	1,4	-65,7	1,3	-0,2
2 g*	-185,3	1,5	-185,3	1,3	0,0

Tabla 6. Errores convencionales ( $E_c$ ) de las pesas auxiliares, con sus incertidumbres ( $U$ )

#### 5. CONCLUSIONES

Todo lo mencionado para los dos equipos involucrados puede ser reproducido sin demasiada dificultad para cualquier balanza en el alcance mencionado en 1.

Esta propuesta permite mejorar la exactitud de uso de microbalanzas. Si los usuarios disponen de una pesa trazable de valor cercano a  $M_{\text{máx}}$ , de las pesas auxiliares, y de un instructivo o planilla de cálculo apropiados, pueden calibrar internamente sus equipos, y disponer de pesas intermedias para efectuar verificaciones con la frecuencia deseada.

Las incertidumbres así logradas, mostradas en la tabla 5, resultan considerablemente menores que las obtenidas por los métodos tradicionales ([1], [2]).

#### REFERENCIAS

1. *Guía para la calibración de instrumentos de pesar de funcionamiento no automático*, SIM MW-G7/cg 01/2008, traducción de EURAMET cg-18/v.02
2. OIML R76-1 *Non-automatic weighing instruments Metrological and technical requirements*: 2006
3. OIML R-111-1 *Weights of classes E1, E2, F1, F2, M1, M1-2, M2, M2-3 and M3. Metrological and technical requirements*: 2004
4. **García, F.**, *Propuesta para la declaración armonizada de CMC en el marco de acreditaciones de laboratorios de calibración de instrumentos de pesaje no automático*, Simposio de Metrología 2010, CENAM
5. **Shonover, R.M., Jones, F.E.**, *Highly Accurate Direct Mass Measurements Without the Use of External Mass Standards*, The International Journal of Metrology, CAL LAB, May-Jun 1997
6. **Santo, C., Vázquez, J.**, *Evaluación de procedimientos para calibración de microbalanzas con el objetivo de minimizar la componente de incertidumbre debido a a incertidumbre de*

calibración de las pesas patrón. Simposio de metrología 2010, CENAM.

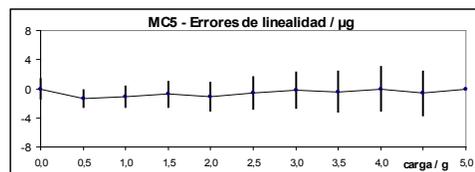
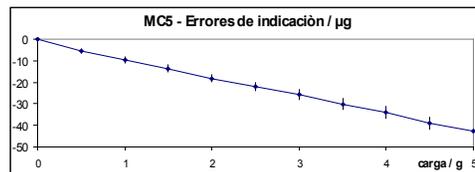
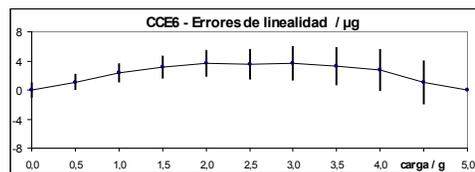
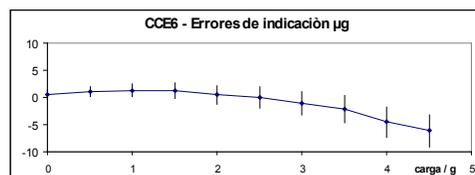
**7. Bich W., Variances, Covariances and Restraints in Mass Metrology, Metrologia, 1990, 27, n°3**

VN / g	errores de indicación										masas convencionales					
	e0,5	e1	e1,5	e2	e2,5	e3	e3,5	e4	e4,5	e5	m0.5-1	m0.5-2	m1-1	m1-2	m2-1	m2-2
5-EXT										1						
0,5	1										1					
1		1										1				
1,5			1										1			
2				1										1		
2,5					1										1	
3						1										1
3,5							1									
4								1								
4,5									1							
5										1						
5-EXT											1					

Tabla.2. Matriz A para el diseño completo indicado en 2.1.

VN / g	errores de indicación										masas convencionales					
	e0,5	e1	e1,5	e2	e2,5	e3	e3,5	e4	e4,5	e5	m0.5-1	m0.5-2	m1-1	m1-2	m2-1	m2-2
5-EXT										1						
0,5	1										1					
1		1										1				
1,5			1										1			
2				1										1		
2,5					1										1	
3						1										1
3,5							1									
4								1								
4,5									1							
5										1						
5-EXT											1					

Tabla.3. Matriz A para el diseño incompleto indicado en 2.2.



Gráficos 1, 2, 3 y 4. Errores de indicación y de linealidad para ambos equipos

# CHARACTERIZATION OF A STAINLESS STEEL ALLOY TO MAKE HIGH ACCURACY MASS STANDARDS TO PERFORM STUDIES ABOUT THE INTERACTIONS BETWEEN ENVIRONMENT AND STANDARDS SURFACE

Fabio L. Cacais<sup>1</sup>, Victor M. Loayza<sup>2</sup>, Anderson Beatrici<sup>3</sup>, Amsterdam J. Mendonça<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia, Brasil facacais@inmetro.gov.br

<sup>2</sup> Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia, Brasil vmloayza@inmetro.gov.br

<sup>3</sup> Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia, Brasil abeatrici@inmetro.gov.br

<sup>4</sup> Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia, Brasil ajmendonca@inmetro.gov.br

**Abstract:** This work shows a characterization process of a stainless steel alloy which can be used for making high accuracy mass standards for studies of the effects, of the interaction between environment and standard's surface. In order to obtain information about the chemical and phase composition of the stainless steel was performed microstructural analysis using Electron Dispersive Spectroscopy (EDS), Electron Backscatter Diffraction (EBSD) and X-ray Diffraction. Additionally, physical properties measurements were performed to verify compliance with International Recommendation OIML R-111 for accuracy class E<sub>1</sub> standard weights. Results show that the stainless steel alloy is suitable for making high accuracy mass standards.

## 1. INTRODUCTION

The mass unit of the International System of Units (SI), the kilogram, is defined as an artifact, the international prototype of the kilogram. The international prototype of the kilogram is made from an alloy of Pt-Ir and is kept in the custody of the BIPM together with their six official copies and its mass stability is checked periodically from comparisons with their copies [1].

The traceability chain of the NMIs primary mass standards to the international prototype is formed by comparative weighing, with high accuracy, carried in air and it is started by the comparison between national kilogram prototypes and BIPM Pt-Ir work standards [2], as results are obtained combined uncertainties to mass values, for national prototypes, around 6 µg [3].

Due to the high cost of the Pt-Ir alloy, the NMIs maintains stainless steel secondary standards of 1 kg which are calibrated against to the national prototypes obtaining combined uncertainties to mass values, to these standards, around 20 µg [4].

The largest component of uncertainty in comparisons of stainless steel mass standards against national prototypes is due to correction of the air buoyancy effect during weighing. This component of uncertainty could be reduced by performing calibration, in vacuum, of secondary standards against national prototypes [5]. However,

in order to perform weighing in vacuum it is necessary to know the adsorption and desorption phenomena (especially water vapor) which occur on mass standards' surface when kept in ambient air and under vacuum [6-8] as well as how these phenomena affect their long-term mass stability. For this purpose, several research papers have been published by NMIs about the mass stability of Pt-Ir and stainless steel mass standards when kept in air and under vacuum [9-13], in contaminated environment [14] and under hydrostatic weighing conditions [15].

It is shown in this paper, the characterization of a commercial stainless steel alloy, which will be used to fabricate high accuracy standards suitable for studies of the effects of the interaction between environment and mass standards' surface, and how these effects influence their long-term mass stability. This commercial alloy is identified by its brazilian manufacturer, Villares Metals, as VI 138 (ASTM F 138) [16].

In this work, the characterization is performed in two steps. The first one consisted of the chemical and phases analysis of Energy Dispersive Spectroscopy - EDS, Electron Backscatter Diffraction - EBSD and X-ray Diffraction. In order to verify the presence of magnetic phases, by applying these techniques it is intended to obtain information about the chemical composition and crystal structure of the stainless steel alloy. The second step provided the verification that the stainless steel alloy samples meet the

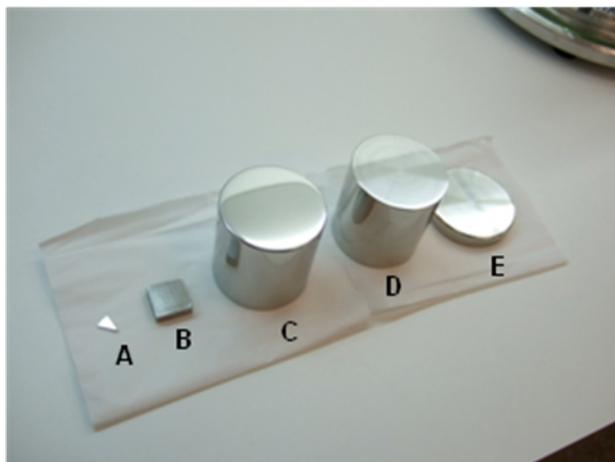
technical requirements of OIML R-111 [17-18], for accuracy class  $E_1$ . As results of this step, the values of density, magnetic susceptibility, residual magnetization, roughness and hardness are determined for the investigated samples.

The results of the characterization process will allow identifying if the alloy is suitable for making high accuracy mass standards by both the absence of magnetic phases and for compliance with the requirements of OIML R-111.

## 2. METHODOLOGY

### 2.1. Samples

In order to perform the characterization five samples were taken from a single stainless steel bar. The samples identified as A, B, C, D and E (Figure 1) have different shapes and dimensions due to size limitations imposed by the instruments used for the specific type of analysis.



*Fig. 1. Samples analyzed in this work.*

### 2.2 Determination of the Chemical Composition by EDS Technique

The EDS technique detects X-rays emitted by the sample during bombardment by an electron beam to characterize the elemental composition of the analyzed sample. When the sample is bombarded by electron beam of SEM (Scanning Electron Microscope), electrons are ejected from the atoms on the surface of the sample. The resulting electron vacancies are filled by electrons from a higher energy state, and an X-ray is emitted to balance the

energy difference between the two electrons' states. The energy spectrum is characteristic for the given chemical composition of the sample from which it was emitted.

The EDS X-ray detector measures the relative intensity of emitted X-rays and their energy, and then the sample's X-ray energy values are presented in an EDS spectrum and they are compared with known characteristic X-ray energy values to determine in a semi-quantitative way the presence of an element in the sample. Elements with atomic numbers ranging from that of beryllium to uranium can be detected [19].

The EDS results presented in this paper, for two regions on sample A, were obtained by Microscopy Laboratory of Materials Metrology Division of Inmetro using the SEM model Quanta 2000 from FEI. This instrument was set up for accelerating voltage of 20 kV, magnification of 200x and "dead time" of 28%.

### 2.3 Determination of the Grain Orientation by EBSD Technique

EBSD operates by arranging a highly polished flat sample at a shallow angle. With an accelerating voltage of 10-30 kV, and incident beam currents of 1-50 nA, electron diffraction occurs from the incident beam point on the sample surface. With the beam stationary, an EBSD pattern (EBSP) emanates spherically from this point. The EBSP formed is unique for each material. When the primary beam interacts with the crystal lattice low energy loss backscattered electrons are channeled and are subject to path differences that lead to constructive and destructive interference. If a phosphor screen is placed at short distance from the tilted sample, in the path of the diffracted electrons, a diffraction pattern can be seen. The EBSP detector is attached to a free port on the SEM chamber. The detector is in fact a digital camera. Its CCD chip is illuminated by the phosphor screen that intersects the spherical diffraction pattern. The phosphor converts the diffracted electrons into light suitable for the CCD camera to record. Specialized computer software analyzes the EBSP and with a *priori* information about the candidate phase under the beam, the software determines all possible orientations for each phase and reports the best fit as an orientation map [20].

The results of EBSD technique, for sample A, were obtained by the Microscopy Laboratory using the

same system used in the EDS analysis with the same acceleration voltage (20 kV) and considering austenitic phase for the sample.

#### 2.4 Determination of the Crystal Structure of the Alloy Phases by X-ray Diffraction

The phenomenon of X-ray diffraction in crystalline materials occurs due to the wavelength of X-rays being the same order of magnitude of the distance between the atoms in a crystal. The fundamental law that describes the phenomenon of X-ray diffraction, i.e., that relates the incident wavelength, the distance between atoms and the angle of deflection of the incident beam is the Bragg's law [21].

The measurements of X-ray diffraction for the sample B were carried out, by the Diffraction and Spectroscopy Laboratory of Inmetro, using the, D8 FOS diffractometer (Bruker AXS) with copper K<sub>α</sub> X-ray source and graphite monocromator to eliminate K<sub>β</sub> radiation and the fluorescence signal.

#### 2.5. Density Measurement

In Mass Laboratory of Inmetro, density measurements are performed by hydrostatic comparison at the volume comparator Mettler Toledo VC1005, this comparator uses as hydrostatic fluid the commercial fluid FC 40 produced by 3M. The hydrostatic comparison method used with VC1005 was developed for determining the volume of standard weights of OIML accuracy class E<sub>1</sub>, similar in nominal mass, density and volumetric thermal expansion coefficient [22].

The density of sample C was determined by hydrostatic comparison against to 1 kg volume standard (about 125 cm<sup>3</sup>), identified as VP 086.

#### 2.6. Magnetic Susceptibility and Residual Magnetization Measurement

The measurements of magnetic susceptibility and residual magnetization of sample C were performed

at Mass Laboratory using a susceptometer developed by BIPM [23].

#### 2.7. Roughness Measurement

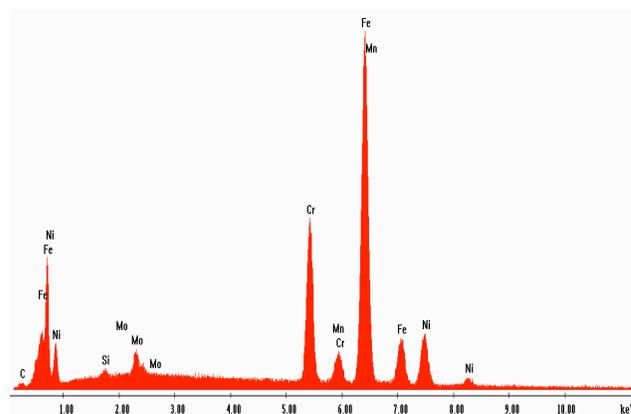
The roughness parameters R<sub>a</sub> and R<sub>z</sub>, of sample D, were determined by Dimensional Metrology Laboratory with the roughness measurement device Perthometer Concept PGK using a probe with radius of 2 mm and in angle of 90°. These parameters were measured according to ISO 4287 (1997), ISO 4288 (1996) and ISO 5436-1 (2000).

#### 2.8. Hardness Measurement

The hardness measurements, for the sample E, were performed using a hardness testing machine and a Vickers diamond indenter in accordance with ABNT NBR NM ISO 6507:2008 - Parte 1.

### 3. RESULTS

Figure 2 shows the energy peaks, in the EDS spectrum, corresponding to chemical elements found in the sample A.



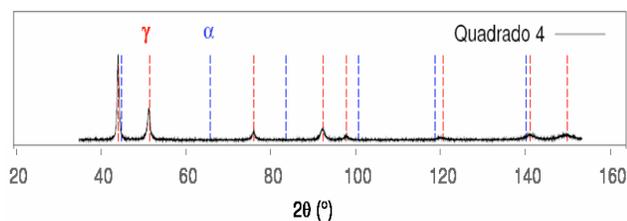
*Fig. 2. EDS Spectrum.*

The orientation map for central region of the austenitic sample A is shown in Figure 3.



**Fig. 3.** EBSD orientation map (scale 90 μm) for the austenitic sample and inverse pole figure.

The X-ray diffraction pattern, intensity as a function of scattering angle, for sample B, is shown in Figure 4.



**Fig. 4.** X-ray diffraction pattern, γ red dashed lines correspond to austenitic peaks and α blue dashed lines correspond to ferritic peaks.

Table 1 presents the measurement values of density, magnetic susceptibility, residual magnetization and roughness, their uncertainties and limits for these parameters specified in OIML R-111. Also, the results of measurement hardness, its uncertainty and limit value for hardness of stainless steel ASTM F 138, from reference [24], converted to Vickers hardness scale [25] are shown in Table 1.

**Table 1.** Measurement results, uncertainty ( $k=2$ ) and limits to density, magnetic susceptibility, residual magnetization, roughness and hardness

Quantity	Value	Uncertainty	Limits
Density (kg/m <sup>3</sup> )	7990	1	7934 – 8067
Magnetic Suceptibility (10 <sup>-3</sup> )	3,26	0,65	20
Residual Magnetization (μT)	0,1	0,02	2,5
Roughness R <sub>a</sub> (μm)	0,039	0,005	0,1
Roughness R <sub>z</sub> (μm)	0,341	0,040	0,5
Hardness (HV1)	178	7	257

#### 4. DISCUSSION

The results obtained by EDS technique showed the presence of following chemical elements C , Cr , Ni, Si, Mo, Mn and Fe which correspond to the elements of ASTM F 138.

It can be observed on the orientation map provided by EBSD, considering the inverse pole figure, that the sample not presented ferritic phase and the grains are randomly orientated and so non magnetic.

The pattern of X-ray diffraction shows peaks corresponding to the austenitic phase (γ peaks) within of the limit of detection.

The use of several techniques for determining the crystal phase is justified when one of these techniques provides indirect information, such as that from EDS technique. The results obtained for the magnetic susceptibility and residual magnetization can corroborate the results of EBSD in order to identify the absence of magnetism in the stainless steel alloy because a non magnetic alloy should exhibit low magnetic susceptibility and residual magnetization. The results presented in Table 1 indicate that all parameters are within the limits specified by the references.

## 5. CONCLUSIONS

In this work was performed the characterization of the VI 138 stainless steel alloy in order to verify whether this alloy has physical properties suitable for making high-accuracy standards for conducting research on the influence of the interaction between environment and mass standards' surface, on its long-term mass stability.

From the results of microstructural analysis obtained by EBSD, X-ray diffraction and chemical composition provided by EDS one can conclude that sample is austenitic.

The low measurement values for magnetic susceptibility and residual magnetization are compatible with the information, provided by EBSD, that the alloy is non magnetic. Thus both information confirm that VI 138 stainless steel is non magnetic.

The measurement results of density, magnetic susceptibility, residual magnetization, roughness  $R_a$ , roughness  $R_z$  and hardness meet the technical requirements of OIML R-111  $E_1$  accuracy class.

As the final conclusion of this work, the VI 138 stainless steel alloy is suitable for making high accuracy mass standards.

## ACKNOWLEDGEMENTS

The authors thank to Villares Metals for providing the stainless steel sample bar for this research.

The authors would like to thank to Claudia S. Castro from Fluids Laboratory, to Taeko Fukuhara from Microscopy Laboratory and to Oleksii Kuznetsov from the Diffraction and Spectroscopy Laboratory by their collaborations in this work.

## REFERENCES

- [1] Girard G., "The Third Periodic Verification of National Prototypes of the Kilogram (1988-1992)", *Metrologia*, vol. 31, pp. 317-336, 1994.
- [2] Cumpson P. J. and Seah M. P., "Stability of Reference Masses I: Evidence for Possible Variations in the Mass of Reference Kilograms Arising from Mercury Contamination", *Metrologia*, vol. 31, pp. 21-26, 1994.
- [3] Glaser M., Borys M., Ratschko D. and Schwartz R., "Redefinition of the kilogram and the impact on its future dissemination", *Metrologia*, vol. 47, pp. 419-428, 2010.
- [4] Angelini E., Bianco P. and Plassa M., "Instability of Stainless Steel Reference Weights due to Corrosion Phenomena", *Corrosion Science*, vol. 40, No. 7, pp. 1139-1148, 1998.
- [5] Picard A. and Fang H., "Methods to determine water vapour sorption on mass standards", *Metrologia*, vol. 41, pp. 333-339, 2004.
- [6] Schwartz R., "Precision Determination of Adsorption Layers on Stainless Steel Mass Standards by Mass comparison and Ellipsometry Part I: Adsorption Isotherms in Air", *Metrologia*, vol. 31, pp. 117-128, 1994.
- [7] Schwartz R., "Precision Determination of Adsorption Layers on Stainless Steel Mass Standards by Mass comparison and Ellipsometry Part II: Sorption Phenomena in Vacuum", *Metrologia*, vol. 31, pp. 129-136, 1994.
- [8] Calcatelli A. Bergoglio M. and Plassa M., "Adsorption/desorption on Pt/Ir alloy used for mass standards", *Vacuum*, vol. 48, No. 7-9, pp. 613-616, 1997.
- [9] Silvestri Z., "Caracterisation physico-chimique de surface des etalons de masse", These de Doctorat, Conservatoire National des Arts et Metiers, 2005.
- [10] Mizushima S., "The improvement of the adsorption characteristics of stainless steel surfaces by sputter-deposited films", *Metrologia*, vol. 44, pp. 161-166, 2007.
- [11] Davidson S., "A review of surface contamination and the stability of standard masses", *Metrologia*, vol. 40, pp. 324-338, 2003.
- [12] Kochsiek M., "Measurement of Water Adsorption Layers on Metal Surfaces", *Metrologia*, vol. 18, pp. 153-159, 1982.
- [13] Davidson S., "Determination of the effect of transfer between vacuum and air on mass standards of platinum-iridium and stainless steel", *Metrologia*, vol. 47, pp. 487-497, 2010.
- [14] Martínez M., "Estudio de la Contaminación Superficial de las pesas sometidas a medio ambiente contaminado", Tesis de Maestria, Instituto Tecnológico de Aguas Calientes, 2007.
- [15] Ramirez L. et al, "Estudio de la Interacción de líquidos con la superficie de patrones de masa de alta exactitud de acero inoxidable", Simposio de Metrología, México, pp. 1-9, 2010.

- 
- [16] Villares Metals, "Aço Inoxidável para implantes ortopédicos VI 138", [http://www.villaresmetals.com.br/portuguese/files/FT\\_30\\_VI138.pdf](http://www.villaresmetals.com.br/portuguese/files/FT_30_VI138.pdf), consulting in 01/06/2012.
- [17] OIML R111-1, "Weights of classes E1, E2, F1, F2, M1, M1-2, M2, M2-3 and M3, Part 1: Metrological and technical requirements" , Edition 2004 (E).
- [18] López M. et al, "Estudio de la Contaminación Superficial de Pesas de Alta Exactitud. Parte I: Caracterización de las Pesas", Simposio de Metrologia, México, pp. 1-6, 2006.
- [19] Hanke L., Handbook of Analytical Methods for Materials, Ch. Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS), pp. 13-14, Materials Evaluation and Engineering Inc., 2001.
- [20] Zhou W. and Wang Z., Scanning Microscopy for Nanotechnology Techniques and Applications, Ch. 2, pp. 41-75, , Springer, 2006.
- [21] Miranda M., "Quantificação das Fases Austenítica e Ferrítica no Aço Inoxidável Duplex Submetido a Vários Tratamentos Térmicos", Tese de Mestrado, Universidade Federal do Ceará, 2004.
- [22] Schoonover R. M. and Nater R., "An efficient method for measuring the density (or volume) of similar objects", presented at Measurement Science Conference, Anaheim, CA, Jan. 25–26, 1996.
- [23] Davis R. S., "Determining the Magnetic Properties of 1 kg Mass Standards", J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. Vol. 100, No. 3, pp. 209-225, 1995.
- [24] ASTM F138 - 03, "Standard Specification for Wrought 18Chromium - 14Nickel - 2.5Molybdenum Stainless Steel Bar and Wire
- [25] ASTM E140 - 07, "Standard Hardness Conversion Tables for Metals Relationship Among Brinell Hardness, Vickers Hardness, Rockwell Hardness, Superficial Hardness, Knoop Hardness, and Scleroscope Hardness", 2007.

## CALIBRACIÓN DE SISTEMAS DE PESAR UTILIZANDO UN MEDIDOR DE FLUJO TIPO CORIOLIS.

Fis. Pablo Canalejo Cabrera<sup>1</sup>, Ing. Felipe González Rojas<sup>2</sup>,

<sup>1</sup>Internacional de Bienes, Servicios e Ingeniería, S.A. de C.V.

Rayas 66 B, Col. Valle Gómez, Del Venustiano Carranza, 15210, México, DF  
(55) 55374566, (55) 55374606, (55) 57590858, [info@ibsei.com](mailto:info@ibsei.com), [www.ibsei.com](http://www.ibsei.com)

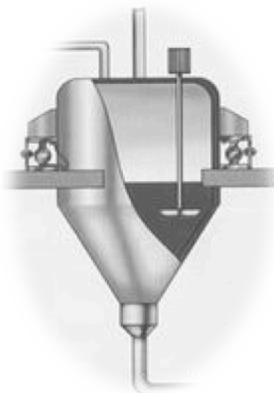
<sup>2</sup>Centro de Ingeniería y Desarrollo Industrial.

Av. Playa Pie de la Cuesta, No. 702, Desarrollo San Pablo, Querétaro, Qro, México  
(442) 211 98 00, 01 800 552 20 40, [fgrojas@cidesi.mx](mailto:fgrojas@cidesi.mx), [www.cidesi.mx](http://www.cidesi.mx)

**Resumen:** Se presentan los resultados de la calibración de un sistema de pesar, integrado por un tanque montado sobre celdas de carga, utilizando como patrón un medidor de flujo tipo Coriolis calibrado en unidades de masa. Los resultados fueron comparados con los resultados de la calibración del mismo sistema de pesar utilizando pesas patrón y aplicando el método de comparación directa y el método de enlaces sucesivos.

### INTRODUCCIÓN

En esta ponencia se aborda el tema de la calibración de los sistemas de pesaje de los procesos industriales integrados por un tanque apoyado o suspendido en celdas de carga conectadas a un dispositivo de procesamiento de dato y un dispositivo indicador de masa (Ver Fig. 1), un PLC o una computadora que controla el proceso. Para abreviar, a estos sistemas se les denomina en adelante, sistemas de pesar.



**Fig. 1.** Sistemas de pesar con tanque suspendido sobre celdas de carga

En la sección 1 se fundamenta el trabajo realizado, que consistió en la calibración de un sistema de pesar utilizando como patrón un medidor de flujo tipo Coriolis indicando en unidades de masa. Los resultados fueron comparados con los resultados de la calibración del mismo sistema de pesar utilizando pesas y aplicando el método de

comparación directa y el método de enlaces sucesivos.

En la sección 2 se describe el sistema de pesar calibrado y el equipo utilizado. Los resultados se presentan y discuten en la sección 3. En la sección 4 se presentan las conclusiones y las recomendaciones y finalmente se indica la bibliografía utilizada como referencia.

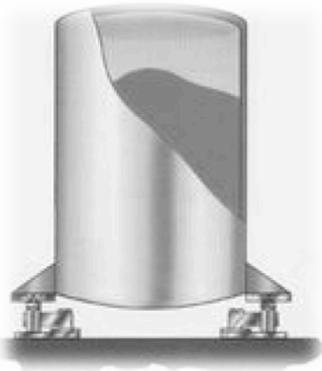
### AGRADECIMIENTOS

Al personal técnico de IBSEI que realizó las pruebas y a los compañeros del subcomité de masa de la entidad mexicana de acreditación (ema), Ing. Enrique Contreras de Ingeniería en Sistemas y Pesaje, Ing. Jesús Vázquez de Mettler Toledo, Ing. Fernando Mora de Inscó de México, Ing. Erick Rojas de Seitonk de México e Ing. Isaías Cruz de Sartomex, por el apoyo.

### 1. FUNDAMENTACIÓN

En México hay sistemas de pesar en la industria, ubicados en lugares de difícil acceso con pesas o sin estructura apropiada para colocarlas pesas (Ver Fig. 2).

Dependiendo de la capacidad máxima (Max) del sistema y el diseño del tanque, se pueden usar dispositivos para colocarlas pesas, pero cuando se trata de sistemas de pesar con Max = 20 t o 30 t, esos dispositivos son muy costosos y de mucho riesgo para la integridad del sistema y la seguridad del personal.



**Fig. 2.** Sistema de pesar apoyado sobre celdas de carga, sin estructura para colocar pesas patrones.

Cuando no se puede calibrar un sistema de pesar utilizando pesas hay que aplicar procedimientos alternativos, que permitan generar cargas cuya masa convencional satisfaga los requisitos de exactitud y pueda ser determinada de manera trazable.

En México, los laboratorios acreditados ante la ema para calibrar instrumentos para pesar que operan en régimen estático, utilizan procedimientos basados en la Guía [1], publicada en 2008 por la ema y el Centro Nacional de Metrología (CENAM). La Guía se basa en la Euramet cg.18 versión 01 [2], cuya versión actual es la 03 [3], actualmente en revisión. Estas Guías no hacen referencia a ningún procedimiento alternativo, por lo que no ofrecen la solución al problema que nos ocupa, no exclusivo de México.

En Inglaterra, por ejemplo, se busca una solución aplicando un Código de Práctica publicado en 2003 y revisado en 2011[4]. En el Prefacio del documento se puede leer la siguiente declaración:

*“Este documento es una Guía para el personal técnico y las organizaciones involucradas en la calibración de los sistemas de pesaje de los procesos industriales. Se espera lograr la competencia de la autoridad de calibración a través de una acreditación de conformidad con la BS EN ISO/IEC 17025”.*

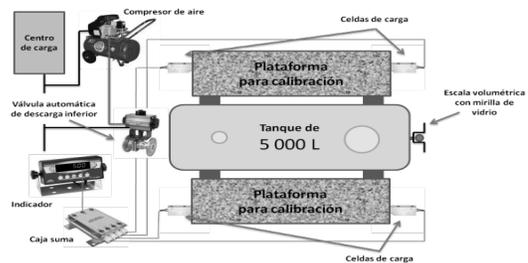
En ese mismo sentido, el subcomité de masa recomendó a la ema en 2010 ampliar las sub áreas de calibración de instrumentos para pesar [5], aunque hasta la fecha ningún laboratorio ha solicitado la evaluación de procedimientos alternativos.

El Código de Práctica considera, entre otros, el uso de medidores de flujo de desplazamiento positivo. En este trabajo se describe el uso de un medidor tipo Coriolis en unidades de masa. Los resultados se comparan con los obtenidos aplicando los procedimientos tradicionales.

**2. EQUIPOS Y PROCEDIMIENTOS**

El sistema de pesar calibrado es un tanque horizontal de 5 000 L, montado en 4 celdas de carga (Ver Fig.3). El sistema fue configurado para 5 000 kg con resolución de la escala de 1 kg (5 000 divisiones).

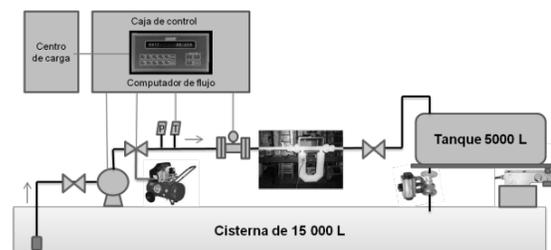
En ninguna de las pruebas se evaluó el efecto de la histéresis. El sistema se usa para pesadas ascendentes. Tampoco se realizaron pruebas de excentricidad. El efecto es despreciable cuando se pesan líquidos.



**Fig. 3.** Sistema de pesar bajo calibración

**2.1 Calibración con flujómetro**

Se utilizó un medidor Micromotion tipo Coriolis, serie Elite, modelo CMF300, conexiones clamp de 75 mm y transmisor 1700. El medidor fue conectado a un sistema de medición con control automático de arranque y paro, usado para programar las cargas de prueba, controlar el flujo, garantizar la condición de manguera llena y evitar fugas y presencia de aire (Ver Fig. 4).



**Fig. 4.** Sistema de medición de flujo

El medidor fue calibrado antes de las pruebas. Para la calibración se aplicó el método gravimétrico. Las indicaciones de temperatura y densidad del medidor fueron ajustadas. El factor de calibración (FC) del medidor para un flujo de 500 kg/min a 20,5 °C es 1.0000 con incertidumbre expandida ( $k = 2$ ) de 0.09 % del FC.

### 2.1.1 Procedimiento con el Coriolis

El sistema fue conectado 1 h antes de las pruebas. Se inhabilitó la función de mantenimiento de cero. Se aplicó una precarga para humedecer el tanque, ajustar el flujo, comprobar fugas y aire en el sistema de medición y determinar el criterio de lectura. Antes de la descarga, se comprobó la hermeticidad de la válvula. Se considero un tiempo de escurrido de 2 min.

Después de comprobar el funcionamiento del sistema, se realizó el ajuste de la curva característica con 2 500 kg. La prueba de repetibilidad incluyo 3 mediciones de una carga de prueba de 2 500 kg. Después de cada vaciado se observó el tiempo de escurrido. Antes y después de cada medicion se midieron los parámetros ambientales y la temperatura del líquido.

La prueba de los errores de indicación fue realizada con 5 cargas ascendentes sin retorno a cero usando agua filtrada a flujo estable de 500 kg/min. Las mediciones se realizaron en condición húmeda y manguera llena. Las lecturas, incluyendo las lecturas sin carga antes y después de cada prueba, fueron registradas considerando el criterio de lectura.

## 2.2 Calibración por comparación directa

Se utilizaron pesas de 500 kg de la marca Revuelta, calibradas con la incertidumbre especificada en la NOM-038-SCFI-2000 [6] para la clase  $M_3$  con  $n = 10\ 000$ . Las pesas están fabricadas con láminas de acero al carbón soldadas, están rellenas de material solido de alta densidad y cuentan con cavidad de ajuste superior sellada con plomo. Sus medidas exteriores son 60 cm x 60 cm x 30 cm. La densidad estimada por métodos geométricos es del orden de 4 900 kg/m<sup>3</sup>.

### 2.2.1 Procedimiento de comparación directa

Se observó el tiempo de calentamiento del sistema de pesar y se inhabilitó la función de

mantenimiento de cero. Se realizó una precarga cercana a Max para determinar el criterio de lectura. La curva característica del sistema de pesar fue ajustada con 2 500 kg.

Se midieron los parámetros ambientales antes y después las pruebas. Las lecturas fueron registradas considerando el criterio de lectura. Las pruebas de repetibilidad y de los errores de indicación fueron realizadas aplicando el mismo método de carga y los mismos valores nominales de las cargas de prueba aplicadas en la calibración con flujómetro. Las cargas de prueba fueron conformadas sólo con pesas.

## 2.3 Calibración utilizando pesas y agua como material de sustitución

Se utilizaron 2 pesas de 500 kg y el sistema de medición para generar cargas de sustitución.

### 2.3.1 Procedimiento de enlaces sucesivos

Se observó el tiempo de calentamiento. Se inhabilitó el mantenimiento de cero. Se realizó una precarga cercana a Max, usando el sistema de medición de flujo. La curva característica fue ajustada con 2 500 kg, combinando pesas y agua. Se midieron los parámetros ambientales antes y después de las pruebas. Las lecturas fueron registradas considerando el criterio de lectura.

Las pruebas de repetibilidad y de los errores de indicación fueron realizadas aplicando las mismas cargas de prueba. Las cargas fueron conformadas con pesas y agua.

## 3. Presentación y discusión de los resultados

Se realizaron 5 calibraciones diferentes con cada método, en días diferentes y con diferentes técnicos. Los resultados con pesas fueron evaluados de acuerdo a la Guía ema-CENAM. Los resultados con el medidor de Coriolis fueron evaluadas usando el modelo siguiente:

$$E = I - m_{ref} \quad (1)$$

Donde:

$I$  es la indicación del sistema de pesar, y  $m_{ref}$  la masa (convencional) de referencia.

Para la indicación del sistema de pesar se consideraron correcciones por redondeo con carga ( $C_L$ ) y sin carga ( $C_0$ ), repetibilidad ( $C_s$ ) y deriva en cero ( $C_d$ ).

Para la masa de referencia se consideraron correcciones por el factor de corrección del medidor ( $K_f$ ), el redondeo de la indicación del medidor ( $Z_L$ ) y el empuje del aire ( $Z_B$ ). Teniendo en cuenta las correcciones, la ecuación 1 se puede escribir de la forma:

$$E = (L + C_0 + C_L + C_s + C_d) - (I_c K_f Z_B^{-1} + Z_L) \quad (2)$$

### 3.1 Estimados de las correcciones y sus incertidumbres

#### 3.1.1 Redondeo de las indicaciones del sistema de pesar con y sin carga ( $C_0$ , $C_L$ )

Se asumió una distribución rectangular con límites simétricos iguales a la mitad de la resolución de la escala. El mejor estimado fue cero y las incertidumbres, la desviación estándar de la distribución.

#### 3.1.2 Repetibilidad ( $C_s$ ) y Reproducibilidad

Para la repetibilidad y la reproducibilidad se asumieron distribuciones rectangulares cuyos límites fueron la mayor y la menor de las indicaciones. El mejor estimado de las correcciones fue cero y las incertidumbres, las desviaciones estándar de las distribuciones.

#### 3.1.3 No retorno a cero ( $C_d$ )

Se estimó, en términos relativos, asumiendo una distribución rectangular cuyos límites son 0 y la diferencia entre las indicaciones sin carga al final y al inicio de cada prueba, dividida por la carga máxima evaluada. El mejor estimado de la corrección fue cero y la incertidumbre, en términos absolutos, se calculó multiplicando cada indicación del instrumento por el intervalo de valores y dividiendo por raíz de 3.

#### 3.1.4 Factor de corrección del medidor ( $K_f$ )

El factor de corrección del medidor y su incertidumbre se declaran en el Informe de Calibración. El mejor estimado de la corrección es el valor declarado para el flujo de llenado. La incertidumbre se estima dividiendo la

incertidumbre expandida por el factor de cobertura declarado en el Informe.

#### 3.1.5 Empuje del aire ( $Z_B$ )

A las temperaturas de la calibración el valor de la densidad del agua usada en las calibraciones se mantuvo entre  $1\,000\text{ kg/m}^3$  y  $1\,001\text{ kg/m}^3$ . En ese intervalo, el mejor estimado del factor de corrección por empuje del aire es 1.0011, tomado de la Tabla 1 de la OIML R105 [7]. El mejor estimado de la incertidumbre se determinó como la desviación estándar de una distribución rectangular con límites simétricos iguales al 10 % de la corrección.

#### 3.1.6 Resolución del medidor ( $Z_L$ )

Se asumió una distribución rectangular con límites simétricos iguales a la mitad de la resolución de la escala. El mejor estimado de la corrección fue cero y de la incertidumbre, la desviación estándar de la distribución.

### 3.3 Resultados

En la Tabla 1 se presentan los resultados de los estimados de la repetibilidad y la reproducibilidad obtenidos en las diferentes pruebas. Las letras F, C y E se refieren a las pruebas con medidor de flujo, pesas por comparación directa y pesas usando material de sustitución, respectivamente.

**Tabla 1 Prueba de repetibilidad**

Calibración	Repetibilidad (kg)		
	F	C	E
1	0.9	0.3	0.5
2	0.8	0.3	0.6
3	0.7	0	0.5
4	0.8	0	0.6
5	0.9	0.3	0.6
promedio	0.82	0.18	0.56
reproducibilidad	0.06	0.09	0.03

Las diferencias que se muestran en la Tabla 1 se deben a que, a diferencia la calibración por comparación directa, en la prueba con flujómetro y por enlaces sucesivos, la repetibilidad está afectada significativamente por la repetibilidad del sistema de medición de flujo y el proceso de vaciado. Llama la atención que para todos los métodos la reproducibilidad, fue menor que la repetibilidad, lo que probablemente se deba a la baja resolución del sistema de pesar calibrado.

En la Tabla de 2 se muestran los resultados promedios de las 5 pruebas aplicadas para los errores de indicación con el medidor de flujo. En la Tabla E se refiere al error de indicación y U a la incertidumbre expandida con  $k=2$ .

**Tabla 2** Prueba de los errores de indicación con flujómetro.

Carga	Prueba de errores de indicación		
	E(kg)	U(kg)	U (%)
0	0.0	1.8	
1000	0.8	2.1	0.21
2000	1.0	2.7	0.13
3000	1.2	3.6	0.12
4000	1.8	4.4	0.11
5000	2.2	5.5	0.11
0	2.2		

La incertidumbre relativa expandida es similar a la que se obtiene en la calibración del tanque aplicando métodos volumétricos.

En la Tabla 3 se muestran las incertidumbres de cada una de las correcciones para la indicación del sistema de pesar en la prueba con el medidor de flujo. Como se puede apreciar, las contribuciones por repetibilidad y deriva son las que más aportan.

**Tabla 3** Contribuciones de incertidumbre (correcciones a la indicación en kg)

Carga	$u(C_0)$	$u(C_L)$	$u(C_s)$	$u(C_d)$	$u(I)$
0	0.3	0.3	0.82	0.0	0.9
1000	0.3	0.3	0.82	0.2	0.9
2000	0.3	0.3	0.82	0.5	1.0
3000	0.3	0.3	0.82	0.7	1.1
4000	0.3	0.3	0.82	0.9	1.3
5000	0.3	0.3	0.82	1.2	1.5

La contribución por repetibilidad depende del método y en menor grado, del sistema calibrado. La contribución por deriva depende del sistema y en menor grado, del método. Se pudiera obtener un mejor resultado para la deriva si mejoran las características y el desempeño del sistema, sin embargo, es más difícil mejorar la repetibilidad.

En la Tabla 4 se muestran las incertidumbres de las correcciones para  $m_{ref}$ .

**Tabla 4** Contribuciones de incertidumbre (correcciones a la masa de referencia en kg)

Carga	$u(K_f)$	$u(Z_B)$	$u(Z_L)$	$u(m_{ref})$
0	0.0	0.00	0.03	0.03
1000	0.5	0.03	0.03	0.50
2000	0.9	0.06	0.03	0.90
3000	1.4	0.09	0.03	1.40
4000	1.8	0.12	0.03	1.80
5000	2.3	0.14	0.03	2.30

Las contribuciones por empuje del aire y por resolución son despreciables. El medidor fue configurado con resolución de la escala igual a 0.1 kg.

En las Tablas 5 y 6 se muestran los promedios de los errores de indicación para las cargas evaluadas por comparación directa y enlaces, respectivamente.

**Tabla 5** Errores de indicación (comparación directa).

Carga	Prueba de errores de indicación		
	E (kg)	U (kg)	U (%)
0	0.0	1.2	
1000	0.0	1.0	0.10
2000	0.0	1.1	0.06
3000	0.8	1.2	0.04
4000	1.0	1.4	0.03
5000	1.2	1.6	0.03
0	0.0		

**Tabla 6** Errores de indicación (enlaces).

Carga	Prueba de errores de indicación		
	E (kg)	U (kg)	U (%)
0	0.0	1.0	
1000	0.5	1.1	0.11
2000	0.5	1.4	0.07
3000	1.5	2.5	0.08
4000	2.0	3.8	0.09
5000	2.0	5.3	0.11
0	2.0		

En las Tablas 2, 5 y 6 se observa que las incertidumbres en Max obtenidas por los métodos del flujómetro y de enlaces son similares, aunque, como debe esperarse, ambas son mayores que la obtenida por comparación directa.

En la Fig. 5 se observa que las incertidumbres obtenidas por los 3 procedimientos se traslapan en todas las cargas.

Los 3 métodos muestran la misma tendencia en el error de indicación, siendo menor la pendiente del método de comparación directa. Los resultados demuestran que para calibrar un sistema de pesar es factible usar el método del flujómetro.

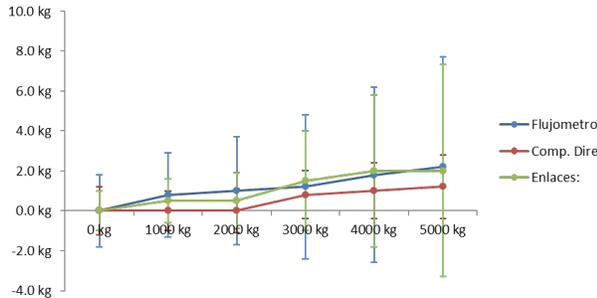


Fig. 5. Errores e incertidumbres

La consistencia de los resultados de las pruebas fue evaluada aplicando un análisis de varianza aplicando las pruebas de Fischer. En las Tablas 7 y 8 se muestran los resultados para  $\alpha=0.05\%$ .

Tabla 7 Resultados de la prueba de Fischer.

Fuente de variación	grados de libertad (v)	Suma cuadrática	Estadígrafo $F_o$
Tratamiento	2	1.69	1.45
Error	15	8.79	

El valor obtenido para el estadígrafo de Fischer  $F_o$  fue menor que el valor crítico  $F=3.68$ , por lo que se asume como válida la hipótesis nula ( $H_o$ ) de que las medias de los procedimientos empleados son consistentes.

Tabla 8 Valor P de la prueba de Fischer

Fuente de variación	varianza	Valor P
Entre grupos	0.85	0.27
Intra grupos	0.56	

De igual forma, el valor P obtenido es mayor que  $\alpha=0.05$  por lo que se confirma que las medias de los procedimientos empleados son consistentes.

Para una mayor confirmación de la consistencia de los resultados se aplicó un análisis basado en los estimadores h y k de Mandel [9].

El grafico h (Ver Fig. 6) muestra que los resultados de los procedimientos tuvieron un comportamiento sistemático; siendo más predictivos los resultados de la comparación directa en todo el intervalo calibrado. El grafico h muestra que no hubo resultados atípicos, es decir, hubo congruencia en todos los resultados.

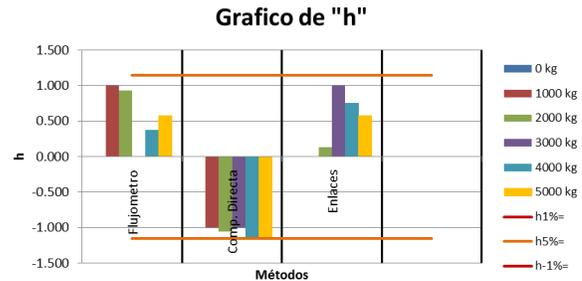


Fig. 6. Estimador h de Mandel

El grafico k (Ver Fig. 7) muestra una mayor variabilidad en las pruebas con flujómetro y enlaces, con un valor alejado del centro del conjunto de datos. Sin embargo esta variabilidad esta contenida en la incertidumbre de cada método y no es significativa como lo demuestran los valores de  $E_n \leq 1$ .

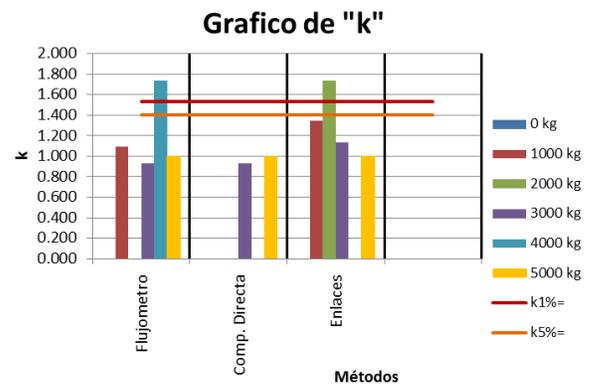


Fig. 7. Estimador k de Mandel

En conjunto el grafico h y k muestra una similitud entre el procedimiento del flujómetro y de enlaces sucesivos, lo que demuestra la factibilidad del primero, que es más ventajoso que el segundo en la practica.

La concordancia de los resultados fue evaluada aplicando el error normalizado ( $E_n$ ) [8]. Todos los valores de  $E_n$  son menores que 1 para todas las cargas.

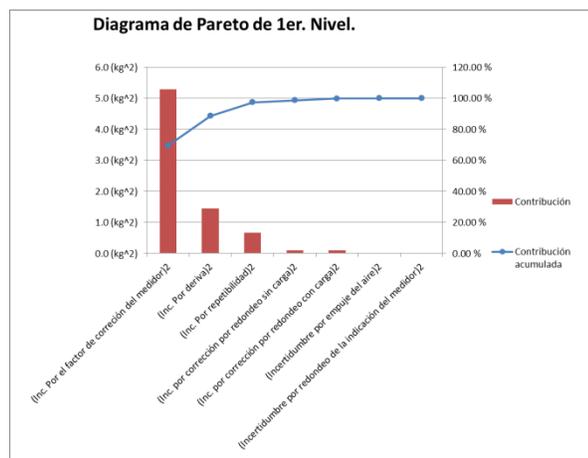
#### 4. Conclusiones y recomendaciones

La Guía de Trazabilidad e Incertidumbres ema-CENAM para la calibración de instrumentos para pesar de funcionamiento no automático pudiera ser revisada y complementada para que pueda aplicarse cuando no sea posible usar pesas patrones.

El procedimiento de calibración utilizando un medidor de flujo tipo Coriolis es concordante con los procedimientos por comparación directa utilizando pesas y por enlaces sucesivos aplicando pesas y material de sustitución. De modo que los sistemas de pesar se pueden calibrar utilizando un medidor de flujo tipo Coriolis.

Se debe prestar especial atención a las pruebas de repetibilidad, la deriva del sistema y la incertidumbre de calibración de medidor utilizado como patrón, si se desea mejorar la incertidumbre de calibración aplicando el método del flujómetro.

En el modelo descrito, se pudieran considerar otras fuentes de incertidumbre, aunque probablemente sean despreciables debido al peso de las contribuciones por repetibilidad, deriva y del factor de corrección del medidor. Esto, obviamente, tendría que demostrarse (ver Fig. 8).



**Fig. 8.** Diagrama de Pareto de las contribuciones de incertidumbre en el punto calibrado de 5000 kg para el método por comparación con flujómetro.

La incertidumbre de calibración obtenida utilizando el medidor de Coriolis para la capacidad máxima es de 0.11 %, similar a la que se obtiene normalmente en la calibración volumétrica de un tanque empleando medidores de flujo.

El método, sin dudas, ofrece muchas ventajas, como la disminución de los tiempos, los costos y los riesgos de calibración, pero la factibilidad del uso de este método siempre será determinada por el cliente, quien debe evaluar si la incertidumbre obtenida satisface sus especificaciones y sus necesidades.

#### Bibliografía

- [1]. Guía Técnica sobre Trazabilidad e Incertidumbres en masa. Calibración de instrumentos para pesar de funcionamiento no automático, ema-CENAM, México 2008
- [2]. EURAMET/cg-18/v.01 Guidelines on the Calibration of Non-Automatic Weighing Instruments, 2007.
- [3]. EURAMET/cg-18/v.03 Guidelines on the Calibration of Non-Automatic Weighing Instruments, 2011 (actualmente en revisión).
- [4]. A Code of Practice for the Calibration of Industrial Process Weighing Systems, Institute of Measurement and Control, 2011.
- [5]. Clasificación de sub áreas principales para la participación en programas de ensayo de aptitud de laboratorios de calibración, Revisión 01, 2012, Entidad mexicana de acreditación.
- [6]. NOM-038-SCFI-2000 Pesas de clases de exactitud  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $F_1$ ,  $F_2$ ,  $M_1$ ,  $M_2$  y  $M_3$
- [7]. OIML R105 1993, Direct mass flow measuring systems for quantities of liquids.
- [8]. ISO13528 Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons.
- [9]. NMX-CH-5725-2-IMNC-2006 Exactitud (veracidad y precisión) de resultados y métodos de medición —Parte 2: Método básico para la determinación de la repetibilidad y la reproducibilidad de un método de medición normalizado.

# ANÁLISIS DE ENSAYOS DE APTITUD EN METROLOGÍA DIMENSIONAL Y MÉTODO DE ANÁLISIS PROPUESTO

Miguel Viliesid Alonso y Carlos Colín Castellanos  
Centro Nacional de Metrología, CENAM  
km 4.5 Carretera a Los Cués, El Marqués, Qro. 76246  
(01-442) 211-0574

**Resumen:** Se presentan los tipos de Ensayos de Aptitud (EA) que se aplican y sus características. Se discute porqué se prefiere el uso de la media aritmética en lugar de la media ponderada. Se establece cuántos participantes se requieren para obtener un Valor de Referencia que sea metrológicamente superior. Argumentamos porqué considerar un parámetro que caracterice la desviación, adicional al comúnmente utilizado Error Normalizado. A partir del caso de un EA con un solo mensurando, se generalizan los parámetros mencionados al caso de múltiples mensurandos analizados conjuntamente. Presentamos el procedimiento iterativo de eliminación de "valores aislados"<sup>1</sup> e ilustramos su aplicación mediante dos ejemplos de comparaciones internacionales en el área de Metrología Dimensional. Se presentan las conclusiones del método propuesto.

## 1. INTRODUCCIÓN

La norma NMX-EC-17025-IMNC:2010 [1] y los organismos de acreditación requieren de la participación regular de los laboratorios de calibración en lo que se ha llamado Ensayos de Aptitud (**EA**), con el objeto de demostrar competencia técnica para obtener resultados técnicamente válidos. Los proveedores de este tipo de ejercicios y, en particular el CENAM en México, se enfrentan a diseñar adecuadamente y analizar los datos de los EA. Estos frecuentemente tienen muchas particularidades que considerar para poder obtener la información necesaria y el análisis, contrariamente a lo que se puede pensar *a priori*, no es trivial.

Para el caso de calibración de patrones e instrumentos de medición, las opciones de EA se reducen a dos tipos de ejercicios:

- Pruebas por Artefacto (**PA**) y
- Comparaciones Inter-laboratorio (**CI**).

En cualquiera de los dos casos, es necesario conocer el valor de referencia<sup>1</sup> (**VR**) del EA.

Una PA puede tener un solo participante caso en el cual el laboratorio participante simplemente mide uno o unos artefactos cuyos valores de calibración son previamente conocidos. Esos valores de calibración deben haber sido determinados por alguna técnica metrológicamente superior a la que aplica el laboratorio bajo examen, de tal suerte que la incertidumbre del VR sea significativamente

menor a la del laboratorio. En términos prácticos recomendamos cuando menos la tercera parte de la incertidumbre del laboratorio.

Una CI es similar pero participa forzosamente más de un laboratorio. Una CI en la que se conoce previamente el VR es similar a una PA pero con varios participantes. Otra cosa es una CI en la que no se conoce previamente el VR y, precisamente el ejercicio de comparación servirá para determinarlo. La media aritmética, ec. (2), es el método elemental para determinarlo aunque también se utiliza comúnmente la media ponderada por los inversos del cuadrado de las incertidumbres, ec. (3), enunciadas por los participantes. Si se aplica el segundo método, surgen dos problemas en nuestra opinión: ¿qué tan confiables son las incertidumbres enunciadas por los participantes?; y ¿cómo eliminar los "Valores Aislados"<sup>2</sup> (**VA**) o inconsistentes?

Aunque existen recomendaciones para evaluar estadísticamente la consistencia de los datos [8,9, 10,11], estos métodos no nos parecen adecuados y a que, desafortunadamente, se basan en las incertidumbres enunciadas por los participantes, mismas que no consideramos confiables. Preferimos utilizar la media aritmética y proponemos un método que estimamos sencillo y eficaz para eliminar los VA.

Para eliminarlos, es necesario tener un criterio para juzgar el desempeño de los participantes. La norma

<sup>1</sup> También llamado valor asignado.

<sup>2</sup> Del término inglés *outlier*. También traducido como valor atípico.

NMX-EC-043-1-IMNC-2005 [2] sugiere algunos criterios en el Apéndice A entre ellos, el más utilizado es el del Error Normalizado ( $E_N$ ). Hemos visto utilizar el  $E_N$  indiscriminadamente como único parámetro de juicio siendo que éste puede conducir con frecuencia a conclusiones erróneas. Proponemos utilizar un parámetro adicional al uso único del  $E_N$  el cual se propone a continuación. Creemos que el análisis aquí presentado puede aplicarse a otras magnitudes distintas a las manejadas en Metrología Dimensional (MD), pero todavía no tenemos experiencia al respecto. En particular, en el área química existen otras propuestas mencionadas en las referencias [12.13].

## 2. PRUEBAS POR ARTEFACTO CONTRA COMPARACIONES INTER-LABORATORIO

Las PA presentan varias ventajas prácticas con respecto a las CI.

- Cuentan con un VR obtenido por una técnica jerárquicamente superior (con menor incertidumbre) y, por lo tanto, plenamente confiable.
- No requieren organización de: la circulación de un conjunto de artefactos; la coordinación de los participantes; y el compromiso de estos últimos de participar en fechas precisas.
- Si hay un solo participante se puede efectuar en cualquier momento que el proveedor del EA y el participante acuerden. Dado que no hay que esperar a que termine la circulación entre múltiples participantes, los resultados deben estar disponibles en menos tiempo.
- El análisis necesario para obtener el VR es sencillo con respecto a otros métodos [8, 9, 10, 11] existentes.

Por las razones ante expuestas, los autores son favorables a las PA en general siempre que sea posible efectuarlas. Por razones de optimización del tiempo invertido y de disponibilidad de artefactos para el ejercicio, a veces el proveedor de EA requiere contar con varios a participantes y así circular un solo juego de artefactos convirtiendo la PA con varios participantes, que también puede ser llamada una CI con VR conocido.

## 3. COMPARACIONES INTER-LABORATORIO CON VALOR DE REFERENCIA DESCONOCIDO

Como ya dijimos, este tipo de comparaciones es imprescindible cuando no se puede determinar el

VR por otro método superior pues del ejercicio mismo surgirá el VR.

### 3.1 Número mínimo de participantes

Es necesario contar con un VR que sea metrologicamente superior a los valores de los participantes en la CI. Esto se logra teniendo un número grande de participantes,  $n$ , como se puede deducir de la ec. (1). Sugerimos que la incertidumbre del VR sea cuando menos de la tercera parte de la de los participantes para garantizar un valor metrologicamente superior. Para el caso en que se considera la media aritmética como VR, la incertidumbre<sup>3</sup> de ésta se calcula como:

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

Donde:  $n$ , es el número de participantes,

$x_i$ , es el valor del participante  $i$ ,

$i = 1, 2, \dots, n$ ,

$\bar{x}$ , es la media aritmética o VR y

$u(\bar{x})$  y  $u(x_i)$  son las incertidumbres correspondientes.

Si suponemos las incertidumbres de los participantes iguales, para efecto de un cálculo somero, obtenemos que deba cumplirse  $n \geq 9$  para que la incertidumbre de la media sea de la tercera parte. Aunque las incertidumbres no sean estrictamente iguales, suelen ser del mismo orden de magnitud y se obtendría un límite de participantes aproximadamente igual.

### 3.2 La media aritmética contra la media ponderada

Existen dos alternativas para el cálculo del VR: la media aritmética  $\bar{x}$ , ec. (2), o la media ponderada por el inverso del cuadrado de las incertidumbres  $x_w$ , ec. (3). En nuestra opinión, una **comparación compara** lo que **"es comparable"**, es decir, valores de más o menos la misma "calidad", o dicho de otra manera, con incertidumbres similares.

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad x_w = \frac{\sum_{i=1}^n x_i u^{-2}(x_i)}{\sum_{i=1}^n u^{-2}(x_i)} \quad (2, 3)$$

A manera de ejemplo, en una comparación participan dos laboratorios, el primero con una

<sup>3</sup> Es la llamada incertidumbre interna, depende únicamente de las incertidumbres declaradas por los participantes y no de su desempeño en la CI.

incertidumbre cinco veces mayor a la del segundo. Admitiendo que ambas incertidumbres están razonablemente estimadas, sus valores revelan que el último cuenta con una técnica metrológicamente superior al primero y podría incluso proporcionarle el VR en una PA al primero.

Por otro lado, si las incertidumbres de los participantes son similares, el efecto de la ponderación se pierde. En el límite, cuando las incertidumbres de los participantes son exactamente iguales, la media ponderada se convierte en la media aritmética. Si además consideramos que las incertidumbres declaradas no son confiables, como lo hemos podido comprobar, y, sobre todo, dado que no son datos experimentales sino estimaciones; ¿qué caso tiene alterar los cálculos del VR mediante la introducción de factores “incierto” como dichas incertidumbres?

**3.3 Error Normalizado y desviación de un resultado**

El error normalizado con respecto a VR, considerando la media aritmética  $\bar{x}$  como tal, se define como:

$$E_{Ni} = |d_i| / U(d_i) \tag{4}$$

Donde:  $|d_i| = |x_i - \bar{x}|$ , (5)

$$U(d_i) = 2 \cdot \sqrt{u^2(x_i) + u^2(\bar{x})}$$

Si  $x_i$  no contribuye al cálculo de  $\bar{x}$  y (6)

$$U(d_i) = 2 \cdot \sqrt{u^2(x_i) + u^2(\bar{x}) - (2/n)u^2(x_i)}$$

Si  $x_i$  contribuye al cálculo de  $\bar{x}$ . (7)

$E_N$  es un cociente que compara la diferencia entre el laboratorio  $i$  y el VR con respecto a la incertidumbre de dicha diferencia. Cuando  $E_N > 1$ , quiere decir que la diferencia supera a la incertidumbre y, por lo tanto, dicho resultado no es consistente con las incertidumbres introducidas; donde la incertidumbre de dicha diferencia está dada por las ecuaciones (6) o (7) de acuerdo al caso.

En estas ecuaciones, la incertidumbre del VR es menor que la del laboratorio de manera que esta última domina el valor de la incertidumbre de la diferencia. En principio, los laboratorios son libres de declarar cualquier valor de incertidumbre. Si un laboratorio declara una incertidumbre grande, la incertidumbre de la diferencia – el denominador –

será grande, y  $E_N$  será pequeño y muy posiblemente menor a 1 lo que indicaría consistencia. Sin embargo, la diferencia con respecto al VR puede ser significativa, pero esto no se detecta en el valor del  $E_N$ . Este es el peligro de utilizar este parámetro en exclusiva.

Por lo tanto, consideramos, además del Error Normalizado  $E_N$ , el valor absoluto de la diferencia del resultado del laboratorio respecto del VR, ec. (5), para juzgar el desempeño de un laboratorio.

**3.4 Error Normalizado promedio y desviación cuadrática media del conjunto de resultados**

En el caso de múltiples mensurandos en un ejercicio de comparación la dificultad estriba en poder condensar la información para poder emitir un juicio sobre el desempeño general de un participante. El caso de múltiples mensurandos puede ser por ejemplo varias lecturas en un mismo instrumento, varios puntos sobre una escala o varios patrones. A continuación proponemos una forma de analizar toda la información en su conjunto, si bien esto no excluye el análisis de cada mensurando por separado. Dependiendo de la naturaleza del “experimento” que representa cada medición un análisis o el otro o ambos pueden ser adecuados. Esto dependerá básicamente de si cada mensurando es independiente del resto o es parte de un mismo proceso de medición.

Introducimos así la generalización del valor absoluto de la diferencia del resultado del laboratorio respecto del VR mostrado en la ec. (5), que en el caso de varios mensurandos se puede calcular como la Desviación Cuadrática Media ( $\delta_{RMS}$ ) definida como el valor eficaz de las desviaciones, ec. (8). Este parámetro único condensa en él el conjunto de las desviaciones del participante en todos los mensurandos.

$$\delta_{RMS} = \sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 / n} \tag{8}$$

Este valor tiene unidades y se puede establecer un límite para el mismo en función de las tolerancias establecidas en una norma, o simplemente por experiencia empírica y conocimiento de dicha calibración. Este parámetro nos da una idea del desempeño de cada participante en forma global e independiente de las incertidumbres que haya declarado.

Asimismo, será necesario hablar de un Error Normalizado promedio ( $\bar{E}_N$ ) para condensar también

la información del conjunto de  $E_N$  obtenidos para todos los mensurandos (9).

$$\bar{E}_N = \frac{1}{n} \sum_{i=0}^n E_{Ni} \quad (9)$$

**3.5 Procedimiento de eliminación de “valores aislados”**

Una vez definidos los dos parámetros previos (8,9), establecemos el método para determinar los VA a eliminar. Procedemos en forma iterativa calculando el VR inicialmente considerando a todos los participantes y calculando, tanto el  $\delta_{RMS}$  como el  $\bar{E}_N$  para cada uno de ellos. A continuación, se ordenan los laboratorios de acuerdo al  $\delta_{RMS}$  de mayor a menor junto con el correspondiente  $\bar{E}_N$  y se procede iterativamente de acuerdo al diagrama de flujo de la **Figura 1**. El candidato a eliminar en cada iteración es el primero en la lista o, si acaso, el segundo o tercero de acuerdo al diagrama de la **Figura 1**.

El procedimiento considera los mayores valores tanto de  $\delta_{RMS}$  así como los valores de  $E_N$ . En general estos coinciden, pero en caso que no, se le da prioridad a la eliminación del valor que tenga el mayor  $E_N$  siempre y cuando sea mayor a 1. A cada iteración se calcula un nuevo VR sin el VA eliminado.

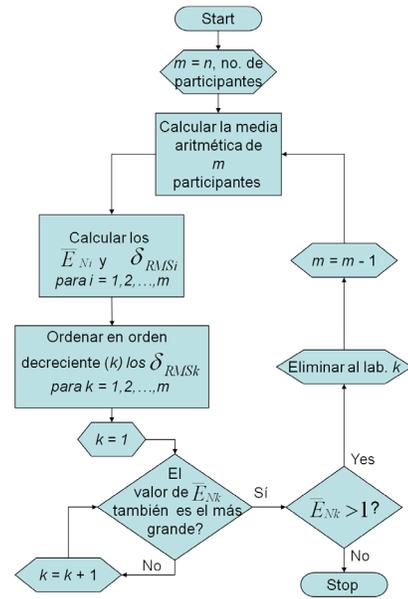
**4. RESULTADOS**

**4.1 Eliminación de “valores aislados”: caso con un solo mensurando**

Se consideran los valores de 8 participantes de la medición por interferometría de un bloque patrón de acero de 75 mm de una comparación internacional recientemente realizada [3]. Dado que es un solo mensurando,  $\delta_{RMS}$  es el valor absoluto de la diferencia  $|d_i|$ , ec. (5). Tras ordenar de acuerdo a estos valores en orden decreciente se obtiene la **Tabla 1**.

No hay ninguna duda, el laboratorio con la mayor diferencia tiene también el mayor valor de  $E_N$  y ésta es mayor a 1. Este laboratorio se elimina, se recalcula el VR y se elabora una nueva tabla en orden decreciente de  $|d_i|$  (**Tabla 2**).

El primero en la lista nuevamente tiene el mayor valor de  $|d_i|$  y también tiene el  $E_N$  más grande y superior a 1. Se elimina. Nótese que en la **Tabla 1** este laboratorio era el tercero en la lista y ahora quedó en primero. Nuevamente se elabora una tabla con los participantes restantes (**Tabla 3**).



**Fig. 1.** Procedimiento de eliminación de VA.

**Tabla 1.-** Orden inicial de desempeño de participantes con su valor de referencia.

Longitud Nominal	75 mm	
	$ d_i $	$E_N$
3	112.3	2.7
2	68.8	2.4
4	48.3	1.9
8	31.8	0.8
7	26.8	0.7
1	12.8	0.4
6	12.8	0.4
5	7.8	0.3
VR =		-87.3 nm

**Tabla 2.-** Orden de desempeño de participantes tras primera iteración con su valor de referencia.

Longitud Nominal	75 mm	
	$ d_i $	$E_N$
4	64.3	2.6
2	52.7	1.9
8	15.7	0.4
7	10.7	0.3
5	8.3	0.3
1	3.3	0.1
6	3.3	0.1
VR =		-103.3 nm

Una vez más, el primero en la lista tiene también el mayor valor de  $E_N$  y éste es mayor a 1. Procedemos a eliminarlo. Finalmente obtenemos la **Tabla 4** donde  $E_N < 1$  para todos los participantes en la lista. Es decir, los valores restantes en la tabla son consistentes con las incertidumbres declaradas. Al final de la tabla se muestran también los valores de  $|d_i|$  y  $E_N$  de los laboratorios que sucesivamente fueron eliminados. Se confirma que están significativamente desviados y que sus  $E_N$  son superiores a 1.

**Tabla 3.-** Orden de desempeño de participantes tras segunda iteración con su valor de referencia.

Longitud Nominal	75 mm	
Laboratorio	$ d_i $	$E_N$
2	42.0	1.5
5	19.0	0.6
1	14.0	0.4
6	14.0	0.5
8	5.0	0.1
7	0.0	0.0
VR =		-114.0 nm

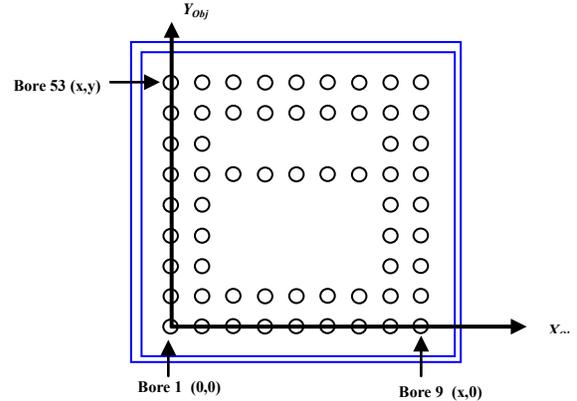
**Tabla 4.-** Orden final del desempeño de los participantes junto con el valor de referencia final. El proceso se detiene pues todos los  $E_N > 1$ . En la parte inferior se muestran los valores de los tres laboratorios eliminados.

Longitud Nominal	75 mm	
Laboratorio	$ d_i $	$E_N$
8	13.4	0.4
5	10.6	0.4
7	8.4	0.2
1	5.6	0.2
6	5.6	0.2
VR =		-105.6 nm
3	130.6	2.7
4	66.6	2.3
2	50.4	1.6

**4.2 Eliminación de “valores aislados”: caso de múltiples mensurandos**

Para ilustrar este caso, consideramos una comparación [5] donde realmente hay muchos mensurandos (61 coordenadas  $(x,y)$  en el plano), pero estos no son independientes sino que se

determinan en un mismo ejercicio de medición. Es una comparación que, por su naturaleza, se deben de analizar en forma conjunta todos los mensurandos. Se trata de la determinación de las distancias del centro de los orificios cilíndricos de una “placa de agujeros” respecto del centro del agujero de referencia (Bore 1) con coordenadas  $(0,0)$  como se muestra en la **Figura 2**.



**Fig. 2.** Placa de agujeros cilíndricos. Se selecciona un Agujero de referencia (Bore 1) respecto del que se determinan las distancias a los centros del resto de los agujeros. Cada distancia es un mensurando.

La **Tabla 5** muestra los valores iniciales tanto de  $\delta_{RMS}$  como de  $\bar{E}_N$  de los participantes ya ordenados en la forma descrita. No se muestran los 61 valores de referencia pero a cada iteración se recalcula cada uno de estos como la media aritmética.

**Tabla 5.-** Orden inicial de desempeño de participantes.

Laboratory	$\delta_{RMS}$ ( $\mu\text{m}$ )	$\bar{E}_N$
9	1.984	3.27
1	1.029	1.96
2	0.444	1.44
6	0.400	1.16
7	0.277	1.06
12	0.385	0.88
10	0.315	0.78
3	0.268	0.72
8	0.219	0.65
11	0.217	0.65
5	0.398	0.49
4	0.261	0.48

El primer participante en la lista tiene tanto el mayor valor de  $\delta_{RMS}$  como el  $\bar{E}_N$  mayor y mayor a 1. Luego entonces se elimina y se recalculan los valores de referencia (**Tabla 6**).

Nuevamente eliminamos al primero de la lista y recalculamos los valores de referencia. Obtenemos finalmente los resultados de la **Tabla 7** donde todos los errores normalizados son menores a 1.

**Tabla 6.-** Orden de desempeño tras la primera iteración.

Laboratory	$\delta_{RMS}$ ( $\mu\text{m}$ )	$\bar{E}_N$
<b>1</b>	<b>1.203</b>	<b>2.45</b>
<b>2</b>	0.279	1.09
6	0.228	0.80
7	0.137	0.63
12	0.224	0.56
3	0.149	0.50
11	0.093	0.43
10	0.141	0.42
8	0.113	0.39
4	0.134	0.30
5	0.226	0.30

**Tabla 7.-** Valores de  $\delta_{RMS}$  y  $\bar{E}_N$  finales de los participantes en la comparación por orden de desempeño. En la parte inferior se muestran dichos valores para los participantes que fueron eliminados en el proceso.

Laboratory	$\delta_{RMS}$ ( $\mu\text{m}$ )	$\bar{E}_N$
11	0.139	0.77
2	0.170	0.72
3	0.178	0.56
7	0.107	0.50
8	0.142	0.46
6	0.113	0.44
4	0.159	0.36
12	0.139	0.36
5	0.122	0.17
10	0.050	0.17
<b>1</b>	<b>1.323</b>	<b>2.54</b>
<b>9</b>	<b>2.281</b>	<b>3.87</b>

## 6. CONCLUSIONES

- Se presentan los dos tipos de EA que pueden tener lugar en calibración y se recomienda efectuar PA de uno o varios participantes en vez de CI siempre que sea posible.
- Se recomienda porqué se prefiere el uso de la media aritmética en vez de la media ponderada en las CI.
- Se hace hincapié en la necesidad de contar con un VR metrológicamente superior en las CI. Se sugiere, por lo tanto, que tenga una incertidumbre menor a 1/3 de la menor de las incertidumbres enunciadas por los participantes. Se deduce que el número de participantes debe ser mayo a 9.
- Se argumenta porqué se debe de considerar un parámetro que caracterice la desviación, adicional al  $E_N$ , pues este último resulta insuficiente para juzgar el desempeño de los participantes en un EA.
- Se generaliza este parámetro así como el  $E_N$  al caso de múltiples mensurandos que se analizan globalmente mediante el  $\delta_{RMS}$  y el  $\bar{E}_N$ .
- Se ilustra con dos casos, uno con un solo mensurando y uno con múltiples mensurandos que se analizan por este método. Ambos resultados corresponden a comparaciones internacionales y fueron plenamente aceptados por los participantes y por el medio involucrado en comparaciones.
- Se recomienda el método presentado. Es sencillo, confiable y fácil de implementar.
- Presenta la gran ventaja, de acuerdo a nuestra argumentación, que no utiliza las incertidumbres declaradas por los participantes para el cálculo del valor de referencia.

## REFERENCIAS

- [1] **NMX-EC-17025-IMNC-2010**, *Requisitos Generales para la Competencia de los Laboratorios de Ensayos y de Calibración*, Instituto Mexicano de Normalización y Certificación, A.C., C. de México, 2006.
- [2] **NMX-EC-043-1-IMNC-2005**, *Ensayos de aptitud por comparaciones inter laboratorios- Parte 2: Selección y uso de ensayos de aptitud por organismos de acreditación de laboratorios*, Instituto Mexicano de Normalización y Certificación, A.C., C. de México, 2005.

- [3] **Colín C., Viliesid M. et al**, *SIM Regional Key Comparison SIM.L:2007 Calibration of GaugeBlocks by Optical Interferometry Final Draft*. June 2012. Pronto en el sitio del BIPM, <http://www.bipm.fr>.
- [4] **Thalmann R.**, *CCL-K1 Final report, Calibration of gauge blocks by interferometry*, Wabern, Switzerland, November 2000. En el sitio del BIPM, <http://www.bipm.fr>.
- [5] **Viliesid M.**, *Comparison CCL-K6 "Calibration of Coordinate Measuring Machine (CMM) Two-dimensional (2-D) Artifacts (Ball plates and Bore Plates)" Final Report, 2008- 10-27* En el sitio del BIPM,, <http://www.bipm.fr>.
- [6] **Decker J.E., Altschuler J., Beladie H., Malinovsky I., Prieto E., Stoup J., Titov A., Viliesid M., Pekelsky J.R.** *Final Report on SIM.L-K1 (SIM.4.2) Regional Comparison. Stage One: Calibration of gauge blocks by optical Interferometry*, *Metrologia*, 2007, **44**, *Tech. Suppl.*, 04001. En el sitio del BIPM, <http://www.bipm.fr>.
- [7] **Viliesid M.**, *Determinación del valor de referencia de comparaciones clave ponderando la media por los inversos de aislamiento*. Simposio de Metrología 2006, Querétaro, Qro. 25-27 de octubre. En <http://www.cenam.mx/>.
- [8] **Milton M. J. T. and Cox M. G.**, *Evaluating degrees of equivalence using 'exclusive' statistics*, *Metrologia*, **40** (2003), L1-L2.
- [9] **Cox M. G.**, *The evaluation of key comparison data: an introduction*, *Metrologia*, 2002, **39**, 587-588.
- [10] **Ratel, Guy**, *Evaluation of the uncertainty of the degree of equivalence*, *Metrologia*, **42** (2005), 140-144.
- [11] **Steele A. G., Wood M. and Douglas R. J.**, *Outlier rejection for weighted-mean KCRV*, *Metrologia*, **42** (2005), 32-38.
- [12] **NMX-CH-13528-IMNC-2007**
- [13] **IUPAC Technical Report** "The International Harmonized Protocol for the proficiency testing of analytical chemistry laboratories". *Pure Appl. Chem.*, Vol. 78, No. 1, pp. 145–196, 2006.

# EVALUACIÓN DEL DESEMPEÑO EN LOS ENSAYOS DE APTITUD DE LOS LABORATORIOS DE CALIBRACIÓN Y EL IMPACTO EN SUS CMCs

Luis O Becerra, Luis M Peña  
 Centro Nacional de Metrología  
 km 4.5 Carretera a los Cués, Mpio. El Marqués, Querétaro, México  
 442 2 11 05 73, [lbecerra@cenam.mx](mailto:lbecerra@cenam.mx), [lpena@cenam.mx](mailto:lpena@cenam.mx)

**Resumen:** Los Ensayos de Aptitud (EA) son una herramienta ampliamente utilizada que permite a los laboratorios de calibración evaluar su desempeño. Por otro lado, los EA ayudan a validar las declaraciones de incertidumbre de los laboratorios y genera confianza en los clientes sobre sus servicios. En el presente trabajo se presenta una propuesta para establecer el valor de incertidumbre de las CMCs de los laboratorios en función de su desempeño en los EA.

## 1. INTRODUCCIÓN

Con el fin de generar confianza a los clientes en los servicios de calibración y/o pruebas y soportar sus Capacidades de Medición y Calibración (CMCs), los laboratorios participan en Ensayos de Aptitud (EA), con los cuales se puede evaluar su desempeño y detectar oportunidades de mejora en su sistema de medición.

Por lo anterior, el desempeño de los laboratorios en los EA incide directamente en el reconocimiento de sus CMCs.

En el presente trabajo se presenta una propuesta para establecer el valor de incertidumbre de las CMCs de los laboratorios en función de su desempeño en los EA.

## 2. EVALUACIÓN DEL DESEMPEÑO DE LOS LABORATORIOS DE CALIBRACIÓN

Con la intención de ayudar a interpretar los resultados de los laboratorios así como permitir la comparación de objetivos específicos, usualmente se requiere calcular un estadístico para evaluar el desempeño de los laboratorios. La norma ISO/IEC 17043 [1] propone, entre otros estadísticos, el “zeta score”  $\xi$  (ec. 1) y el error normalizado  $E_n$  (ec. 2), los cuales son muy utilizados en la evaluación del desempeño de laboratorios de calibración<sup>1</sup>.

$$\xi = \frac{x_i - X_{ref}}{\sqrt{u^2(x_i) + u^2(X_{ref})}} \quad (1)$$

<sup>1</sup> Las formulas (1) y (2) se presentan para el caso en el que no existe correlación entre el valor de referencia y el resultado del laboratorio.

$$E_n = \frac{x_i - X_{ref}}{2 \times \sqrt{u^2(x_i) + u^2(X_{ref})}} \quad (2)$$

Donde:

$\xi$	“zeta score”
$E_n$	error normalizado
$x_i$	resultado del laboratorio
$u(x_i)$	incertidumbre estándar del laboratorio
$X_{ref}$	valor de referencia
$u(X_{ref})$	incertidumbre estándar del valor de referencia

El criterio para la evaluación del desempeño para  $\xi$  es,

$ \xi  \leq 2$	satisfactorio
$2 <  \xi  < 3$	cuestionable
$ \xi  \geq 3$	no satisfactorio

Para  $E_n$  el criterio de desempeño es el siguiente,

$ E_n  \leq 1.0$	satisfactorio
$ E_n  > 1.0$	no satisfactorio

Ambos estadísticos son muy similares, y los datos de entrada son el resultado declarado por el laboratorio  $x_i$ ,  $u(x_i)$  y el valor de referencia del EA,  $X_{ref}$ ,  $u(X_{ref})$ .

### 2.1 Valor de referencia

La elección del valor de referencia es una de las actividades más importantes en la elaboración del plan de un ensayo de aptitud, ya que el criterio de desempeño de los laboratorios participantes depende de éste.

La ISO/IEC 17043 [1] propone los siguientes procedimientos para obtener el valor de referencia, los cuales están ordenados de menor a mayor incertidumbre del valor asignado:

- Valores conocidos
- Valores de referencia certificados
- Valores de referencia
- Valores consensados por participantes expertos
- Valores consensados por participantes

La intención es que el valor de referencia del EA sea asignado de tal manera que los laboratorios participantes sean evaluados justamente.

### 3. PROBABILIDAD DE QUE EL VALOR DE REFERENCIA SE ENCUENTRE CONTENIDO DENTRO DEL INTERVALO DE PROBABILIDAD DEL RESULTADO DEL LABORATORIO

Los criterios de desempeño señalados en el Cap. 2, en esencia indican si la diferencia entre el resultado del laboratorio y el valor de referencia, es menor a la incertidumbre combinada de dicha diferencia.

Considerando que tanto el resultado del laboratorio como el valor de referencia del EA se pueden expresar como intervalos de probabilidad provenientes de una distribución de probabilidad normal, se puede calcular la probabilidad de que el valor verdadero del mensurando, con media  $X_{ref}$  y desviación estándar  $u(X_{ref})$ , se encuentre dentro del intervalo de probabilidad del valor declarado por el laboratorio con media  $x_i$  y desviación estándar  $u(x_i)$ , ver figura 1.

Los límites para el intervalo de probabilidad del valor declarado por el laboratorio serán:

$$[a, b] = [x_i - U(x_i), x_i + U(x_i)] \quad (3)$$

$U(x_i)$  es la incertidumbre expandida con  $U(x_i) = k \times u(x_i)$  del valor declarado por el laboratorio.

De la figura 1, se podría asumir una situación ideal (supuesto 1) en donde el intervalo de confianza estimado para el resultado del laboratorio cubre el valor de referencia; sin embargo, en los supuestos 2 y 3 en donde al considerar la incertidumbre del valor de referencia, parte del intervalo de probabilidad de dicho valor no estaría cubierto por el intervalo de probabilidad del valor declarado por laboratorio.

Este problema se puede abordar estimando la probabilidad de que el valor de referencia esté dentro del intervalo declarado por el laboratorio [2, 3].

### ¿Probabilidad?

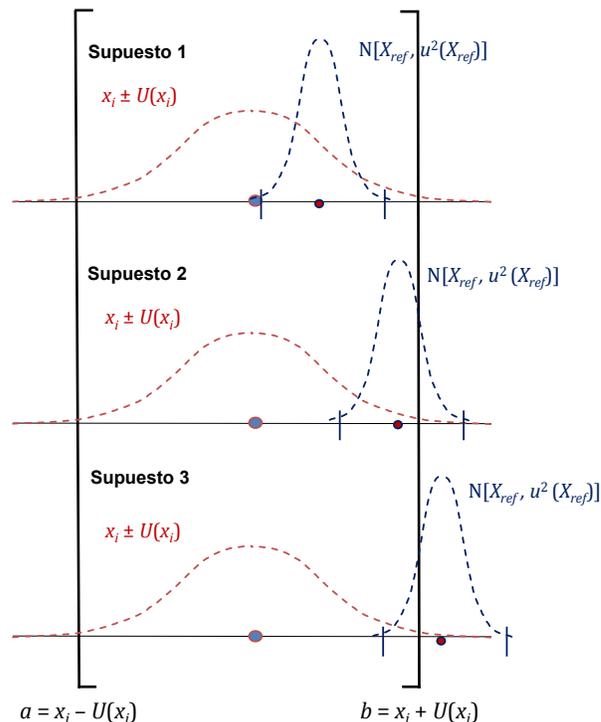


Fig. 1. Valor de referencia y resultado del laboratorio en un EA representados como intervalos de probabilidad.

La probabilidad  $p$  de que el intervalo de confianza estimado por el resultado del laboratorio incluye el intervalo de confianza estimado por el valor de referencia, se puede calcular con la siguiente expresión asumiendo normalidad en los resultados,

$$p = \Phi\left(\frac{b - X_{ref}}{u(X_{ref})}\right) - \Phi\left(\frac{a - X_{ref}}{u(X_{ref})}\right) \quad (4)$$

donde:

- $p$  es el valor de probabilidad
- $\Phi(x)$  es la función estándar de distribución acumulada para la distribución de probabilidad normal.

### 4. EJEMPLOS

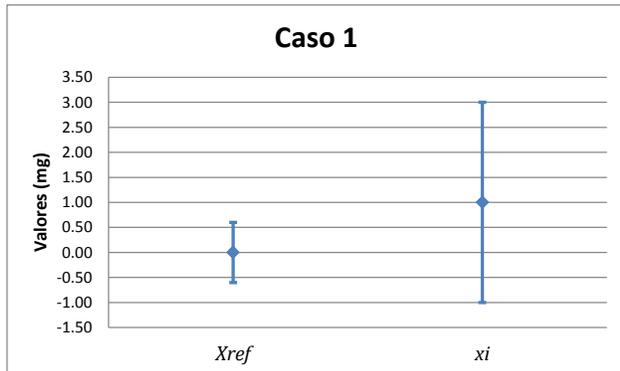
Se presentan como ejemplos, los resultados de cuatro laboratorios participantes en un EA para la calibración de pesas clase  $F_2$  [6]. Los valores

corresponden a las correcciones en masa convencional de una pesa cuyo valor nominal es de 500 g. De acuerdo con [6], la incertidumbre de calibración requerida (con  $k=2$ ) para esta pesa deber ser menor o igual a 2.7 mg.

**Caso 1** Para el primer caso se evaluará el desempeño de un laboratorio contra un valor de referencia cuya incertidumbre es de un tercio de la incertidumbre de la incertidumbre del resultado del laboratorio.

**Tabla 1.** Valor de referencia y resultado del laboratorio.

	Valor	$u, k=1$	$U, k=2$
$X_{ref}$	0.00 mg	0.30 mg	0.60 mg
$x_i$	1.0 mg	1.0 mg	2.0 mg



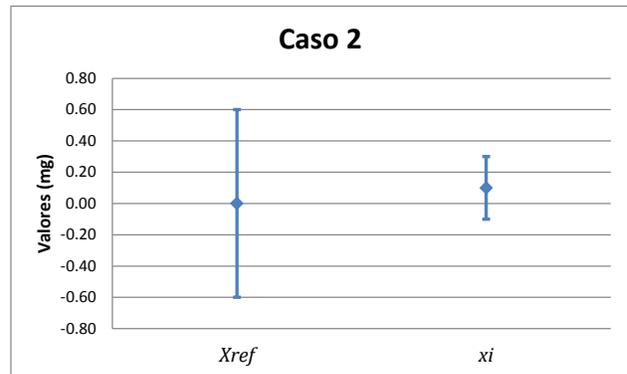
**Fig. 2.** Valor de referencia y resultado del laboratorio mostrados con incertidumbre expandida.

El error normalizado calculado para el laboratorio es  $|E_n| = 0.48$ , por lo tanto cumple con el criterio de desempeño y al calcular el valor de la probabilidad resulta  $p \approx 99.96 \%$  lo que indica que el intervalo de confianza del resultado del laboratorio cubre el valor de referencia.

**Caso 2.** En este ejemplo, se evaluará el desempeño de un laboratorio emite una incertidumbre de un tercio de la incertidumbre del valor de referencia,

**Tabla 2.** Valor de referencia y resultado del laboratorio.

	Valor	$u, k=1$	$U, k=2$
$X_{ref}$	0.00 mg	0.30 mg	0.60 mg
$x_i$	0.10 mg	0.10 mg	0.20 mg



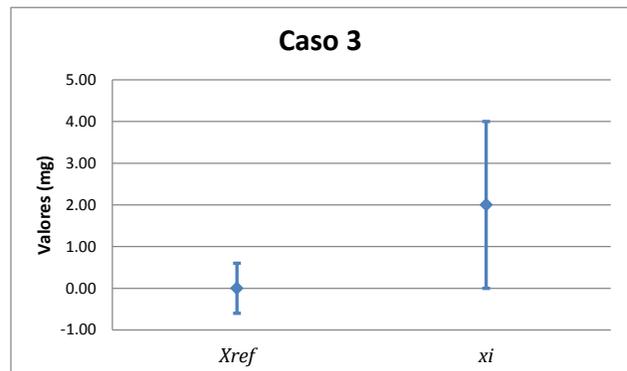
**Fig. 3.** Valor de referencia y resultado del laboratorio mostrados con incertidumbre expandida.

El error normalizado calculado para el laboratorio es  $|E_n| = 0.16$ , por lo tanto cumple con el criterio de desempeño y al calcular el valor de la probabilidad resulta  $p \approx 47.2 \%$  lo que indica una baja probabilidad de que el intervalo de confianza del resultado del laboratorio cubra el valor de referencia.

**Caso 3.** En el tercer ejemplo se evaluará el desempeño de un laboratorio contra un valor de referencia cuya incertidumbre es de un tercio de la incertidumbre del resultado del laboratorio, al igual que en el primer caso pero la diferencia es mayor.

**Tabla 3.** Valor de referencia y resultado del laboratorio.

	Valor	$u, k=1$	$U, k=2$
$X_{ref}$	0.00 mg	0.30 mg	0.60 mg
$x_i$	2.0 mg	1.0 mg	2.0 mg



**Fig. 4.** Valor de referencia y resultado del laboratorio mostrados con incertidumbre expandida.

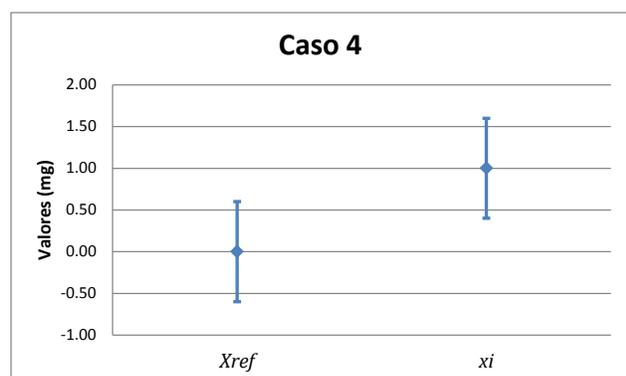
El error normalizado calculado para el laboratorio es  $|E_n| = 0.96$ , por lo tanto cumple con el criterio de desempeño y al calcular el valor de la probabilidad

resulta  $p \approx 50.0 \%$  que al igual que en el caso anterior indica una baja probabilidad de que el intervalo de confianza del resultado del laboratorio cubra el valor de referencia.

**Caso 4.** En esta situación se evalúa el desempeño de un laboratorio que emite una incertidumbre igual a la incertidumbre del valor de referencia pero presenta una diferencia significativa.

**Tabla 4.** Valor de referencia y resultado del laboratorio.

	Valor	$u, k=1$	$U, k=2$
$X_{ref}$	0.00 mg	0.30 mg	0.60 mg
$x_i$	1.0 mg	0.30 mg	0.60 mg



**Fig. 5.** Valor de referencia y resultado del laboratorio mostrados con incertidumbre expandida.

El error normalizado calculado para el laboratorio es  $|E_n| = 1.18$ , por lo tanto no cumple con el criterio de desempeño y al calcular el valor de la probabilidad resulta  $p \approx 9.12 \%$  lo que indica una probabilidad muy baja de que el intervalo de confianza del resultado del laboratorio cubra el valor de referencia.

### 5. INCERTIDUMBRE DE LOS CMCs EN FUNCIÓN DEL DESEMPEÑO DE LOS LABORATORIOS DE CALIBRACIÓN EN LOS EA

En los casos 1, 2 y 3 el error normalizado calculado es menor a 1, sin embargo no se puede ignorar que la probabilidad calculada para que el intervalo de confianza que se obtiene con el resultado declarado por los laboratorios participantes cubra el intervalo de confianza del valor de referencia es bajo (alrededor del 50 %), por otro lado, el resultado declarado por el laboratorio participante en el caso 4, evidentemente no puede soportar un valor de incertidumbre de su CMC igual a la incertidumbre

obtenida en el EA, pero ¿podría aceptarse un valor de incertidumbre mayor a la declarada en el EA para su CMC?. De ser posible, ¿cuál sería un valor de incertidumbre aceptable en su CMC en vista de su participación en el EA?

En la opinión de los autores, para todos los casos se puede aceptar un valor de incertidumbre apropiado que estime correctamente todas las posibles fuentes de incertidumbre y que otorgue a sus usuarios una probabilidad aceptable (p. ej. mayor al 90 %) de que el intervalo de confianza asociado al resultado emitido por éste cubre el valor verdadero del mensurando.

Para estimar el valor de los CMCs se deben considerar los siguientes supuestos:

- El valor de referencia tiene trazabilidad, y es confiable. El valor verdadero del mensurando está contenido en el intervalo de confianza del valor de referencia.
- La estimación de la incertidumbre del laboratorio es acorde a su sistema de medición.
- La diferencia entre el valor de referencia y el valor del laboratorio se debe a algún efecto sistemático posiblemente atribuible a este último, que no fue evaluado en la incertidumbre.
- El intervalo de confianza asociado al resultado de medición de un laboratorio debe cubrir el valor verdadero del mensurando con una alta probabilidad y la incertidumbre de este valor debe ser congruente con sus CMCs.

Un laboratorio de calibración, en vista de su participación en un EA, debería estimar la incertidumbre asociada a su CMC agregando dos nuevas componentes, la primera debida a la incertidumbre del valor de referencia del EA, y una segunda debida a la diferencia de su resultado y el valor de referencia. Esta última considerando al sesgo mostrado en el EA  $x_i - X_{ref}$ , como un semi-intervalo proveniente de una distribución de probabilidad uniforme.

La incertidumbre expandida ( $k=2$ ) que el laboratorio debe declarar en su CMC debe corresponder a la siguiente expresión:

$$U(CMC) \geq 2 \times \sqrt{u^2(x_i) + u^2(X_{ref}) + \frac{(x_i - X_{ref})^2}{3}} \quad (5)$$

Para los cuatro casos presentados en este trabajo se estimaron los límites inferiores que pueden

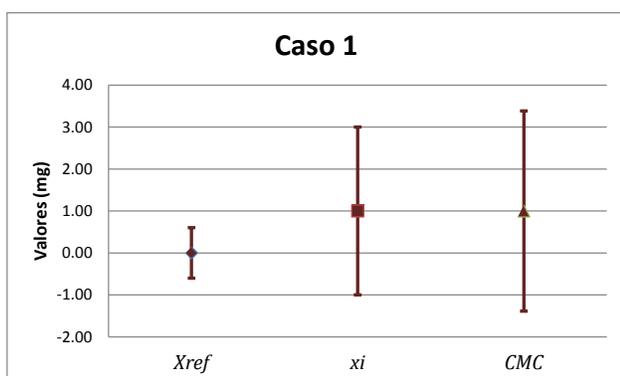
presentar como CMCs los laboratorios,  $U(CMC)$ , así como el valor de probabilidad de que el intervalo de confianza asociado al resultado del laboratorio con el nuevo valor de la incertidumbre estimada para el

CMC, cubra el intervalo de confianza del valor de referencia del EA,  $p'$ . Los resultados se muestran en la tabla 5.

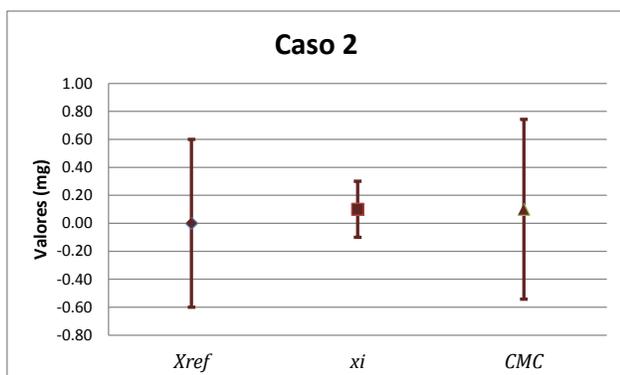
**Tabla 5.** Resumen de los datos de los ejemplos presentados en el capítulo 4, así como los errores normalizados calculados, la incertidumbre expandida de las CMCs que se soportarían así como los valores de probabilidad calculados con esta nueva estimación de incertidumbre.

	$X_{ref}$	$U(X_{ref}), k=2$	$x_i$	$U(x_i), k=2$	$dif.$	$E_n$	$p$	$U(CMC), k=2$ $\geq$	$p'$
<b>caso 1</b>	0.00 mg	0.60 mg	1.0 mg	<b>2.0 mg</b>	-1.00 mg	<b>0.48</b>	99.96%	<b>2.4 mg</b>	$\geq$ 100.00%
<b>caso 2</b>	0.00 mg	0.60 mg	0.10 mg	<b>0.20 mg</b>	-0.10 mg	<b>0.16</b>	47.19%	<b>0.64 mg</b>	$\geq$ 95.82%
<b>caso 3</b>	0.00 mg	0.60 mg	2.0 mg	<b>2.0 mg</b>	-2.00 mg	<b>0.96</b>	50.00%	<b>3.1 mg</b>	$\geq$ 99.99%
<b>caso 4</b>	0.00 mg	0.60 mg	1.00 mg	<b>0.60 mg</b>	-1.00 mg	<b>1.18</b>	9.12%	<b>1.43 mg</b>	$\geq$ 92.55%

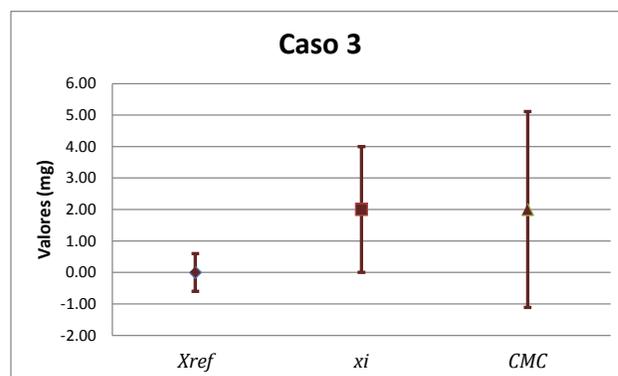
Los datos mostrados en la tabla 5 se presentan gráficamente en las figuras 6 a 9.



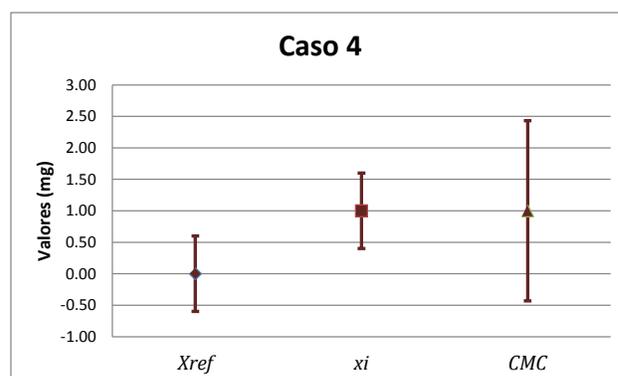
**Fig. 6.** Valor de referencia, y resultado del laboratorio mostrados con incertidumbre expandida y con la incertidumbre de la CMC estimada, para el caso 1.



**Fig. 7.** Valor de referencia, y resultado del laboratorio mostrados con incertidumbre expandida y con la incertidumbre de la CMC estimada, para el caso 2.



**Fig. 8.** Valor de referencia, y resultado del laboratorio mostrados con incertidumbre expandida y con la incertidumbre de la CMC estimada, para el caso 3.



**Fig. 9.** Valor de referencia, y resultado del laboratorio mostrados con incertidumbre expandida y con la incertidumbre de la CMC estimada, para el caso 4.

## 6. CONCLUSIONES

Las tres contribuciones identificadas para estimar la incertidumbre mínima a declarar como CMC soportada por la participación en un EA son:

- i. La incertidumbre declarada por el laboratorio
- ii. La incertidumbre del valor de referencia
- iii. El sesgo obtenido en el EA

Por lo tanto es muy importante que el laboratorio mantenga bajo control dichas contribuciones.

La primera y la tercera de ellas dependen del sistema de medición del laboratorio. Es importante que la participación del laboratorio en el EA sea realmente representativa del sistema de medición con el que usualmente ofrece los servicios relacionados a los CMCs. En los casos 1 y 3 esta es la contribución dominante de la incertidumbre estimada para sus CMCs, ver figuras 6 y 8.

La segunda contribución depende del proveedor del EA, así que un laboratorio que se encuentre en una situación similar al caso 2, ver figura 7, se observa que la estimación del valor límite de incertidumbre de la CMC va a estar dominada por la incertidumbre del valor de referencia, siendo esta situación nada deseable; por el contrario, la situación ideal sería que la contribución del valor referencia no impactara significativamente en el valor de incertidumbre de la CMC. Por tal motivo, se debe elegir con cuidado el ensayo de aptitud en el cual se desea participar.

Finalmente, la tercera contribución depende del sesgo presentado en el EA, situación ejemplificada con el caso 4, ver figura 9, en cuyo caso se requiere de un especial análisis de las posibles causas de dicho comportamiento.

Bajo esta óptica, en todos los casos, el criterio de desempeño depende de cuál sea el valor de la incertidumbre del CMC que se desea soportar con el EA con relación a la estimación del valor límite de la incertidumbre del CMC calculada de acuerdo a su participación en un EA.

Esto es, para el servicio de calibración de pesas de 500 g, clase  $F_2$ , la incertidumbre requerida de acuerdo a [6] es  $U = 2.7 \text{ mg}$  ( $k=2$ ), de los cuatro laboratorios analizados en el ejemplo, sólo el laboratorio correspondiente al caso 3 no podría soportar dicha CMC, los otros tres podrían hacerlo, independientemente del valor del error normalizado calculado para cada caso.

Con lo expuesto en este trabajo, se plantea una propuesta innovadora para determinar un valor apropiado en la incertidumbre que ofrecen los laboratorios para declarar en sus CMCs, con base en su desempeño demostrado por la participación en un EA. El valor incertidumbre,  $U(CMC)$ , considerado como el límite inferior de la CMC del laboratorio, garantiza con un valor de probabilidad alto, que el laboratorio es capaz de obtener el valor verdadero del mensurando. Por esta razón, los laboratorios deben elegir con sumo cuidado el EA para demostrar su desempeño, ya que el valor de referencia y su incertidumbre asociada a este último juega un rol transcendental dado que impactará directamente en el valor de la CMC que pretenda soportar.

## REFERENCIAS

- [1] ISO/IEC 17043:2010 Conformity assessment – General requirements for proficiency testing.
- [2] OIML TC 3/SC 5/N1 Draft 2009 - The role of the uncertainty in conformity assessment decision in legal metrology
- [3] JCGM 106 Draft 2009 - Evaluation of measurement data – The role of measurement uncertainty in conformity assessment
- [4] ISO/IEC 17000:2004 "Conformity assessment – Vocabulary and general principles".
- [5] BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP & OIML, JCGM 100:2008, GUM 1995 with minor corrections, Evaluation of measurement data – Guide to the expression of uncertainty in measurement. – September 2008.
- [6] OIML R111:2004 Weights of classes  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $F_1$ ,  $F_2$ ,  $M_1$ ,  $M_{1-2}$ ,  $M_2$ ,  $M_{2-3}$  and  $M_3$ . – Part 1: Metrological and technical requirements.

# ESTIMACIÓN DE INCERTIDUMBRE EN LA MEDICIÓN DE ESPESORES USANDO ULTRASONIDO

Ana L. López S.<sup>1</sup>, Alfredo A. Elías J.<sup>1</sup>, Rogelio Amezola L.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Grupo de Ultrasonido, División de Vibraciones y Acústica,  
Centro Nacional de Metrología (CENAM), El Marqués, Querétaro C. P. 76241  
(442) 211 0500 ext. 3592, 3515.

Correo-e: [alopez@cenam.mx](mailto:alopez@cenam.mx), [aelias@cenam.mx](mailto:aelias@cenam.mx)

<sup>2</sup>Universidad Politécnica de Santa Rosa Jauregui  
km 31 + 150 de la carretera a San José Iturbide  
Carretera federal 57 Querétaro-San Luis Potosí, Querétaro  
Correo-e: [amezola@yahoo.com](mailto:amezola@yahoo.com)

**Resumen:** Este trabajo analiza el impacto de la velocidad de propagación del ultrasonido en la medición de espesores, así como la estimación de su incertidumbre; particularmente cuando el material utilizado para ajustar el medidor de espesores previo a su uso, es diferente del material cuyo espesor se desea determinar. El modelo matemático aquí propuesto para estimar la incertidumbre de medición considera solamente la lectura obtenida con el medidor ultrasónico de espesores y las velocidades de propagación del sonido en el material medido y en el bloque de ajuste. Los resultados obtenidos con este modelo se comparan con los obtenidos utilizando un modelo de lectura directa.

## 1. INTRODUCCIÓN

Las técnicas de medición e inspección usando ultrasonido son ampliamente utilizadas en la industria nacional, como una herramienta para evaluar la sanidad de diversos materiales. La medición del espesor de un componente usando ultrasonido es de particular interés para evaluar si dicho espesor cumple con las especificaciones establecidas por una norma aplicable o por el propio fabricante. Una aplicación muy importante es la estimación del tiempo de vida o el desgaste de materiales de acero; e. g., espesor de recipientes a presión, grado de corrosión en ductos donde circulan hidrocarburos y la inspección de cordones de soldadura [1-6].

Aunque estas mediciones ultrasónicas son generalmente realizadas por técnicos certificados y en algunos casos por laboratorios acreditados; en la práctica, los resultados de este tipo de mediciones se informan sin asociarles una incertidumbre de medida [7], ya sea porque el usuario final de los resultados no lo solicita o porque las normas o guías técnicas utilizadas como referencia no lo indican explícitamente.

Desde el punto de vista metrológico y considerando la variabilidad de condiciones de medición en sitio, la capacitación del personal y las condiciones de los

instrumentos de medición, entre otros factores; es previsible encontrar una dispersión significativa en los resultados obtenidos entre varias mediciones. Aún aquellas mediciones ultrasónicas realizadas con el mayor cuidado posible por un mismo operador, con el mismo equipo en periodos relativamente cercanos, pero cuya incertidumbre de medición no se cuantifica, pueden dar resultados ciertamente discrepantes. Lo que eventualmente se traduce en dictámenes contrapuestos entre las partes de un esquema cliente-proveedor. Señalando con ello, una vez más, que el resultado de una medición ultrasónica está incompleto si no va acompañado de su correspondiente incertidumbre de medición [8].

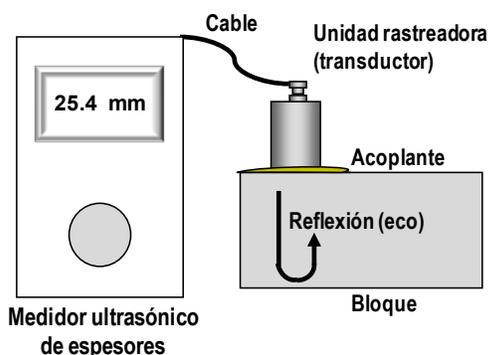
Esto es, además del valor obtenido, es importante estimar la dispersión de los valores que se pueden atribuir al resultado. Por ejemplo, al informar el espesor de un material o espécimen particular; dado que no es un valor único y no podemos asegurar que es el valor verdadero del mensurando, se debería indicar un intervalo de medición dentro del cual es confiable localizar su valor verdadero. Por ejemplo, un espesor de material igual a  $12.7 \text{ mm} \pm 0.1 \text{ mm}$ , señala la variación estimada del espesor medido, dentro de un intervalo de confianza.

Sirva este trabajo para abordar la estimación de incertidumbres y el efecto que tiene en la medición de espesor usando ultrasonido, si el bloque de ajuste del equipo es de un material diferente al de la pieza a medir, como sucede con frecuencia en la práctica. Se desglosará una propuesta muy sencilla que esperamos sea de interés para los laboratorios responsables de medir el espesor de diversos materiales vía ultrasonido.

## 2. METODOLOGÍA

### 2.1. Medición de espesores usando ultrasonido

En el campo de los ensayos no destructivos, el equipo utilizado para medir el espesor de un material generalmente es un medidor ultrasónico de espesores. Existen en el mercado una gran variedad de equipos, cuyas complejidades de operación también son diversas. En general, el equipo cuenta básicamente con una pantalla para mostrar el valor de espesor medido, y en algunos casos el barrido tipo A, y un transductor ultrasónico de contacto. El transductor se acopla al material a medir utilizando aceite, agua, gel u otro tipo de acoplante.



**Fig 1.** Arreglo de medición de espesores usando ultrasonido.

El principio de medición es sencillo, y consiste en generar, por medio del transductor acoplado al material, ondas de ultrasonido que se propagarán en el material hasta encontrar el borde o pared posterior del mismo; cuando lo hacen, las ondas de ultrasonido se reflejan de regreso al transductor (ver Fig. 1), el cual convierte la energía ultrasónica en energía eléctrica; esto es, la señal eléctrica resultante es procesada por el medidor ultrasónico para proporcionar el espesor del material.

El equipo determina el tiempo de propagación entre la señal de excitación y la primera reflexión o entre

dos reflexiones consecutivas de las ondas ultrasónicas en el material, también conocido como tiempo de vuelo. El espesor del material se determina utilizando la siguiente expresión:

$$d = c \cdot \frac{t}{2} \quad (1)$$

donde  $c$  es la velocidad de propagación de las ondas ultrasónicas en el material, y  $t$  es el tiempo de vuelo. La velocidad de propagación depende del tipo de material que se mide, y se considera constante en un material homogéneo e isotrópico.

El valor de espesor que finalmente indica el medidor dependerá en gran medida del valor de la velocidad de propagación que el equipo utilice para su cálculo. Por lo que es práctica recomendada ajustar el medidor de espesores, previo a su uso, utilizando uno o dos bloques de referencia de espesores conocidos, y del mismo material o similar que el de la pieza o componente cuyo espesor se quiere conocer, *i. e.*, ajuste a uno o dos puntos.

Con el transductor ultrasónico acoplado al bloque de referencia, se ajusta el equipo hasta observar en la pantalla el valor de espesor de referencia. Los parámetros de ajuste en el equipo pueden ser el ajuste a cero, retraso, e incluso la velocidad de propagación. A través de este procedimiento se fija el valor de la velocidad de propagación del sonido que utilizará el medidor para determinar el espesor de una pieza del mismo material que el bloque de referencia utilizado en el ajuste.

Sin embargo, en mediciones de espesor usando ultrasonido en sitio, no es sencillo contar con bloques de referencia del mismo material que el de la pieza o componente cuyo espesor se desea conocer. Siendo prácticamente imposible fabricar piezas de un mismo material con exactamente la misma composición, densidad, y velocidad de propagación; debido a las variaciones intrínsecas de la materia prima utilizada y su maquinado. Esta diferencia implica una corrección e incertidumbre en la medición realizada, que deben ser tomadas en consideración en los resultados obtenidos y reportados.

### 2.2 Modelo matemático para medir el espesor de un material usando ultrasonido

Consideremos un bloque calibrado de referencia de espesor,  $d_{ref}$ , y cuya velocidad de propagación,

$c_{ref}$ , es conocida y disponible en su certificado o informe de calibración. Para este bloque de referencia la Ec. (1) se puede escribir como:

$$d_{ref} = c_{ref} \cdot \frac{t_1}{2} \quad (2)$$

donde  $t_1$  es el tiempo de vuelo del ultrasonido en el material de referencia.

Ahora consideremos un bloque de caras planas paralelas de espesor **desconocido**,  $d$ , con una velocidad de propagación,  $c$ , y con un tiempo de vuelo  $t_2$ ,

$$d = c \cdot \frac{t_2}{2} \quad (3)$$

De las Ecs. (2) y (3), la relación de tiempos de vuelo en ambos materiales se puede expresar como:

$$\frac{t_2}{t_1} = \frac{c_{ref}}{c} \cdot \frac{d}{d_{ref}} \quad (4)$$

Si el bloque de referencia calibrado se utiliza para ajustar el medidor de espesor, entonces, el valor de espesor del bloque que desplegará el medidor se puede expresar como,

$$d_{ref} = c_{ajuste} \cdot \frac{t_1}{2} \quad (5)$$

donde  $c_{ajuste}$ , es la velocidad de propagación a la que se ajusta el medidor, y puede no ser igual a la velocidad real de propagación del bloque,  $c_{ref}$ .

Si una vez ajustado el medidor, se mide el bloque o espécimen desconocido cuyo espesor queremos conocer, el espesor medido se expresará como:

$$d_{med} = c_{ajuste} \cdot \frac{t_2}{2} \quad (6)$$

Notando que el tiempo de vuelo  $t_1$  en la Ec. (5) es igual al tiempo de la Ec. (2); de la misma forma, el tiempo de vuelo en la Ec. (6) es el mismo que el tiempo indicado en la Ec. (3). Al combinar las Ecs. (5) y (6), la relación de tiempos de vuelo puede expresarse de la siguiente forma,

$$\frac{t_2}{t_1} = \frac{d_{med}}{d_{ref}} \quad (7)$$

Utilizando las Ecs. (4) y (7), podemos expresar el espesor real del bloque a medir como se muestra a continuación,

$$d = \frac{c}{c_{ref}} \cdot d_{med} \quad (8)$$

La Ec. (8) es el modelo matemático que nos permite determinar el espesor de un material con velocidad  $c$ , conocida (de tablas o informes de calibración), a partir del espesor medido,  $d_{med}$ , con un equipo de ultrasonido ajustado con un bloque de referencia calibrado, con espesor  $d_{ref}$ , y velocidad de propagación,  $c_{ref}$ , conocidos. Note que el tiempo de vuelo ya no está en este modelo y que el laboratorio no requiere de instrumentación adicional para medirlo.

Aplicando la ley de propagación de incertidumbre [7] al modelo de la Ec. (8), sin considerar correlación entre las magnitudes de entrada, tenemos,

$$u_c(d) = \sqrt{[c_c \cdot u(c)]^2 + [c_{cref} \cdot u(c_{ref})]^2 + [c_{dmed} \cdot u(d_{med})]^2} \quad (9)$$

donde:

$c_c = \frac{d_{med}}{c_{ref}}$ , es el coeficiente de sensibilidad de la velocidad de propagación  $c$ .

$c_{cref} = -\frac{c}{(c_{ref})^2} d_{med}$ , es el coeficiente de sensibilidad de la velocidad de propagación  $c_{ref}$ .

$c_{dmed} = \frac{c}{c_{ref} d_{med}}$ , es el coeficiente de sensibilidad del espesor medido usando ultrasonido  $d_{med}$ .

$u(c)$ , es la incertidumbre estándar de la velocidad de propagación  $c$ .

$u(c_{ref})$ , es la incertidumbre estándar de la velocidad de propagación  $c_{ref}$ .

$u(d_{med})$ , es la incertidumbre estándar del espesor medido usando ultrasonido  $d_{med}$ .

El valor de la velocidad de propagación  $c$ , y su incertidumbre estándar se puede estimar de valores de velocidad publicados en tablas, asociando una

incertidumbre que represente la dispersión de las velocidades de propagación del sonido para un material similar al que se va a medir; o realizando la medición por el mismo inspector si su equipo de medición lo permite. Aunque los valores  $d_{ref}$  y  $c_{ref}$  del bloque de referencia se pueden obtener de forma similar, se recomienda que su valor sea medido por un laboratorio acreditado, pues serán la referencia utilizada para ajustar inicialmente el equipo y los resultados de las mediciones realizadas dependerá en gran medida de los valores de referencia que se utilicen.

Para estimar la incertidumbre estándar de las lecturas,  $d_{med}$ , obtenidas con el medidor de espesores por ultrasonido, se sugiere considerar como mínimo la contribución por repetibilidad, reproducibilidad, resolución y calibración del medidor ultrasónico de espesores.

### 3. RESULTADOS

Se utilizó un medidor de espesores ultrasónico, marca GE, modelo CL400; en conjunto con un transductor ultrasónico de contacto de 12.7 mm de diámetro, y 5 MHz (Panametrics, M109), para medir el espesor de 5 bloques cilíndricos de diferentes materiales: acero inoxidable AISI 304, acero aleado AISI 4140, aluminio AISI 6061, bronce y nylamid. Cada uno de los bloques tiene un espesor nominal de 25.0 mm y un diámetro de 36 mm.

Previo a su uso, el medidor se ajustó utilizando un bloque cilíndrico de acero al carbono AISI 1018 de 36 mm de diámetro, con un espesor de 24.99 mm y una incertidumbre expandida de  $\pm 0.03$  mm ( $k=2$ ). El valor del espesor del bloque de referencia se determinó utilizando un calibrador vernier. La velocidad de propagación del ultrasonido en el bloque de referencia de acero 1018, se determinó midiendo el tiempo de vuelo entre dos reflexiones consecutivas de pared posterior del bloque con un osciloscopio digital (Lecroy, Waverunner 6050A), y utilizando un pulsador/receptor (Panametrics, 5900PR) para excitar un transductor ultrasónico de contacto de 5 MHz (Panametrics, M109). El valor de velocidad determinado de esta forma fue de  $(5\,914.8 \pm 57.7)$  m/s ( $k=2$ ).

En la Tabla 1 se muestra el promedio de cinco lecturas de espesor de cada bloque, usando el medidor ultrasónico,  $d_{med}$ . También se incluyen como referencia los valores de espesor de cada bloque medidos con un calibrador vernier,  $d_{ref}$ . En cada caso se incluyen las incertidumbres

expandidas de medición, con un factor de cobertura  $k=2$ .

**Tabla 1.** Espesores medidos por técnicas de ultrasonido y dimensionales, con sus respectivas incertidumbres ( $k=2$ ).

Bloque	AISI 304	AISI 4140	AISI 6061	Bronce	Nylamid
$d_{med}$ (mm)	25.76	24.90	23.16	36.24	54.13
$U(d_{med})$ (mm)	0.02	0.02	0.02	0.08	0.06
$d_{ref}$ (mm)	25.03	24.99	25.01	25.04	25.04
$U(d_{ref})$ (mm)	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
error (mm)	0.73	-0.09	-1.85	11.2	29.09
consistencia ( $ En  \leq 1$ )	20.2	2.5	51.3	131.1	433.6

El modelo utilizado para estimar la incertidumbre de cada espesor medido usando ultrasonido de la Tabla 1, fue el de lectura directa, esto es, el espesor del bloque medido es igual a la lectura del medidor más un factor de corrección,  $C$ :

$$d = d_{med} + C \quad (10)$$

Las contribuciones que se consideraron para determinar la incertidumbre  $U(d_{med})$  fueron: repetibilidad, resolución y calibración del medidor. Este modelo es utilizado con frecuencia por laboratorios de ensayo acreditados; sin embargo, la incertidumbre así obtenida no es representativa ni cubre otros efectos que se presentan en la medición, como puede ser el tipo y cantidad de acoplante, por ejemplo.

Aunque los cinco bloques medidos tienen nominalmente el mismo espesor, 25.0 mm, al determinar el espesor de cada uno con el medidor de espesores por ultrasonido, el valor absoluto del error de medición es significativo,  $> 1.85$  mm para materiales que difieren en características al del acero al carbono 1018, como son el aluminio 6061, bronce y nylamid. Tal como era de esperarse; no es confiable ajustar el medidor ultrasónico de espesor con un bloque de acero para medir el espesor de especímenes cuya velocidad de propagación difiere drásticamente.

En la Tabla 1 también se muestra el error normalizado,  $E_n$ , que es una técnica estadística utilizada con frecuencia en la evaluación del desempeño de laboratorios de ensayo y de calibración [9], y en la cual, la incertidumbre de medición toma particular relevancia. El error normalizado se determina en este trabajo, para evaluar la consistencia de los valores de espesor

medidos usando ultrasonido,  $d_{med}$ , con respecto a los medidos por métodos dimensionales,  $d_{ref}$ , de acuerdo a la siguiente expresión [9],

$$E_n = \frac{d_{med} - d_{ref}}{\sqrt{[U(d_{med})]^2 + [U(d_{ref})]^2}} \quad (11)$$

Para  $|E_n| \leq 1$  se considera que las mediciones por ultrasonido son consistentes con las medidas utilizando un calibrador vernier. Si  $|E_n| > 1$  se consideran resultados no consistentes.

Se observa en la Tabla 1 que todos los resultados de las mediciones realizadas con ultrasonido no son consistentes con los valores de referencia; como consecuencia de ajustar el medidor ultrasónico de espesores con un bloque de referencia diferente al tipo de material a inspeccionar. Si estos resultados se informaran en un ensayo de aptitud para medición de espesores, definitivamente no sería posible obtener resultados satisfactorios en el mismo. La velocidad de propagación con que se ajusta el medidor de espesores afecta claramente la calidad de los resultados de medición obtenidos.

Para demostrar la utilidad de la metodología aquí propuesta para medir espesores por ultrasonido en materiales con diferente velocidad de propagación, ahora consideremos la Ec. (8). Esto es, determinemos el espesor de varios materiales claramente diferentes al bloque de referencia utilizado para ajustar el medidor ultrasónico de espesores. Posteriormente, utilizamos la Ec. (9) para determinar la incertidumbre del espesor “corregido” por el cambio de velocidad en el material. Note que para poder aplicar dichas ecuaciones, es necesario medir o estimar el valor de la velocidad de propagación del sonido en el bloque cuyo espesor se desea conocer, como ya se mencionó anteriormente. En este trabajo se midió la velocidad de propagación de las ondas longitudinales en cada uno de los bloques cuyo espesor será determinado con su correspondiente incertidumbre, ver Tabla 2; para lo cual se utilizaron un pulsador/receptor, un transductor de 5 MHz y osciloscopio digital para medir el tiempo de vuelo entre dos reflexiones consecutivas de pared posterior de cada bloque. Para poder utilizar las Ecs. (8) y (9), también es necesario conocer el espesor y la velocidad de propagación del bloque de ajuste,  $d_{ref}$  y  $c_{ref}$ ; que en este trabajo es el bloque de acero AISI 1018.

**Tabla 2.** Velocidad de propagación del ultrasonido (ondas longitudinales) de cada bloque con sus respectivas incertidumbres ( $k=2$ ).

Bloque	AISI 304	AISI 4140	AISI 6061	Bronce	Nylamid
$c$ (mm/μs)	5.754	5.932	6.380	4.105	2.722
$U(c)$ (mm/μs)	0.059	0.058	0.059	0.129	0.058

En la Tabla 3, se muestran los valores de espesor medido usando ultrasonido,  $d_{med}$ , previo ajuste del medidor ultrasónico de espesor usando el bloque de acero AISI 1018; así como el valor de espesor del bloque,  $d$ , una vez que la lectura del medidor se corrige por la diferencia en velocidad entre el bloque medido y el bloque de ajuste, utilizando la expresión de la ecuación (8). Los valores de referencia de cada bloque,  $d_{ref}$ , medidos con un calibrador vernier también se incluyen en la Tabla 3.

**Tabla 3.** Espesores medidos por técnicas de ultrasonido y dimensionales, con sus respectivas incertidumbres ( $k=2$ ).

Bloque	AISI 304	AISI 4140	AISI 6061	Bronce	Nylamid
$d_{med}$ (mm)	25.76	24.90	23.16	36.24	54.13
$U(d_{med})$ (mm)	0.02	0.02	0.02	0.08	0.06
$d$ (mm)	25.06	24.97	24.98	25.15	24.91
$U(d)$ (mm)	0.35	0.35	0.34	0.83	0.58
$d_{ref}$ (mm)	25.03	24.99	25.01	25.04	25.04
$U(d_{ref})$ (mm)	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
error (mm)	0.03	-0.02	-0.03	0.11	-0.13
consistencia ( $ E_n  \leq 1$ )	0.09	0.06	0.09	0.13	0.22

Puede observarse que los valores de espesor determinados usando la Ec. (8) tienen errores de medición relativamente pequeños con respecto a los valores de referencia obtenidos vía mediciones dimensionales y todos son consistentes. Incluso en el caso de materiales (bronce y nylamid) cuya velocidad de propagación es muy diferente a un acero AISI 1018; el máximo error de medición resultante fue de 0.13 mm (valor absoluto).

#### 4. DISCUSIÓN

Para la correcta medición del espesor de un material usando ultrasonido, se observó la importancia de tener presente que las velocidades de propagación del sonido en el material a medir y el bloque de ajuste son diferentes. Incluso en materiales relativamente similares, al no considerar cambios en la velocidad de propagación del sonido, surgen situaciones en donde los espesores obtenidos por ultrasonido no sean consistentes con los valores de referencia de un bloque patrón.

Como se subraya en el presente trabajo y en [10], la velocidad de propagación debe estar en el modelo matemático empleado para estimar la incertidumbre de medición para espesores por ultrasonido. Siendo importante hacer notar que aunque el medidor ultrasónico de espesor determina internamente el tiempo de vuelo en el material y en función de éste da las lecturas de espesor, el usuario del medidor de espesor no tiene forma de conocer u obtener el tiempo de vuelo asociado con un espesor determinado. Consideramos que esto limita seriamente la aplicación práctica de la estimación de incertidumbre descrita en [10]. Un modelo que incluya explícitamente el tiempo de vuelo requiere de equipo de medición adicional al medidor de espesores, transductores y bloques de referencia.

## 5. CONCLUSIONES

En este trabajo se abordó el efecto que tiene la velocidad de propagación en la medición de espesores usando ultrasonido, así como en su correspondiente estimación de incertidumbre. La metodología descrita se plantea a partir de la ecuación de velocidad de propagación del sonido en el material y el uso del tiempo de vuelo. Sin embargo, el modelo resultante solamente hace uso de la velocidad de propagación del sonido en dos materiales diferentes; *i. e.*, el bloque de referencia y el espécimen o material desconocido a medir.

Si la estimación de incertidumbre se basa en un modelo de lectura directa es altamente probable que se incurra en una subestimación de la incertidumbre de medida; lo cual explica algunas inconsistencias de medición que hemos observado al comparar resultados de medición entre diferentes inspectores o empresas de servicios en el campo del ultrasonido industrial.

La metodología propuesta pretende ser una alternativa para complementar la estimación de incertidumbre de quienes miden espesores utilizando ultrasonido, ya sea en campo o en el laboratorio. Señalando que los bloques de referencia utilizados en ultrasonido, además de calibrarse dimensionalmente para conocer su longitud, también es importante que sean medidos con técnicas ultrasónicas para determinar la velocidad de propagación del sonido.

Sin embargo, en la práctica actual, la medición de la velocidad de propagación del sonido ha recibido poca atención en las mediciones ultrasónicas en campo. Lo que constituye, *a priori*, un área de

oportunidad para mejorar la confiabilidad de las mediciones de espesor y la detección de fallas por ultrasonido en diversos materiales.

## REFERENCIAS

- [1] NOM-008-SESH/SCFI-2010, Recipientes transportables para contener Gas L.P. Especificaciones de fabricación, materiales y métodos de prueba.
- [2] ASTM E797-05, Standard Practice for Measuring Thickness by Manual Ultrasonic Pulse-Echo Contact Method.
- [3] ASME SA-435/SA-435M [ASTM A-435A/A435 M-90 (R2001)] Standard Specification for Straight Beam Ultrasonic Examination of Steel Plates.
- [4] ASME Section V, Articles 4 & 5, Ultrasonic Examination Methods for Materials / Boiler and Pressure Vessel.
- [5] API-1104 Welding of Pipelines and Related Facilities.
- [6] AWS D1.1 Section 6 Part F, Ultrasonic Testing (UT) of Groove Welds.
- [7] GUM, Guía para la expresión de la incertidumbre de la medición, BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, OIML.
- [8] A. L. López Sánchez, R. Amezola Luna, A. E. Elías Juárez; "Aseguramiento metroológico en los ensayos no-destructivos por ultrasonido", 7ª Conferencia Mexicana de Pruebas No Destructivas, Cd. México, agosto 2007.
- [9] NMX-EC-17043-IMNC-2010, Evaluación de la conformidad – requisitos generales para los ensayos de aptitud.
- [10] C. Colín Castellanos, M. Viliesid Alonso; "Consideraciones en la estimación de incertidumbre en la calibración y medición con medidores de espesores por ultrasonido", Simposio de Metrología 2010.

# DESARROLLO DE UN SISTEMA DE CONTROL DE MOVIMIENTO PARA UN ROBOT HEXÁPODO Y COMPROBACIÓN DE MOVIMIENTOS ANGULARES.

Aldo A. García G., Guillermo Silva P. y Karla A. Camarillo G.  
 Centro Nacional de Metrología  
 J. Antonio Torres ·118, Zona de oro 1, Celaya, Gto.  
 (044) 4611102979-aagg118800@hotmail.com

**RESUMEN:** Este artículo describe el desarrollo de la investigación hecha a un robot hexápodo y el programa desarrollado en LabView® que sirve de interfaz para controlarlo con seis grados de libertad. Caracterizando el robot usando sensores angulares y comparando los valores de los comandos ejecutados y los reales en la programación y posteriormente el establecimiento del protocolo de comunicación [1] IEE802.3, siendo de esta una red industrial aplicada a una topología de anillo retroalimentada, con el fin de desarrollar aplicaciones tales como calibración y simuladores de vuelo o trayecto terrestre.

## 1. INTRODUCCIÓN

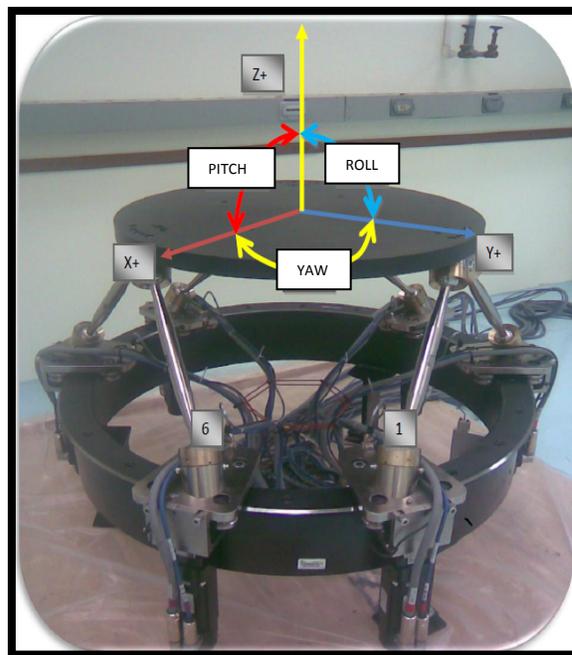
La evolución de los robots para el trabajo con objetos y mecanizado ha mejorado con rapidez en estos últimos años. Los mercados y empresas demandan mayor calidad, productividad, precisión y seguridad en los procesos de manufactura. Esto ha llevado a la creación de máquinas de gran velocidad y completamente autónomas. Una de las alternativas que presenta mayor interés en el desarrollo de manipuladores y máquinas-herramienta es el de los robots paralelos [2], debido a las ventajas que presentan estos mecanismos ante los robots convencionales o seriales.

Sin embargo, a pesar de las ventajas dinámicas que presentan los robots paralelos, estos también tienen desventajas que limitan su aplicación: el reducido espacio de trabajo, el alto costo de fabricación y las múltiples singularidades que presentan.

Los robots paralelos como el robot hexápodo del Centro Nacional de Metrología (Fig.1) son un mecanismo de lazo cerrado, presentando un buen desempeño en términos de precisión, rigidez y habilidad de manipular grandes cargas. Estos robots paralelos han sido usados en numerosas aplicaciones como en el ramo de astronomía, para simuladores de vuelo, y que han tomado también mucha importancia en el sector industrial metal-mecánica, aviación, biomecánica, etc.

Este proyecto ha sido propuesto por el Centro Nacional de Metrología para la generación de movimientos con el robot hexápodo con una

interfaz propia desarrollada en LabView® y que mejore a las actuales que controlan al robot, añadiendo controles análogos y digitales tales como joysticks y/o sensores angulares.



**Fig. 1.** Robot Hexápodo capaz de moverse en seis grados de libertad, se muestran 3 ejes de traslación (X, Y, Z) y 3 rotaciones en la plataforma (Roll, Pitch y Yaw).

## 2. IDENTIFICACION DE LAS PARTES DEL ROBOT

### 2.1 CARACTERIZANDO EL CONTROL DEL ROBOT HEXÁPODO

El robot hexápodo es un mecanismo y es la sinergia de varias disciplinas (Fig.2.) involucradas, la parte mecánica que comprende la estructura y el mecanismo: eslabones, juntas, la base y plataforma, los grados de libertad, cinemática y dinámica. La parte eléctrica y electrónica como: cables, servomotores, switches, botones, controladores, FPGA, etc. La parte de sistemas y redes industriales: programación del protocolo de comunicación, las conexiones y retroalimentaciones, la parte intangible pero que se representa como un lenguaje de programación encargado de designar el comportamiento del robot e importante para su control.

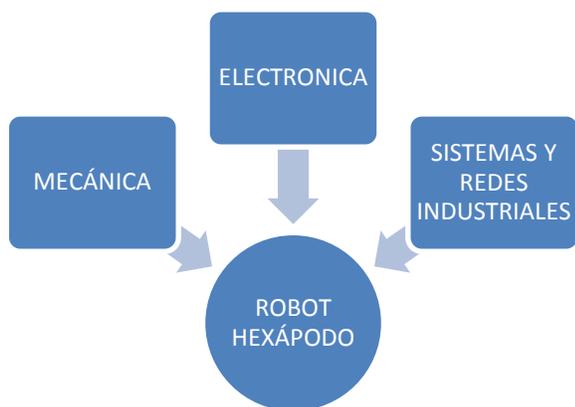


Fig. 2. Elementos que conforman al sistema de control del robot hexápodo.

### 2.2 ANÁLISIS MECÁNICO

En la parte mecánica se caracterizó una parte obteniéndose los grados de libertad del robot paralelo además de comparar los valores de posicionamiento de la plataforma con sensores en un arreglo de 6 G.D.L. (grados de libertad) para ver la similitud o discrepancia de lo fijado por el usuario y lo que en realidad se ejecuta.

Los grados de libertad [3] de un mecanismo son el número de parámetros independientes o entradas necesarias para especificar la configuración de un mecanismo por completo. El criterio de Grubler es válido considerando que las restricciones impuestas por las juntas son independientes unas de otras y no introducen redundancias.

### 2.2.1 Eslabones binarios con grados de libertad pasivos [4]

Eslabón del tipo S-S (juntas esféricas de tres grados de libertad en cada extremo del eslabón ver Fig 3.) del robot Hexápodo con rotación sobre un eje a través de centros de junta esférica con un grado de libertad pasivo no puede transmitir torque, y además movimiento sobre un eje pasivo. Cuando dicha junta existe en un mecanismo, un grado de libertad debe ser sustraído de la ecuación de grados de libertad. Siendo  $f_p$  el número de grados pasivos de libertad en un mecanismo, entonces los grados activos restantes de libertad se dan con la siguiente ecuación.

$$F = \lambda(n - j - 1) + \sum_i f_i - f_p, \quad (1)$$

donde F son los grados de libertad del mecanismo;  $f_i$  son los grados de movimiento relativo permitido por la junta i; j es el número de juntas en un mecanismo, asumiendo que todas las juntas son binarias; n es el número de eslabones en un mecanismo, incluyendo el eje fijo;  $\lambda$  son los grados de libertad de los que está concebido un mecanismo para la función del espacio; y  $f_b$  es el número de grados pasivos de libertad en un mecanismo.

Para el robot hexápodo se podría denotar que  $\lambda=6$ ,  $n=14$ ,  $j_1=6$ ,  $j_3=12$  y  $f_p=6$ ; por lo que los grados de libertad son:

$$F=6(14-18-1) + (12 \times 3 + 6) - 6 = 6. \quad (2)$$

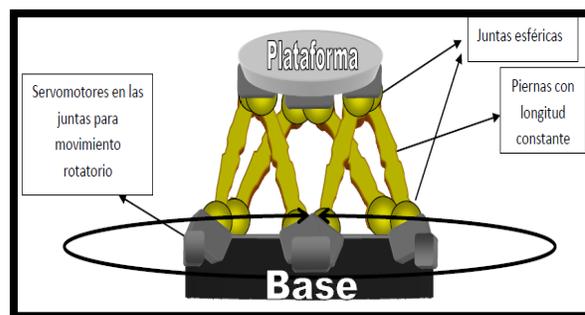


Fig. 3. Representación del robot hexápodo.

### 2.3 ANÁLISIS ELÉCTRICO

En la parte electrónica y eléctrica se analizaron las partes que lo integraban así como los drivers (controladores), servomotores, computadora,

cables de alimentación y de recepción y envío de datos, etc. De igual manera el robot hexápodo se encontraba en la mayor parte conectado por lo que se procedió a sólo identificar sus partes y cómo funcionan.

## 2.4 ANÁLISIS DE SISTEMAS

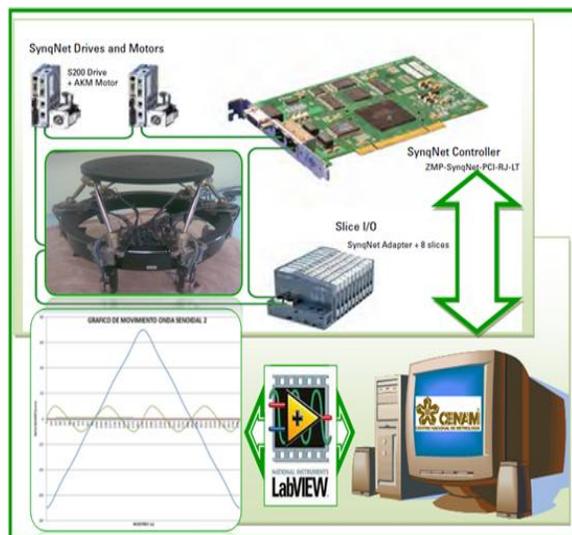


Fig. 4. Representación del control del robot.

La representación de esta estructura de control se visualiza de mejor forma en la imagen (Fig.4.), añadiendo los elementos que intervienen en la interfaz usuario-robot, donde Mikrolar creó un software de control llamado Parasol6 La cual posee una lista de comandos que son introducidos en dicho programa para ejecutar movimientos, obtener datos (posición, velocidad, error, etc.) del sistema y del robot. Estos comandos son instrucciones en tiempo real enviados a través de la tarjeta controladora SynqNet® que utiliza el protocolo de comunicación tipo Ethernet IEEE802.3 [1], enviando las señales a los driver de Danaher®, los cuales procesan las señales de la computadora y constantemente se encuentra analizando el estado de la topología de anillo, ante alguna falla el sistema permanece en funcionamiento sin dañar la conexión entre el sistema (computadora-robot). Teniendo en cuenta el tipo de protocolo necesario para establecer la comunicación con la tarjeta SynqNet® y el robot hexápodo se estudió el protocolo IEEE802.3, la cual no es Ethernet tal como se conoce hoy en día. Este implementa transmisión de información síncrona dúplex usando físicamente 100BaseT y fue desarrollado por Motion Engineering Inc. el

tiempo de respuesta de la red SynqNet es de  $<25\mu s$ . La descripción hecha fue para comprender cómo funciona el robot hexápodo, a continuación se mostrará cómo se realizaron pruebas experimentales para implementar sensores angulares triaxiales, montándolas sobre la plataforma para que corroboren las posiciones y valores angulares de la plataforma, esto con el fin de comprobar la fiabilidad del sistema en cuestión de posicionamiento.

## 3. ENSAMBLE DE SENSORES ANGULARES TRIAXIALES A LA PLATAFORMA DEL ROBOT HEXÁPODO [3]

Para este análisis usaron sensores con intervalos de hasta 2000 deg/seg y se pueden usar con un ancho de banda de hasta 2000 Hz, modelo ARS 1500 (Fig.5).



Fig. 5. Montaje de un acelerómetro triaxial.

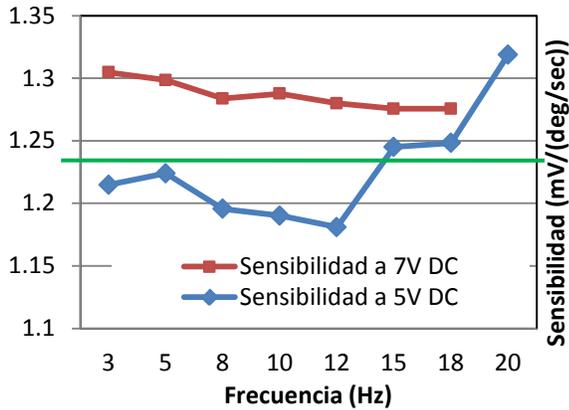
**ARS.** Estos sensores poseen una sensibilidad proporcionada por su hoja de especificaciones de 1.268 mV por grado por segundo; sin embargo, antes de montarlos en el hexápodo es necesario comprobar la sensibilidad para que sean confiables.



Fig. 6. Montaje para el análisis de sensibilidad utilizando un vibrómetro rotacional para medir la velocidad angular.

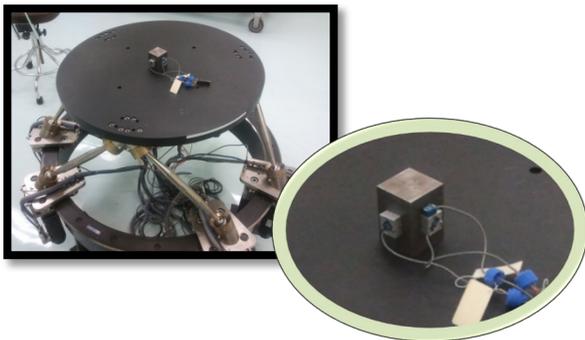
Los datos obtenidos de dicha comprobación se realizaron al obtener la desviación estándar de

mediciones hechas a los sensores en diferentes frecuencias a 5 V y 7 V, c. c., obteniéndose que se acerca más a las mediciones hechas a 5 V c. c., en la Fig. 7; dando la confiabilidad de los sensores modelo ARS 1500 3306.



**Fig. 7.** Comparación de la sensibilidad obtenida en 5V CD y 7V CD, la de 5 se aproxima más a la referencia como línea de color verde en la gráfica.

Teniendo esto en cuenta se montaron los sensores en un cubo, pues que es la mejor opción para colocarlos sobre la plataforma, acomodándolos de tal forma que capturen los ángulos de rotación (Roll, Pitch y Yaw).

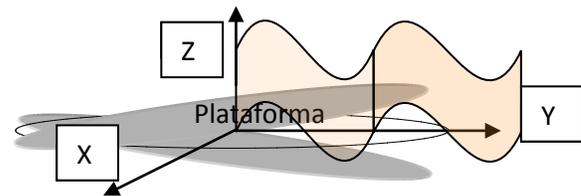


**Fig. 8.** Montaje sobre la plataforma del cubo con los sensores.

A continuación se realizaría la medición de los movimientos comandados por el robot y los obtenidos por los sensores angulares.

En las primeras pruebas se maneja una rutina que se introduce a través del programa Parasol6, esta rutina está programada para ejecutarse en el eje o ángulo de rotación que se desea medir, el estudio se realizó en los tres ejes de rotación.

Se usan las rutinas para mover el hexápodo en cada eje con la pieza montada y se proponen valores para los datos de frecuencia y desplazamiento angular a las cuales se desea realizar la prueba, en este caso se revisan los datos técnicos del hexápodo y se observa que los límites en movimientos x, y, z son de 20mm aproximadamente de separación formándose un ángulo de entre servomotores en movimientos acoplados no individuales. Con este dato se propone realizar la medición en los ejes x, y, z con los siguientes parámetros de frecuencia y amplitud donde a cada eje se le éxito a una frecuencia de 4 a 7 Hz, para los ejes “x” y “y” el intervalo de desplazamiento angular fue de 15° a 14° y en “z” de 10° a 27°.



**Fig. 9.** Movimiento senoidal en el eje z.

Cabe recalcar que la frecuencia de oscilación del movimiento senoidal que ejecuta el robot hexápodo se puede determinar en la variable de tiempo de ejecución dentro de la rutina. Es por esto que si el factor de tiempo que toma el programa para leer la instrucción y ejecutarla es de 0.2 segundos, sustituyendo en la fórmula de la frecuencia se determina la frecuencia a la cual se ejecuta el movimiento:

$$f = \frac{1}{0.20} = 5 \text{ H.} \tag{3}$$

**4. RESULTADOS**

Se realizan cuatro mediciones en cada intervalo de frecuencia del intervalo propuesto en la tabla 4 obtenida de la función de variación senoidal del ángulo  $a(t) = A \cdot \text{sen}(f)$ , donde A es la amplitud y f la frecuencia, se generan tablas de resultados promedio de las mediciones realizadas, así como gráficas que representan la relación entre la medición con el acelerómetro ARS- 1500 modelos 3306 (velocidad y desplazamiento angular).

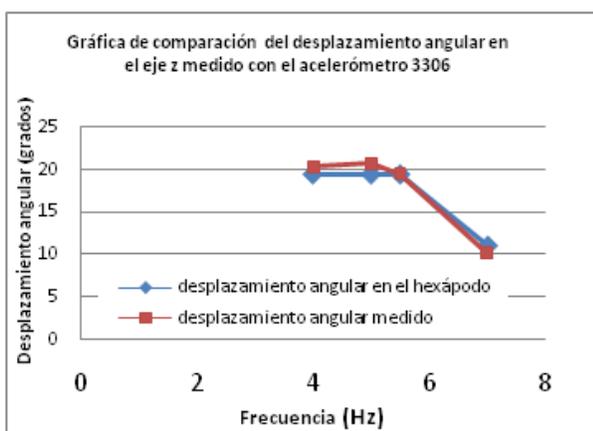
En la Tabla 1, E es la frecuencia de excitación (Hz); y es la velocidad angular del hexápodo (°/s);

$v$  es la velocidad angular medida ( $^{\circ}/s$ );  $\delta$  es el desplazamiento angular del hexápodo ( $^{\circ}$ );  $\sigma$  es el desplazamiento angular medido ( $^{\circ}$ ); y  $\epsilon$  es el error absoluto entre el valor del hexápodo y el valor medido ( $^{\circ}$ ).

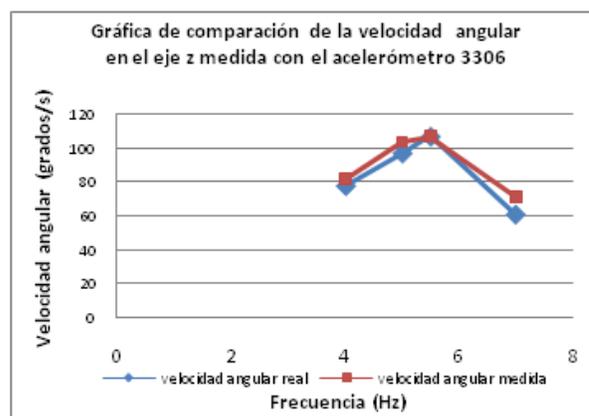
**Tabla 1.** Comparación de las mediciones realizadas con el acelerómetro ARS-1500 modelo 3306 con excitación en los 3 ejes del hexápodo.

Eje "Z"					
E	$\gamma$	$v$	$\delta$	$\sigma$	$\epsilon$
4	77.6	83.26	19.4	20.3208	0.9209
5	97.0	103.5	19.4	20.705	1.3051
5.5	106.9	106.9	19.4	19.4416	0.0442
7	60.5	70.71	11	10.3024	0.8975
Eje "Y"					
E	$\gamma$	$v$	$\delta$	$\sigma$	$\epsilon$
4	41.0	37.529	10.25	9.38	0.867
5	51.25	44.763	10.25	8.87	1.297
5.5	57.75	48.796	10.5	8.95	1.627
7	73.5	54.895	10.5	9.98	0.316
Eje "X"					
E	$\gamma$	$v$	$\delta$	$\sigma$	$\epsilon$
4	41.0	36.835	10.25	9.2087	1.0413
5	51.25	44.431	10.25	8.8862	1.3637
5.5	56.37	53.532	10.25	9.733	0.517
7	73.5	59.415	10.5	8.4879	2.0121

**4.1. Medición en el eje "Z" del hexápodo**

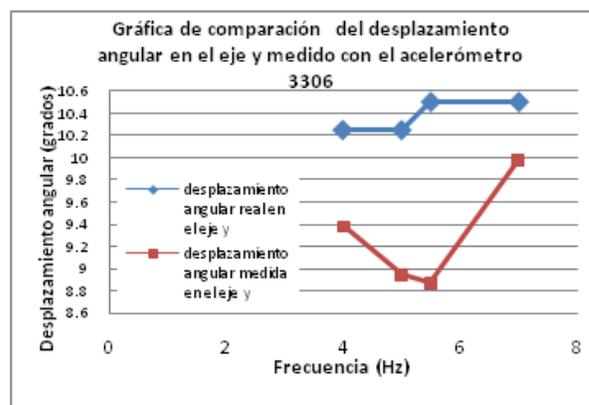


**Fig. 10.** Relación entre los valores de desplazamiento angular medidos y los declarados en el programa de control del hexápodo en el eje z.

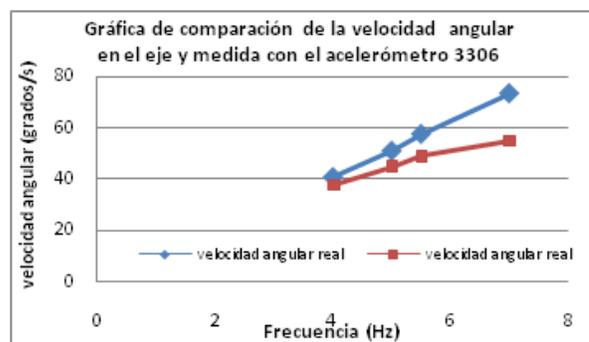


**Fig. 11.** Relación entre los valores de velocidad angular ingresados en el software de control del hexápodo y valores obtenidos en la medición en el eje z.

**4.2. Medición en el eje "Y" del hexápodo**

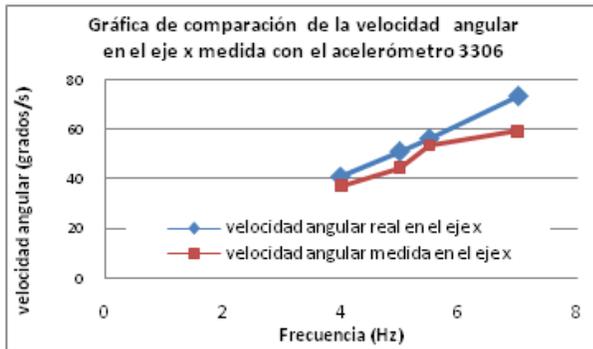


**Fig. 12.** Relación entre los valores de desplazamiento angular usando el acelerómetro modelo 3306 en el eje y del hexápodo (Tabla 4).

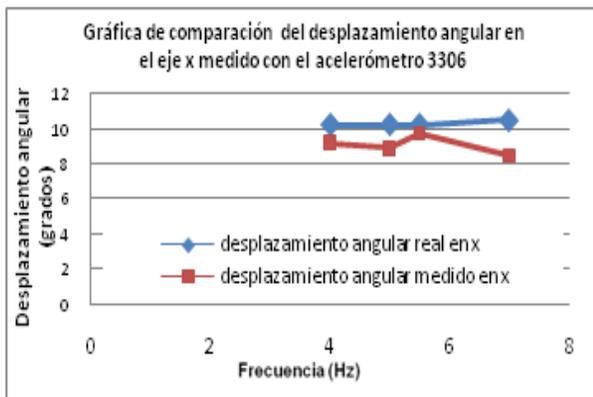


**Fig. 13.** Relación entre los valores de velocidad angular del hexápodo y valores obtenidos en la medición en el eje y usando el acelerómetro modelo 3306 (Tabla 4).

### 4.3. Medición en el eje “X” del hexápodo



**Fig. 14.** Comparación entre los valores de velocidad angular en el eje x del hexápodo y la medición con el acelerómetro 3306.



**Fig. 15.** Comparación entre los valores de desplazamiento angular en el eje x del hexápodo y la medición con el acelerómetro 3306.

### CONCLUSIONES

Dado el estudio a los elementos que componen el robot hexápodo y el resultado de la comparación de los valores mostrados como errores de la Tabla 4, mostrando una variación significativa para los propósitos del robot y que los factores que influyen en las lecturas hacen variar estos resultados se propone corregir las condiciones de medición para repetir el experimento y obtener los resultados eliminando las variables que lo perturben.

### AGRADECIMIENTOS

Se agradecen por su valiosa contribución al desarrollo e implementación del proyecto al Dr. Salvador Echeverría Villagómez, al M.C. Guillermo

Silva Pineda, así como al Ing. Lorenzo Marcos Muñiz.

### REFERENCIAS

- [1] <http://www.iebmedia.com/index.php>, *SynqNet motion control pursues open status*.
- [2] *Recent Advances in Mechatronics*, Springer Berlin, Heidelberg.
- [3] Luis Daniel García Herrera-“Medición de Vibraciones en 6 Grados de Libertad Usando un Hexápodo”-IP.
- [4] Lung-Wen Tsai, *Robot Analysis (The mechanics of serial and parallel manipulators)* ed Jonh Wiley & Sons, Inc., (1999).
- [5] J. P. Merlet, *Parallel Robots (Solid Mechanics and Its Applications)*.

## DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE UN YUNQUE PARA PRODUCIR ACELERACIONES TRANSITORIAS

Carlos J. Velázquez R, Guillermo Silva P

Centro Nacional de Metrología

km 4.5 Carretera a los Cués Municipio El Marqués, C.P. 76246, Querétaro, México.

Teléfono: 01 (442) 2110500 Ext. 3581 y 3541

e-mail: cvelazqu@cenam.mx, gsilva@cenam.mx

**Resumen:** En este trabajo, se presenta el desarrollo de un sistema de excitación para alcanzar aceleraciones de hasta  $35\ 000\ \text{m/s}^2$ . Para tal fin fue modelado, dimensionado y construido un sistema de cojinete-yunque que permitió alcanzar una aceleración transitoria, similar a un medio seno cuadrado y amplitud pico de  $35\ 000\ \text{m/s}^2$ . Fue necesario adaptar el yunque a los requerimientos de calibración de acelerómetros por interferometría láser, siendo diseñado de acuerdo a simulaciones numéricas. Las partes que conforman el sistema de cojinete y yunque, fueron modeladas en un programa de CAD, utilizando simulación para determinar las frecuencias y modos de vibración del yunque. Los resultados fueron validados de forma experimental y mediante los requerimientos de la norma ISO 16063-13:2001. [1]

**Abstract:** This work presents the development of an excitation system that allows achieving such acceleration levels. For this purpose a bearing- anvil system was modeling, sizing and built that allowed to reach a transient acceleration similar to half of square sine function with peak amplitude of  $35\ 000\ \text{m/s}^2$ . It was necessary to adapt the anvil to the accelerometer calibration requirements using laser interferometry and it was designed according to numerical simulations. The constituent parts of the design were modeled in CAD software, using simulation to determine the frequencies and modes of vibration of the anvil. The results were validated experimentally and through the requirements of the norm ISO 16063-13:2001. [1]

**Palabras claves:** impacto y choque, aceleración transitoria, acelerómetro, interferometría láser.

### 1. INTRODUCCIÓN

La División de Vibraciones y Acústica, del Centro Nacional de Metrología (CENAM), desarrolló el patrón nacional de aceleración transitoria en impacto y choque, que permite registrar aceleraciones de  $50\ \text{m}\cdot\text{s}^{-2}$  a  $5\ 000\ \text{m}\cdot\text{s}^{-2}$ ; sin embargo, las necesidades de algunos sectores usuarios como la industria automotriz, requieren ampliar el alcance actual del patrón, ya que los ensayos en sus laboratorios en algunos casos exigen aceleraciones de hasta  $20\ 000\ \text{m}\cdot\text{s}^{-2}$ .

Los servicios que se ofrecen en el laboratorio de aceleración transitoria en impacto y choque incluyen la calibración de acelerómetros por impacto, martillos de impacto con transductores de fuerza, martillos de impacto en energía cinética, péndulos y calibradores de impacto, y vibrómetros láser.

Para ello se dispone de un sistema de excitación que consta de componentes mecánicos como un impulsor (cilindro neumático o un resorte), un martillo y yunque, suspendidos estos últimos sobre cojinetes neumáticos, Fig. 1.

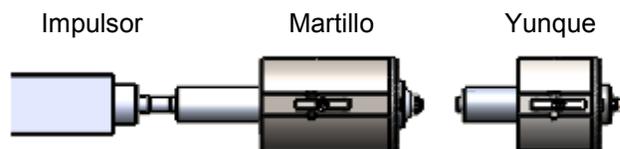


Fig. 1. Esquema del sistema de excitación.

El sistema de medición tiene como sistemas de referencia un interferómetro láser tipo Michelson, un acelerómetro patrón, un amplificador de carga, un osciloscopio y dos tarjetas adquisitoras, Fig. 2.

La aceleración a la que es sometido un acelerómetro montado en el yunque, es similar al modelo de la Ec. (1), y es conocido como impulso de medio seno cuadrado, [2]:

$$a = \frac{1}{2} \text{sen}^2(\omega t), \quad \text{para } 0 \leq t \leq \pi, \quad (1)$$

donde  $t$  es el tiempo, [s] y  $\omega$  es la frecuencia angular, [ $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$ ].

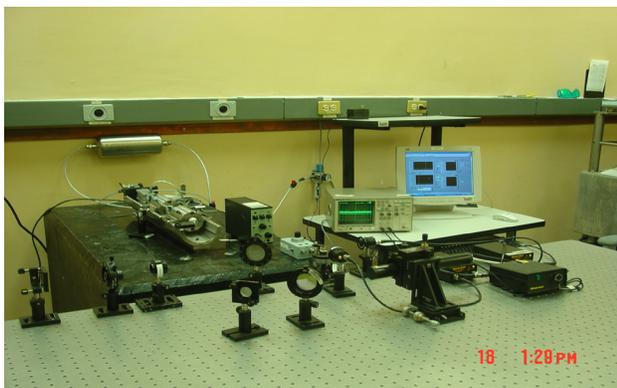


Fig. 2. Sistema de medición.

## 2. PRINCIPIO DE MEDICIÓN DEL SISTEMA DE EXCITACIÓN

Un cuerpo bajo la acción de una fuerza experimenta una aceleración en la dirección de la fuerza aplicada, inversamente proporcional a su masa y directamente proporcional a la magnitud de la fuerza. (Segunda ley de Newton).

Se pueden acoplar diferentes materiales en la punta del martillo para alcanzar diferentes niveles de aceleración, (Fig. 1).

## 3. MODELACIÓN DE COJINETE Y YUNQUE

### 3.1. Modelos CAD para el sistema de cojinete y yunque

La Fig. 3 muestra el diseño para el sistema de cojinete y yunque.

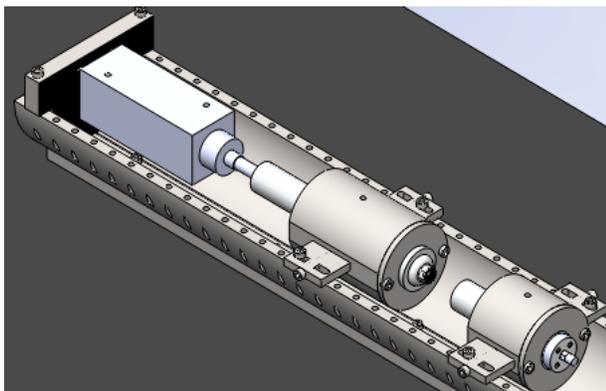


Fig. 3. Modelo CAD del sistema de excitación.

### 3.2. Frecuencias naturales y modos de vibración del yunque

El análisis modal es el proceso de determinar todos los parámetros modales, que son suficientes para la

formulación de un modelo dinámico matemático. El análisis de las formas modales y frecuencias naturales para este elemento fue realizado mediante técnicas analíticas, y numéricas. Los parámetros modales son la frecuencia natural modal y la forma modal.

#### 3.2.1. Modelo analítico

Tomaremos la Ec. (2) para el cálculo de las frecuencias naturales en una vibración longitudinal. [3] y [4]:

$$(f_n)_i = \frac{i}{2l} \sqrt{\frac{E}{\rho}}, f_n [Hz] \quad (2)$$

donde  $f_n$  es la frecuencia natural;  $i$  es el número de modos de vibración;  $l$  es la longitud de la barra;  $E$  es el módulo de elasticidad; y  $\rho$  es la densidad del material.

Los resultados obtenidos para las tres primeras frecuencias naturales longitudinales se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1. Resultados teóricos.

$i$	$f_n$ , (Hz)
1	25 459
2	50 917
3	76 376

Las propiedades mecánicas del material se tomaron de la Tabla 2, la cual representa los datos del material seleccionado para fabricar el elemento móvil (yunque); la longitud propuesta del yunque fue de 100 mm [5].

Tabla 2. Propiedades mecánicas de la aleación de aluminio 6061-T6.

Material	Densidad de masa, $\rho$	Módulo de elasticidad, $E$
	$kg \cdot m^{-3}$	GPa
Al 6061-T6	2700	70

#### 3.2.2. Análisis mediante simulación por elemento finito (MEF)

El modelo de elemento finito se presenta en las Figs. 4 y 5.

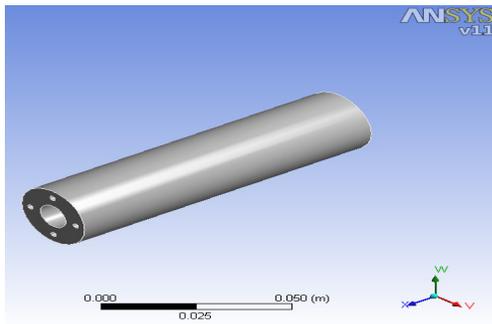


Fig. 4. Yunque (Aluminio 6061-T6).

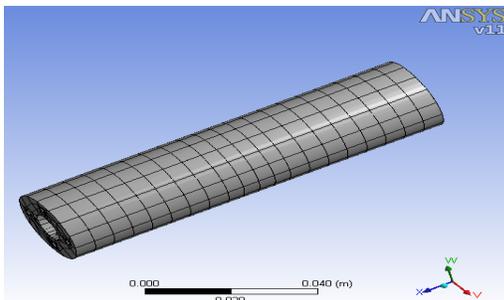


Fig. 5. Modelo Discretizado.

En seguida se presentarán los diferentes modos de vibración, correspondientes a los valores hallados de frecuencia natural, Tabla 3.

Tabla 3. Modos y frecuencias encontradas mediante simulación numérica.

Modo	Frecuencia [Hz]
1	26 021
2	50 905
3	77 373

En las Figs. 6, 7 y 8, se muestra el elemento deformado, correspondientes a las frecuencias mostradas en la Tabla 3.

### 3.3. Comparación de resultados obtenidos

A continuación se presentan la comparación de los resultados obtenidos con los dos métodos descritos anteriormente, Tabla 4.

Tabla 4. Comparación de resultados.

Modo	Modelo analítico, Hz	Modelo elemento finito, Hz
1	25 459	26 021
2	50 917	50 905
3	76 376	77 373

1	25 459	26 021
2	50 917	50 905
3	76 376	77 373

Revisando la Tabla 4, se aprecia que estos valores se aproximan y que las variaciones se presentan debido a los diferentes métodos utilizados.

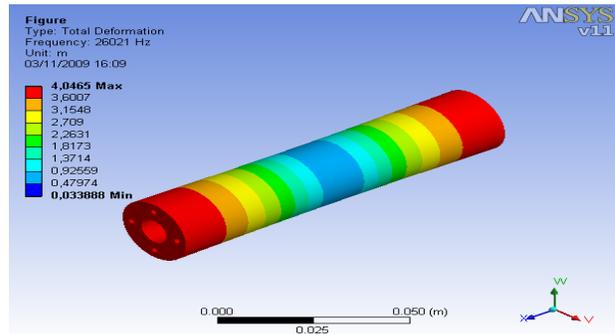


Fig. 6. Modo 1.

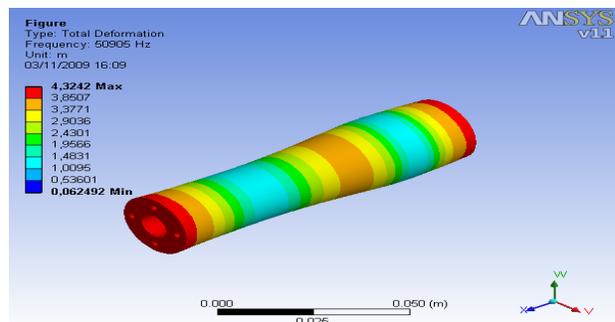


Fig. 7. Modo 2.

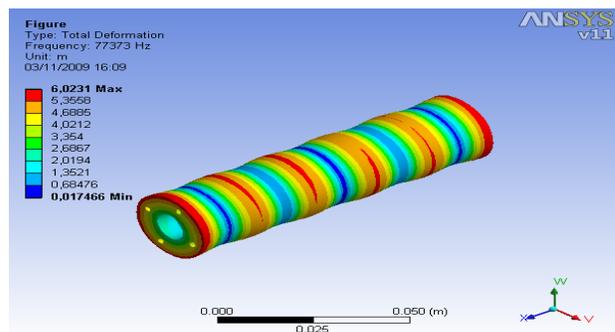


Fig. 8. Modo 3.

## 4. ANÁLISIS DE RESULTADOS PARA LA VALIDACIÓN DEL ELEMENTO MÓVIL (YUNQUE)

El elemento móvil debe de cumplir los requerimientos de la norma ISO 16063-13:2001 [1], para las frecuencias naturales de excitación del sistema. Tomaremos la Ec. (3) para la validación de los resultados obtenidos en frecuencias naturales del yunque:

$$T \geq \frac{10}{f_{\text{yunque}}}, \quad (3)$$

donde T es la duración del impacto, [ms]; y  $f_{\text{yunque}}$  es la frecuencia natural del yunque, [Hz].

La duración del impulso para ser considerado como impacto se encuentra en el intervalo [1, 10] ms [1] y [2].

En la Tabla 5 se muestra la frecuencia necesaria del elemento móvil para validar su diseño.

**Tabla 5.** Frecuencia requerida del yunque.

Duración del pulso, ms	Frecuencia requerida, Hz
1	10 000
5	2 000
10	1 000

Como podemos observar en la tabla anterior, las frecuencias requeridas para el elemento móvil se encuentran entre 1 kHz y 10 kHz; de los resultados obtenidos en la sección 3.2 podemos apreciar que las frecuencias naturales halladas están por arriba de los 25 kHz, por lo tanto para este requerimiento, dichos valores cumplen satisfactoriamente.

En la Tabla 6 se muestra el tiempo de impacto necesario para excitar el sistema, a las frecuencias obtenidas.

**Tabla 6.** Tiempo de impacto necesario para excitar el sistema a las frecuencias obtenidas.

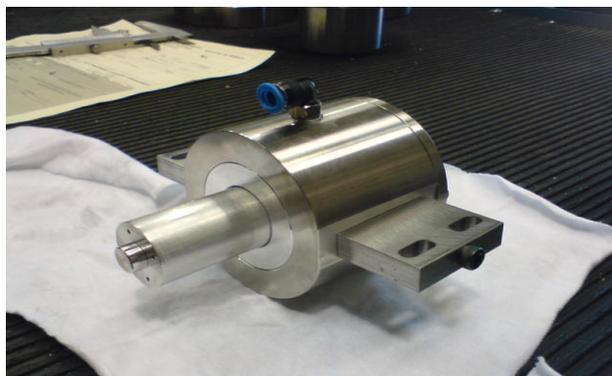
10/frecuencia, ms	Frecuencia del yunque, Hz
0.4	25 459
0.2	50 917
0.1	76 373

En la Tabla 6 se observa que el tiempo necesario para excitar el sistema a frecuencias mayores a 25 kHz oscila entre 0.1 ms y 0.4 ms; la duración del impulso en el sistema de excitación para la

obtención de los datos se encuentra entre 1 ms y 10 ms, por lo tanto se cumple con el requerimiento de la norma, respecto al tiempo necesario del impacto.

### 5. FABRICACIÓN DEL SISTEMA DE COJINETE Y YUNQUE

Una vez validado el diseño del yunque, se procede a la fabricación del sistema de cojinete y yunque, como se muestra en las Figs. 9 y 10.



**Fig. 9.** Parte posterior del sistema de cojinete y yunque.



**Fig. 10.** Sistema de cojinete y yunque.

#### 5.1. Montaje del sistema de cojinete y yunque a la bancada del sistema de excitación

Montaje del sistema a la bancada para realizar las mediciones y conocer el alcance en aceleración del nuevo sistema fabricado, Figs. 11 y 12.

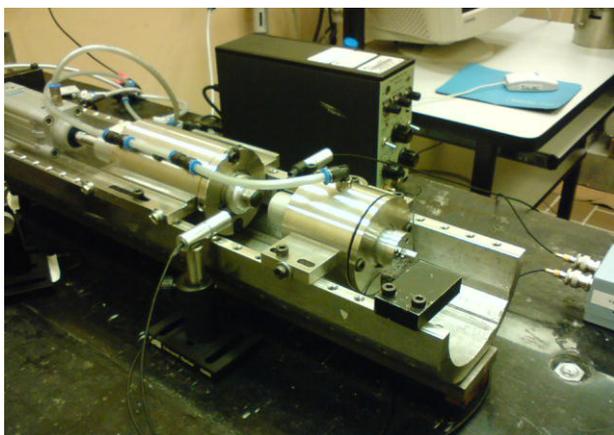


Fig. 11. Sistema cojinete y yunque.

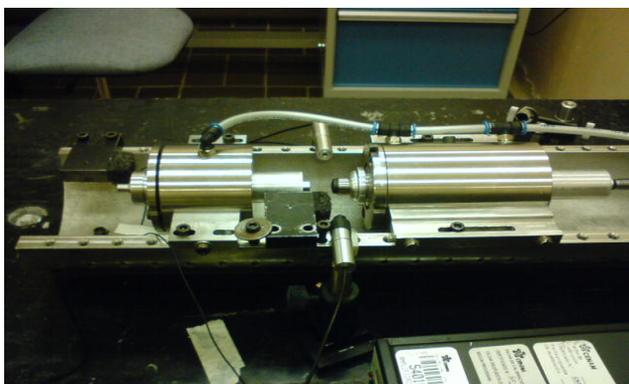


Fig. 12. Sistema de medición de aceleración transitoria.

## 6. RESULTADOS DE MEDICIÓN

Una vez fabricado el nuevo sistema de cojinete y yunque, la siguiente etapa es medir el alcance en aceleración de éste. En este apartado, se presentan los resultados de las mediciones.

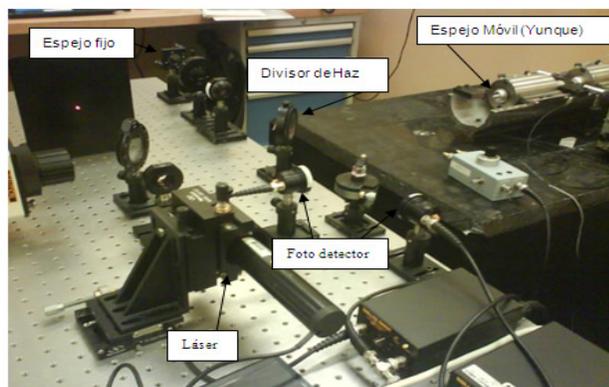


Fig. 13. Interferómetro Michelson en cuadratura.

### 6.1. Mediciones

A continuación se presenta información general como características del transductor, condiciones ambientales, lugar de medición y procedimiento utilizado para realizar las mediciones.

Los detalles de los instrumentos utilizados, así como el desarrollo en la obtención de resultados se describen en los siguientes puntos, [1]:

Instrumento:

Descripción:	Acelerómetro
Marca:	Brüel & Kjær
Modelo:	8309

Condiciones ambientales de medición:

Temperatura:	22 °C ± 0.5 °C
Humedad relativa:	58 % ± 4.0 %
Presión atmosférica:	81.2 kPa ± 0.1 kPa
Lugar de medición:	Laboratorio de aceleración transitoria en impacto y choque

Procedimiento/método utilizado:	“Calibración de transductores de vibración por impacto”, que emplea el método de Interferometría láser.
---------------------------------	---

#### a) Instrumentos utilizados

- Laser Melles Griot, Modelo 25-LHP-073-249.
- Tarjeta adquisitora, Modelo 6052E.
- Tarjeta adquisitora, Modelo 5112.
- Amplificador de carga, Modelo 2635.

#### b) Desarrollo

El acelerómetro se monta en el yunque de un sistema de excitación por impacto que aplica aceleraciones transitorias con amplitud pico determinada y con una forma de medio seno cuadrado. La amplitud de aceleración se mide mediante un sistema primario de interferometría láser, Figs. 13 y 14, [6, 7].

La Fig. 13 muestra el interferómetro Michelson en cuadratura utilizado como sistema de referencia.

Al realizar un impacto, se observan las curvas generadas por el mismo y se aproximan a una curva senoidal, Fig. 14.

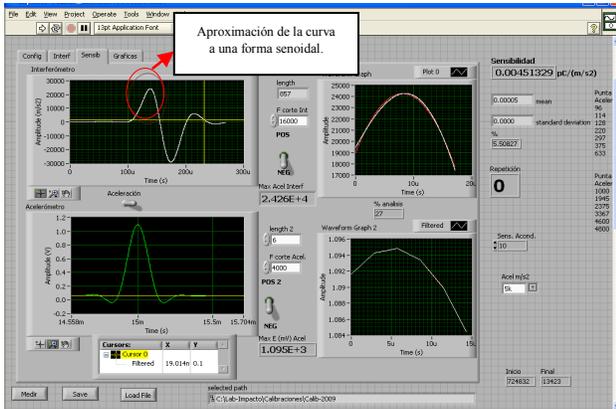


Fig. 14. Análisis de la amplitud del impacto.

Se utiliza el método de desdoblamiento de fase para determinar la aceleración pico por medio del interferómetro láser.

El desplazamiento del yunque del sistema de excitación genera un patrón de franjas en los dos fotodiodos que se describen en las Ecs. (4) y (5), [6, 7]:

$$E_1(t) = E_1 \cos\left(\varphi_0 \frac{4\pi}{\lambda} s(t)\right) + E_{1,0} \quad (4)$$

$$E_2(t) = E_2 \cos\left(\varphi_0 \frac{4\pi}{\lambda} s(t) + \rho\right) + E_{2,0} \quad (5)$$

donde  $t$  es el tiempo,  $E_1$  y  $E_2$  son tensiones eléctricas pico,  $\varphi_0$  es el ángulo de fase inicial,  $\lambda$  es la longitud de onda del láser,  $s(t)$  es el desplazamiento del yunque,  $\rho$  es un error de fase,  $E_{1,0}$  y  $E_{2,0}$  son componentes en corriente directa y los subíndices 1 y 2 indican los fotodiodos usados en el arreglo en cuadratura.

Se aplica la Ec. (6) para obtener los valores discretos de fase  $\varphi_M(t_i)$ :

$$\varphi_M(t_i) = \arctan\left(\frac{E_2(t_i)}{E_1(t_i)}\right) + m\pi \quad (6)$$

Un algoritmo de desdoblamiento de fase se aplica a  $\varphi_M(t_i)$  para obtener una función sin cambios súbitos de amplitud. Después del desdoblamiento de fase de  $\varphi_M(t_i)$  el desplazamiento  $s(t_i)$  se calcula con la Ec. (7):

$$s(t_i) = \frac{\lambda}{4\pi} \varphi_M(t_i) \quad (7)$$

para  $i = 0$  hasta  $n$ .

Derivando dos veces la Ec. (7) se obtiene la aceleración en función del tiempo y se determina la aceleración pico de referencia  $a_{\text{referencia}}$ .

La señal eléctrica de salida del acelerómetro, la cual es proporcional a la aceleración, se digitaliza con una de las tarjetas adquirentes señalada en el inciso a del apartado 6.1, la cual se procesa para obtener la tensión pico.

La sensibilidad del acelerómetro se estima con:

$$S_{\text{acel}} = \frac{U_{\text{pico}}}{S_{\text{amp}} \cdot a_{\text{referencia}}} \quad (8)$$

donde  $S_{\text{acel}}$  es la sensibilidad del acelerómetro [ $\text{pC}/(\text{m}\cdot\text{s}^{-2})$ ];  $U_{\text{pico}}$  es la tensión eléctrica pico de salida del amplificador [ $\text{mV}$ ];  $S_{\text{amp}}$  es la sensibilidad del amplificador de carga [ $\text{mV}\cdot\text{pC}^{-1}$ ]; y  $a_{\text{referencia}}$  es la aceleración pico medida con el interferómetro de referencia [ $\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$ ]. En las Figs. 15 y 16 se observan los pulsos de interferometría y de la señal del acelerómetro.

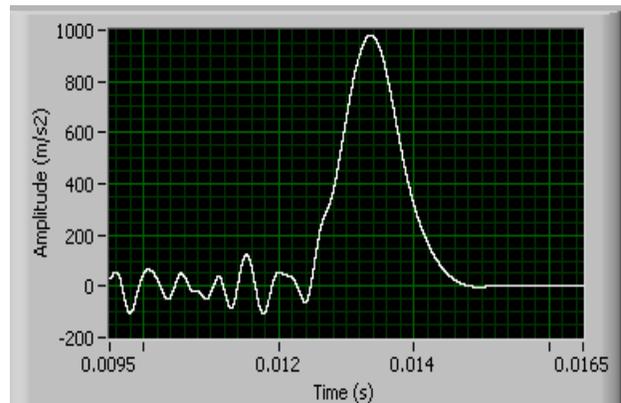
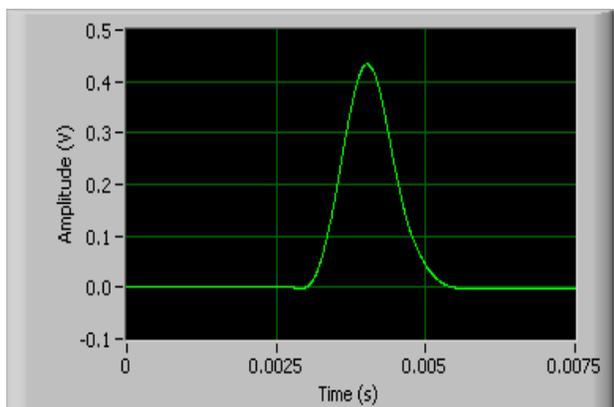
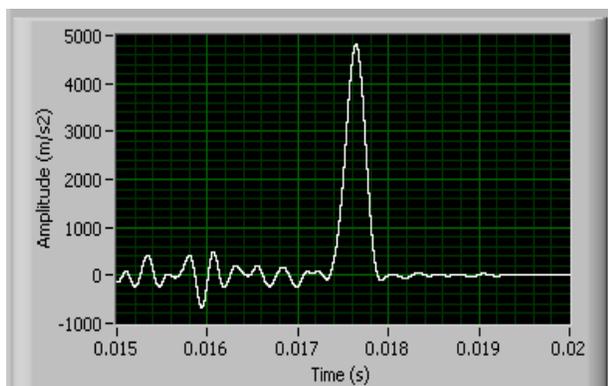


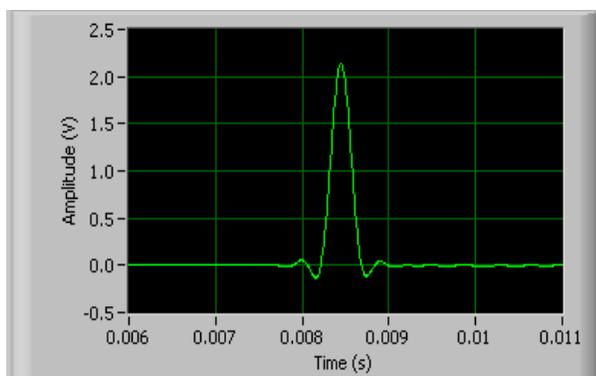
Fig. 15a. Señal de salida de aceleración del Interferómetro a  $1\,000\text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$ .



**Fig. 15b.** Señal de salida del amplificador de señal del acelerómetro a  $1\,000\text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$ .



**Fig. 16a.** Señal de salida de aceleración del Interferómetro a  $5\,000\text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$ .



**Fig. 16b.** Señal de salida del amplificador de señal del acelerómetro a  $5\,000\text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$ .

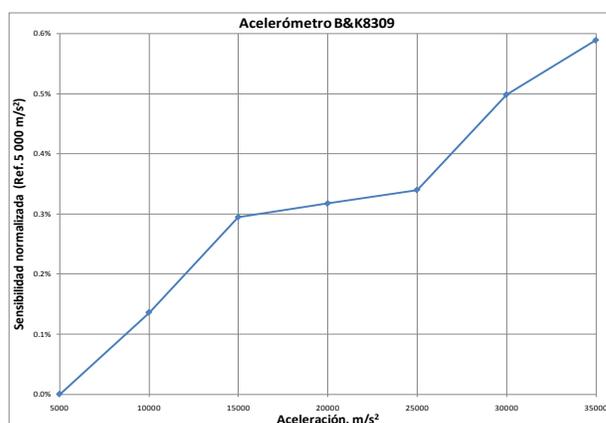
### 6.2. Resultados

Los resultados para la sensibilidad a diferentes amplitudes de aceleración se listan en la Tabla 7 y se muestran en la Fig. 17.

**Tabla 7.** Sensibilidad del acelerómetro B&K 8309.

Aceleración pico ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$ )	Sensibilidad normalizada* (%)	Desviación estándar (%)
5 000	0.00	0.10
10 000	0.14	0.08
15 000	0.29	0.04
20 000	0.32	0.08
25 000	0.34	0.10
30 000	0.50	0.14
35 000	0.59	0.11

\* La sensibilidad del acelerómetro está normalizada tomando como referencia el valor a  $5\,000\text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$ .



**Fig. 17.** Sensibilidad normalizada del acelerómetro B&K 8309

### 7. CONCLUSIONES

El análisis de las formas modales del yunque fue de gran importancia para el desempeño del sistema.

Con este análisis se pudieron determinar los modos de vibración en su dirección axial y las frecuencias a las que ocurrirían. De acuerdo a la norma ISO 16063-13:2001, las frecuencias requeridas para el yunque se encuentran entre 1 kHz y 10 kHz; de los resultados presentados podemos apreciar que las frecuencias naturales del nuevo yunque están por arriba de los 25 kHz, por lo tanto para estos requerimientos, dichos valores cumplen satisfactoriamente.

El martillo y yunque son dos elementos importantes en el funcionamiento del sistema, sus propiedades mecánicas definirán en gran medida el comportamiento de todo el sistema de excitación.

Es recomendable:

- Minimizar masas, con el objetivo de maximizar las frecuencias naturales, y de esta manera evitar que las frecuencias de excitación alcancen las frecuencias naturales de los elementos.
- En base a los resultados obtenidos en las mediciones se concluye que el sistema fabricado alcanza una amplitud máxima de aceleración de  $35\ 000\ \text{m}\cdot\text{s}^{-2}$ , se requieren mediciones adicionales dado que entre más muestras tengamos, mejores resultados obtendremos.
- Al realizar las diferentes mediciones se observó la importancia y la gran diferencia que radica en cambiar el material de la punta del martillo, así como también la presión en el cilindro para lograr diferentes amplitudes de aceleración; la relación del material versus aceleración es directamente proporcional, es decir si la punta del martillo es más rígida, hallaremos amplitudes de aceleraciones más altos.
- Actualmente el nuevo sistema de cojinete-yunque está en la etapa de caracterización, condición necesaria para la prestación de servicios de calibración de transductores de vibración en condiciones de impacto y choque.

- [6] G Santos, B Barrientos, M Cywiak, Distance measurement with adjustable range by interferometry with Gaussian beams, *Optical Engineering* 44(10), 105601 (October 2005).
- [7] Jong Hoon Yi, Soo Hyun Kim, Yoon Keun Kwak, A nanometric displacement measurement method using the detection of fringe peak movement, *Meas. Sci. Technol.* 11 (2000) 1352-1358.

## REFERENCIAS

- [1] Norma ISO 16063-13:2001 "Methods for the calibration of vibration and shock transducers" Part 13: "Primary shock calibration using laser interferometry".
- [2] Sergio Raúl Rojas Ramírez, Guillermo Silva Pineda, Alfredo Elías Juárez, Análisis modal del yunque de un sistema para calibración de acelerómetros por impacto, IX Reunión Nacional de Análisis de Esfuerzos Santiago de Querétaro, Qro. (2000).
- [3] William T. Thomson, *Theory of Vibration with Applications*, Nelson Thornes, 4th Edition.
- [4] Daniel J. Inman, *Engineering Vibration*. Prentice Hall, New Jersey, 07632.
- [5] Gere-Timoshenko, *Mecánica de Materiales*. Grupo Editorial Iberoamérica. Segunda Edición, 1986.

# INCERTIDUMBRE REQUERIDA EN LA EVALUACIÓN DE LA CONFORMIDAD DE INSTRUMENTOS PARA LA MEDICIÓN DE DENSIDAD: HIDRÓMETROS Y DENSÍMETROS DE TIPO OSCILATORIO

Luis O Becerra, Luis M Peña, Arturo A Daued  
 Centro Nacional de Metrología  
 km 4.5 Carretera a los Cués, Mpio. El Marqués, Querétaro, México  
 442 2 11 05 73, [lbecerra@cenam.mx](mailto:lbecerra@cenam.mx), [lpena@cenam.mx](mailto:lpena@cenam.mx), [adaued@cenam.mx](mailto:adaued@cenam.mx)

**Resumen:** En una gran cantidad de aplicaciones los instrumentos de medición son utilizados en función a su clase de exactitud y a los errores máximos permitidos asociados a ésta. En la calibración de los instrumentos es muy importante elegir de manera adecuada el método, el patrón y las condiciones de calibración con la intención de obtener la incertidumbre de calibración apropiada a la clase de exactitud del instrumento. En este trabajo se presenta un análisis sobre la incertidumbre requerida en la calibración de hidrómetros y densímetros de tipo oscilatorio en función de los errores máximos permitidos de dichos instrumentos.

## 1. INTRODUCCIÓN

La evaluación de la conformidad de manera general está definida como cualquier actividad llevada a cabo para determinar directa o indirectamente si un producto, proceso, sistema, persona u organismo cumple con las normas correspondientes así como con los requisitos pertinentes [6].

Es práctica común de los usuarios de los instrumentos de medición utilizarlos con base en la clase de exactitud de los mismos y en sus errores máximos permitidos (declarados por los fabricantes o establecidos en normas), para ello el instrumento debe ser calibrado y sus errores de indicación contrastados contra los errores máximos especificados. La evaluación de la conformidad en instrumentos de medición consiste en la confirmación mediante la calibración de la siguiente expresión,

$$|E \pm U(E)| \leq emp \quad (1)$$

El error de indicación del instrumento  $E$  en conjunto con su incertidumbre asociada  $U(E)$  deben tener un valor menor o igual al error máximo permitido  $emp$  correspondiente a su clase de exactitud (ver Fig. 1), por lo tanto la discusión de este trabajo se centra en la proporción que deben mantener tanto el error de indicación  $E$  como la incertidumbre del error  $U(E)$  con relación al error máximo permitido  $emp$  de los instrumentos para medir la densidad.

Para este trabajo se revisaron los errores máximos tolerados de los hidrómetros y densímetros de tipo oscilatorio especificados en las normas ISO 649 e ISO 15212 [1, 2 y 3].

## 2. INCERTIDUMBRE REQUERIDA EN LA CALIBRACIÓN DE LOS INSTRUMENTOS DE MEDICIÓN

En la evaluación de la conformidad se utilizan diferentes parámetros para caracterizar la calidad de las mediciones, entre éstos se encuentran los siguientes [4]:

- Relación de medición (*gauging ratio*)
- Regla de medición del fabricante (*Gauge maker's rule*)
- Razón de exactitud de prueba (*TAR Test accuracy ratio*)
- Razón de incertidumbre de prueba (*TUR Test uncertainty ratio*)
- Índice de capacidad de medición  $C_m$  (*Measurement capability index*)

Tales parámetros típicamente son establecidos como razones que se eligen arbitrariamente p.ej. calibración, o la razón de incertidumbre de prueba  $TUR$  4:1, que se refiera a que la incertidumbre de calibración del equipo bajo prueba debe ser de  $\frac{1}{4}$  de la exactitud del mismo.

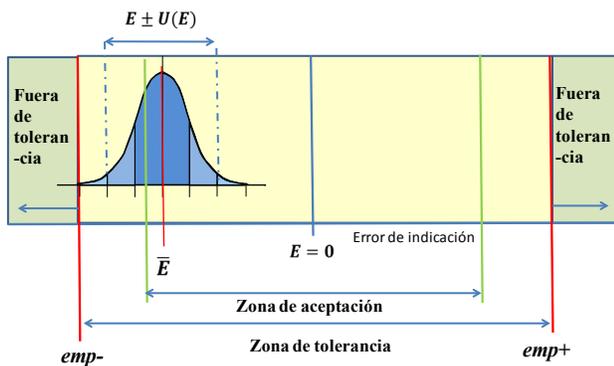
El índice de capacidad de medición ( $C_m$ ) es un parámetro que está definido como la razón de la tolerancia  $T$  entre cuatro veces la incertidumbre estándar de medición  $u$ ,

$$C_m = \frac{T}{4u} \quad (2)$$

Expresión que para el caso de instrumentos de medición queda de la siguiente forma, el error máximo permitido  $emp$  dividido entre la incertidumbre expandida (del error de indicación)  $U$

$$C_m = \frac{emp}{U} \quad (3)$$

El valor de  $C_m$  puede ser elegido arbitrariamente, p.ej.  $C_m = 4$ , implica que la incertidumbre expandida requerida es igual a  $\frac{1}{4} emp$ . La elección del valor de  $C_m$  depende de la probabilidad de conformidad  $p_c$  del equipo bajo prueba. Un límite muy utilizado para el índice de capacidad de medición es  $C_m \geq 3$ .



**Fig. 1.** El error de indicación encontrado en calibración más la incertidumbre no debe superar el error máximo tolerado del instrumento.

La probabilidad de conformidad  $p_c$  se define en función del error máximo permitido del instrumento, el valor del error de indicación y la incertidumbre estándar asociada al valor del error de indicación,

$$p_c = \Phi\left(\frac{emp_+ - \bar{E}}{u}\right) - \Phi\left(\frac{emp_- - \bar{E}}{u}\right) \quad (4)$$

En donde  $\Phi(x)$  es la función estándar de distribución acumulada para la distribución de probabilidad normal.

### 3. EXACTITUD DE LOS INSTRUMENTOS PARA LA MEDICIÓN DE DENSIDAD

#### 3.1 Exactitud de los hidrómetros

En la norma ISO 649 [1] se especifican los errores máximos permitidos para cinco series y tres sub-series de hidrómetros, ver tabla 1.



**Fig. 2.** Hidrómetros, densímetros de inmersión.

Series / Sub-series	División de escala	$\pm emp$
	kg/m <sup>3</sup>	kg/m <sup>3</sup>
L20	0.2	0.2
L50	0.5	0.5
M50	1.0	1.0
M100	2.0	2.0
S50	2.0	2.0
L50SP	0.5	0.3
M50SP	1.0	0.6
S50SP	1.0	1.0

**Tabla 1.** Errores máximos permitidos para los hidrómetros de acuerdo a la ISO 649.

#### 3.2 Exactitud de los densímetros de tipo oscilatorio, instrumentos de laboratorio

De acuerdo a la norma ISO 15212-1 [2], los errores máximos permitidos de los densímetros de tipo oscilatorio de laboratorio se encuentran listados en la tabla 2.



**Fig. 3.** Densímetros de tipo oscilatorio de laboratorio.

Factor	Resolución	$\pm emp$
	kg/m <sup>3</sup>	kg/m <sup>3</sup>
1/10	0.1	1.0
1/5	0.1	0.5
1/20	0.01	0.20
1/10	0.01	0.10
1/5	0.01	0.05

**Tabla 2.** Errores máximos permitidos para los densímetros de tipo oscilatorio permitidos de laboratorio, de acuerdo a la ISO 15212-1.

### 3.3 Exactitud de los densímetros de tipo oscilatorio, instrumentos de proceso para líquidos homogéneos

De acuerdo a la norma ISO 15212-2 [3], los errores máximos permitidos de los densímetros de tipo oscilatorio de proceso se encuentran listados en la tabla 3.



**Fig. 4.** Densímetros de tipo oscilatorio de proceso.

Factor	Resolución	$\pm emp$
	kg/m <sup>3</sup>	kg/m <sup>3</sup> ( $\pm$ )
1/10	0.1	1.0
1/5	0.1	0.5
1/20	0.01	0.20
1/10	0.01	0.10

**Tabla 3.** Errores máximos permitidos para los densímetros de tipo oscilatorio de proceso de acuerdo a la ISO 15212-2.

## 4. INCERTIDUMBRE REQUERIDA EN LA CALIBRACIÓN DE LOS INSTRUMENTOS PARA LA MEDICIÓN DE DENSIDAD

Para elegir la incertidumbre máxima en la calibración de los instrumentos para la medición de densidad, se debe tener en mente que para obtener

una menor incertidumbre el costo de la medición es mayor, razón por la cual se debe buscar equilibrar la razón incertidumbre de medición vs. costo de la medición.

Una regla de decisión utilizada históricamente es la denominada regla de “riesgo compartido”, en donde el fabricante y el usuario acuerdan (implícitamente o explícitamente) compartir el riesgo de aceptar a un equipo como conforme (o rechazarlo si es el caso) si éste ha sido medido (o calibrado) con una incertidumbre expandida menor o igual a un valor de incertidumbre acordada como máxima.

Un valor de incertidumbre máxima muy utilizado es [7],

$$U_{max} \leq \frac{1}{3} emp \tag{5}$$

Esta relación equivale a utilizar un índice de capacidad de medición  $C_m = 3$ . Al elegir la incertidumbre máxima, queda especificado el error de indicación máximo,

$$E_{max} \leq \frac{2}{3} emp \tag{6}$$

En las tablas 4, 5 y 6 se encuentran listados los valores de incertidumbre máxima  $U_{max}$  calculada para los instrumentos para la medición de densidad considerando un índice de capacidad de medición  $C_m = 3$ .

En las tablas 4, 5 y 6 se puede ver que la probabilidad de conformidad de los equipos es de 97.72 % si el error de indicación calibrado se encuentra en  $E = \frac{2}{3} emp$  y la incertidumbre es  $U = \frac{1}{3} emp$ .

La probabilidad de conformidad de los instrumentos para la medición de densidad puede aumentar si la incertidumbre de calibración no excede la incertidumbre máxima requerida (ec. 5), pero el error de indicación del instrumento es menor al límite establecido en (ec. 6). Por el contrario si el error de indicación del instrumento excede el límite máximo establecido para el error de indicación (ec. 6) o la incertidumbre de calibración del mismo es mayor al límite establecido en (ec. 5), la probabilidad de conformidad del instrumento disminuye significativamente.

ISO 649		Hidrómetros			$C_m = 3$	
Series / Sub-series	división de escala	$\pm emp$	$E_{max} = \frac{2}{3} emp$	$u_{max}, k = 1$	$U_{max}, k = 2$	$p_c$
	kg/m <sup>3</sup>	kg /m <sup>3</sup>	kg/m <sup>3</sup>	kg/m <sup>3</sup>	kg/m <sup>3</sup>	%
L20	0.2	0.2	0.133	0.033	0.067	97.72%
L50	0.5	0.5	0.333	0.083	0.17	
M50	1.0	1.0	0.67	0.17	0.33	
M100	2.0	2.0	1.33	0.33	0.67	
S50	2.0	2.0	1.33	0.33	0.67	
L50SP	0.5	0.3	0.20	0.05	0.10	
M50SP	1.0	0.6	0.40	0.10	0.20	
S50SP	1.0	1.0	0.67	0.17	0.33	

**Tabla 4.** Incertidumbre máxima para la calibración de hidrómetros correspondiente a la elección de un índice de capacidad de medición igual a 3.

ISO 15212-1		Densímetros de laboratorio			$C_m = 3$	
Factor	Resolución	$\pm emp$	$E_{max} = \frac{2}{3} emp$	$u_{max}, k = 1$	$U_{max}, k = 2$	$p_c$
	kg/m <sup>3</sup>	kg/m <sup>3</sup>	kg/m <sup>3</sup>	kg/m <sup>3</sup>	kg/m <sup>3</sup>	%
1/10	0.1	1	0.67	0.17	0.33	97.72%
1/5	0.1	0.5	0.33	0.083	0.17	
1/20	0.01	0.20	0.133	0.033	0.067	
1/10	0.01	0.10	0.067	0.017	0.033	
1/5	0.01	0.05	0.033	0.008	0.017	

**Tabla 5.** Incertidumbre máxima para la calibración de densímetros de tipo oscilatorio de laboratorio correspondiente a la elección de un índice de capacidad de medición igual a 3.

ISO 15212-2		Densímetros de proceso			$C_m = 3$	
Factor	Resolución	$\pm emp$	$E_{max} = \frac{2}{3} emp$	$u_{max}, k = 1$	$U_{max}, k = 2$	$p_c$
	kg/m <sup>3</sup>	kg/m <sup>3</sup>	kg/m <sup>3</sup>	kg/m <sup>3</sup>	kg/m <sup>3</sup>	%
1/10	0.1	1	0.67	0.17	0.33	97.72%
1/5	0.1	0.5	0.333	0.083	0.17	
1/20	0.01	0.20	0.133	0.033	0.067	
1/10	0.01	0.10	0.067	0.017	0.033	

**Tabla 6.** Incertidumbre máxima para la calibración de densímetros de tipo oscilatorio de proceso correspondiente a la elección de un índice de capacidad de medición igual a 3.

**5. EJEMPLOS**

**5.1 Resultados de la calibración de un hidrómetro**

Las características de un hidrómetro en calibración son los siguientes,

Alcance de medición	800 kg/m <sup>3</sup> – 820 kg/m <sup>3</sup>
Serie	L20
División de escala	0.2 kg/m <sup>3</sup>

**Tabla 7.** Datos del hidrómetro en calibración.

Los resultados de la calibración del hidrómetro se encuentran listados en la tabla 8.

Densidad	$\pm emp$	$E$	$\frac{U}{k=2}$	$P_c$	$C_m$
kg/m <sup>3</sup>	kg/m <sup>3</sup>	kg/m <sup>3</sup>	kg/m <sup>3</sup>	%	
802	0.2	0.076	0.052	100.00	3.8
807	0.2	0.087	0.052	100.00	3.8
813	0.2	0.091	0.052	100.00	3.8
818	0.2	0.041	0.052	100.00	3.8

**Tabla 8.** Resultados de la calibración.

En la tabla 8 se puede apreciar que al calcular el índice de capacidad de medición para la calibración, el valor resultante es mayor a 3, lo que implica que la incertidumbre resultante de la calibración es apropiada en relación a la exactitud del hidrómetro, por otro lado los errores de indicación encontrados en la calibración son menores a los estimados como máximos  $E_{max}$  condiciones que en conjunto resultan en una probabilidad de conformidad del 100 %.

**5.2 Resultados de la calibración de un densímetro de tipo oscilatorio de laboratorio**

Las características de un densímetro de tipo oscilatorio de laboratorio en calibración son los siguientes,

Alcance de medición	2000 kg/m <sup>3</sup>
Factor	1/10
Resolución	0.01 kg/m <sup>3</sup>

**Tabla 9.** Datos del densímetro de tipo oscilatorio de laboratorio en calibración.

Los resultados de la calibración de este instrumento se encuentran listados en la tabla 10.

Densidad	$\pm emp$	$E$	$\frac{U}{k=2}$	$P_c$	$C_m$
kg/m <sup>3</sup>	kg/m <sup>3</sup>	kg/m <sup>3</sup>	kg/m <sup>3</sup>	%	
0.96	0.10	0.230	0.010	0.00	10.0
794.49	0.10	0.130	0.030	2.28	3.3
998.19	0.10	0.010	0.030	100.00	3.3

**Tabla 10.** Resultados de la calibración.

En la tabla 10 se puede apreciar que al calcular el índice de capacidad de medición para la calibración, el valor resultante es mayor a 3, lo que implica que la incertidumbre resultante de la calibración es apropiada en relación a la exactitud del instrumento, por otro lado, aún y cuando la probabilidad de conformidad calculada para el valor de densidad igual a 998.19 kg/m<sup>3</sup> es de 100 %, los errores de indicación encontrados en la calibración para los valores de densidad igual a 0.96 kg/m<sup>3</sup> y para 794.49 kg/m<sup>3</sup> son mayores a los estimados como máximos  $E_{max}$ , condiciones que en conjunto resultan en una probabilidad de conformidad muy pequeña (0 % y 2.28 %), lo que significa que el instrumento no cumple con los errores máximos permitidos especificados para el instrumento.

**5.3 Resultados de la calibración de un densímetro de tipo oscilatorio de proceso**

Las características de un densímetro de tipo oscilatorio de proceso en calibración son los siguientes,

Alcance de medición	2000 kg/m <sup>3</sup>
Factor	1/20
Resolución	0.01 kg/m <sup>3</sup>

**Tabla 11.** Datos del densímetro de tipo oscilatorio de proceso en calibración.

Los resultados de la calibración se encuentran listados en la tabla 12.

Densidad	$\pm emp$	$E$	$\frac{U}{k=2}$	$P_c$	$C_m$
kg/m <sup>3</sup>	kg/m <sup>3</sup>	kg/m <sup>3</sup>	kg/m <sup>3</sup>	%	
831.79	0.20	-0.08	0.22	85.69	0.9

**Tabla 12.** Resultados de la calibración.

En la tabla 12 se puede apreciar que al calcular el índice de capacidad de medición para la calibración, el valor resultante es mucho menor a 3, lo que implica que la incertidumbre resultante de la calibración es mayor a la incertidumbre máxima requerida para la calibración en relación a la exactitud del instrumento.

Si se verifica la condición (1) para este instrumento, se concluye que no cumple con el *emp* correspondiente sin embargo, esto no puede evaluarse debidamente ya que el índice de capacidad de medición es menor a 3, y esta situación podría ser responsabilidad del metrologo que realizó la calibración del instrumento, y no necesariamente debido a una causa atribuible al instrumento.

## 6. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se han revisado los errores máximos permitidos relacionados a los instrumentos para la medición de densidad (hidrómetros y densímetros de tipo oscilatorio de acuerdo a la ISO 649 y a la ISO 15212 partes 1 y 2). Con base en estos errores máximos permitidos se ha propuesto un valor máximo de incertidumbre de calibración con la intención de evaluar la conformidad de dichos instrumentos acorde a las normas señaladas, de tal manera que los usuarios puedan utilizar estos instrumentos conociendo dicha conformidad, p.ej. el instrumento calibrado en 5.1 puede utilizarse dentro de su alcance de medición asumiendo un error de indicación igual a cero (no aplicar ninguna corrección) y utilizar una incertidumbre asociada al error de indicación en función del *emp*,

$$U(E) = 2 \times \frac{emp}{\sqrt{3}} = 2 \times \frac{0.2 \text{ kg/m}^3}{\sqrt{3}} = 0.23 \text{ kg/m}^3$$

Si el usuario desea obtener un menor valor de incertidumbre debe corregir el error de indicación correspondiente utilizando el certificado de calibración y aplicar el valor de incertidumbre de la calibración, que para el instrumento de 5.1 la incertidumbre expandida es igual a 0.052 kg/m<sup>3</sup>.

Por otro lado, si el instrumento no es conforme con dichos errores máximos permitidos, el usuario podrá realizar las acciones correspondientes para corregir dicha situación, entre las cuales puede incluir el ajuste del instrumento, siempre que la no conformidad se deba al instrumento y no a la calibración misma, p.ej. la calibración del instrumento señalada en 5.3, en donde el índice de capacidad de medición resultante es menor a 3, y por tal motivo, la incertidumbre de calibración no permite evaluar objetivamente la conformidad del instrumento.

Finalmente, establecer los valores máximos de la incertidumbre de calibración de los instrumentos para la medición de la densidad, les ofrece a los usuarios la posibilidad de evaluar el servicio de calibración recibido, no sólo para fines de la evaluación de la conformidad de dichos instrumentos, si no para la calibración misma.

## REFERENCIAS

- [1] ISO 649/1: 1981 Laboratory glassware - Density hydrometers for general purpose — Part 1 Specification.
- [2] ISO 15212-1: 1998 Oscillation-type density meters — Part 1: Laboratory instruments.
- [3] ISO 15212-2: 2002 Oscillation-type density meters — Part 2: Process instruments for homogeneous liquids.
- [4] OIML TC 3/SC 5/N1 Draft 2009 - The role of the uncertainty in conformity assessment decision in legal metrology.
- [5] JCGM 106 Draft 2009 - Evaluation of measurement data – The role of measurement uncertainty in conformity assessment.
- [6] ISO/IEC 17000:2004 "Conformity assessment — Vocabulary and general principles".
- [7] OIML R111-1:2004 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.
- [8] BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP & OIML, JCGM 100:2008, GUM 1995 with minor corrections, Evaluation of measurement data — Guide to the expression of uncertainty in measurement. — September 2008.

# THE PROBLEM OF WATER VAPOR OUTGASSING IN GAS (HELIUM) PYCNOMETRY

S. Tamari <sup>1</sup>, J. M. Zisa <sup>2</sup> and A. Albarrán <sup>2</sup>

<sup>1</sup> IMTA, Paseo Cuauhnáhuac 8532, Jiutepec, Mor. 62550, Mexico.

<sup>2</sup> INTERCOVAMEX, Subida del Club 62, Col. Reforma, Cuernavaca, Mor. 62260, Mexico.

E-mail: [tamari@tlaloc.imta.mx](mailto:tamari@tlaloc.imta.mx), [jmzisa@intercovamex.com](mailto:jmzisa@intercovamex.com), [aalbarran@intercovamex.com](mailto:aalbarran@intercovamex.com)

**Abstract:** Although widely used to determine the volume -and thus the density or the porosity- of many kinds of materials, there are still some doubts about the requirements to build and operate gas pycnometers. This paper discusses the performances of a Helium pycnometer prototype. The instrument is satisfactorily stable in temperature (for hours) and tight (leak rate < 0.02 Pa/s for an absolute pressure between 1 and 140 kPa). However, it responds very slowly after a purge, which is interpreted as a consequence of water vapor outgassing (i.e., water-vapor desorption from the pycnometer's walls). Although not reported previously, it is argued that this phenomenon probably occurs in many other gas pycnometers. It seems difficult to ignore it, when the goal is to achieve an accurate pycnometer.

## 1. INTRODUCTION

Gas (Helium) pycnometry is based on Boyle-Mariotte's law of volume-pressure relationship. <sup>(1)</sup> This method has become popular to determine the volume -and thus the density or the porosity- of many kinds of materials. <sup>(2)</sup> However, there are still some doubts about the requirements to build and operate gas pycnometers. <sup>(3)</sup> The goal of this study was therefore to set up an easy-to-build (with no need to machine some components) but potentially accurate gas (Helium) pycnometer. In the following, some basic performances of the prototype are shown and discussed.

The prototype has been designed to be operated with an absolute gas pressure between 1 and 140 kPa. Its main parts are (Fig. 1): a sample chamber with a cap (into which a sample is introduced; component no. 1), a tank (which is pressurized -or depressurized- during a test; component no. 2), a pressure transducer (to measure the gas pressure inside the pycnometer during a test; component no. 7), a main valve "M" (to isolate the pycnometer after it has been purged and filled with gas; component no. 9), a central valve "Z" (to produce gas expansion -or contraction- from the tank to the sample chamber during a test; component no. 8) and stainless steel tubing (component no. 5).

## 2. MATERIALS AND METHODS

### 2.1. Description of the prototype

The pycnometer prototype considered in this study has a design that could theoretically allow it to determine the volume of solid particles with a relative standard uncertainty smaller than 0.2 %. <sup>(2)</sup> It is made of commercially-available components and its constructions can be achieved within one day. <sup>(3)</sup> To ensure that the instrument would be as tight as possible, components designed for ultra-vacuum applications have been selected for the main parts of the prototype.

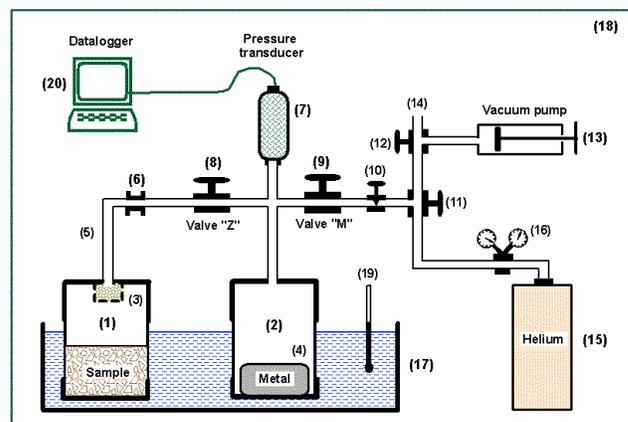


Fig. 1. Diagram of the gas pycnometer.

The main accessories of the prototype are: a piece of fritted glass glued at the top of the sample chamber (to avoid elutriation; component no. 3), a Helium tank (component no. 15), a vacuum pump (component no. 13), a thermostated bath (component no. 17) and a datalogger connected to the pressure transducer (component no. 20).

## 2.2. Helium purity

Although Helium is usually considered as the best choice for gas pycnometry, there is not a consensus about the required Helium purity: <sup>(4)</sup> some standards recommend to use Helium pure at only 99.9 % ("Grade 3"), whereas others recommend to use Helium pure at 99.99 % ("High Purity"), and others recommend to use Helium pure at 99.999 % ("Ultra High Purity"). *A priori*, there should be an effect of Helium purity on the results obtained by gas pycnometry, at least for some materials with a high specific area; but this effect has not yet been investigated. In this study, Helium pure at 99.995 % ("Grade 4.5") was used; this choice will be justified further (**Section 3.4**).

## 2.3. Purge of the pycnometer

After introducing a sample in its chamber, a gas pycnometer must be purged: any residual gas (above all, air and water vapor) must be removed and replaced by a dry gas (Helium) before performing a test. The usual technique for purging gas pycnometers consists in submitting the instrument at ambient temperature to a pulsed flow of a dry gas: the pycnometer is exposed to the atmosphere and then pressurized with gas (e.g., Helium) several times. <sup>(4,5)</sup> As an alternative, successively submitting a pycnometer to a vacuum and then filling it with a dry gas was thought to be a more efficient purging technique. <sup>(3)</sup> In this case, a diaphragm pump was chosen for producing vacuum: with such a "dry" pump, there was no risk to contaminate the pycnometer with oil vapor.

The procedure for purging the pycnometer was: (1) open the main ("M") and the central ("Z") valves, (2) connect the instrument to the vacuum pump until the (absolute) gas pressure is < 2 kPa, (3) connect then the pycnometer to the Helium tank until the gas pressure is > 40 kPa and (4) repeat the previous steps (2 - 3) at least 5 times. <sup>(4)</sup> This operation took  $\approx$  5 min. After that, the main valve "M" was closed, so that the pycnometer was isolated.

## 2.4. Temperature control

During a test with a gas pycnometer, it is usually assumed that the temperature remains constant. In this context, it has been argued that a gas pycnometer can be used satisfactorily into a laboratory with normal fluctuations of ambient temperature (i.e., within  $\pm 2$  °C), provided that the instrument is made of low thermal conductivity materials. <sup>(4,5)</sup> As an alternative, a water bath with a thermoregulator was thought to be a more efficient technique for controlling the pycnometer temperature.

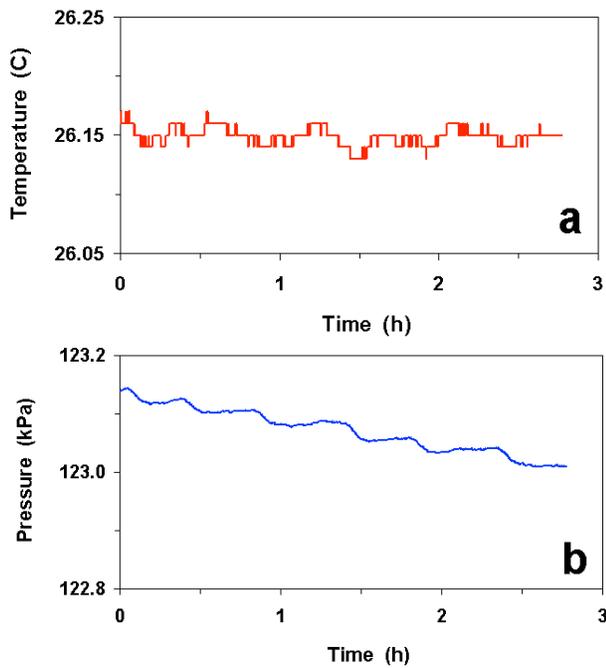
The water level into the bath was maintained so that at least the two-third parts of the pycnometer were immersed. Bath temperature was set at  $\approx 26$  °C (stable within  $\pm 0.02$  °C for hours), and air room temperature was set at a slightly smaller value of  $\approx 20$  °C (stable within  $\pm 3$  °C for days). In addition, the pycnometer was isolated from the rest of the laboratory by two polystyrene thermal enclosures (in order to operate the instrument, both enclosures had an open side covered by sheets of bubble wrap).

## 3. RESULTS AND DISCUSSION

### 3.1. Thermal stability of the pycnometer

In the following, *thermal stability* refers to the pycnometer response when it is exposed to external changes of temperature, such as those occurring into the thermostated bath and inside the laboratory. To test its thermal stability, the pycnometer was purged and filled with Helium (near its maximum operating pressure). At least 72 h after that (see **Section 3.3**), two kinds of data were monitored: the temperature inside the water bath (using a temperature probe with the two thirds of its length immersed into water) and the gas pressure inside the pycnometer.

At the scale of a few hours (a time sufficient to perform a volume determination), the water temperature was oscillating within  $\pm 0.02$  °C (**Fig. 2a**). According to the ideal gas law, a temperature change  $\Delta T = 0.02$  K would translate to a gas pressure change  $\Delta P = (P / T) \times \Delta T \leq 10$  Pa (with  $T = 299$  K and  $P \leq 140$  kPa), which was experimentally verified (**Fig. 2b**). In practice, the thermal stability of the pycnometer prototype is satisfactory. <sup>(2)</sup>



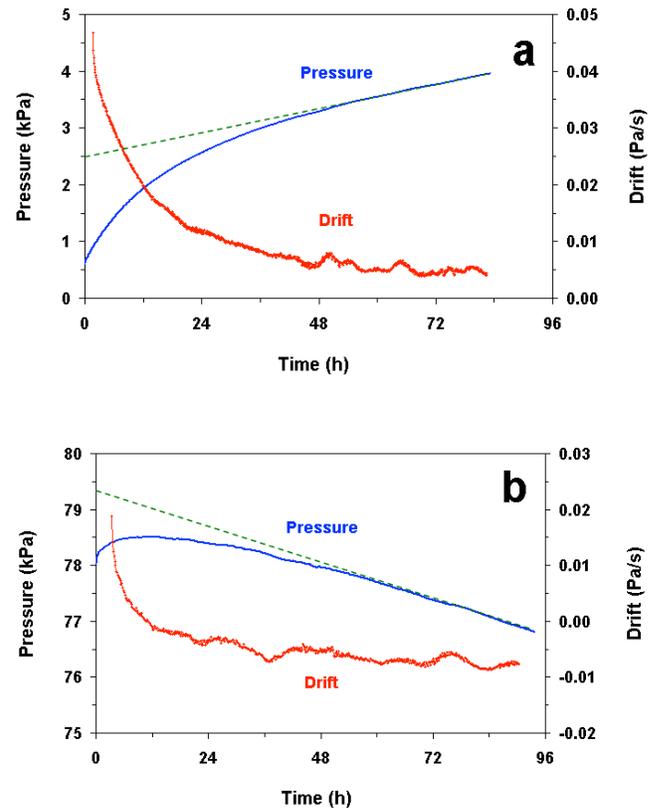
**Fig. 2.** Thermal stability of the gas pycnometer: (a) temperature of the water bath, (b) absolute gas pressure inside the instrument.

### 3.2. Pycnometer tightness

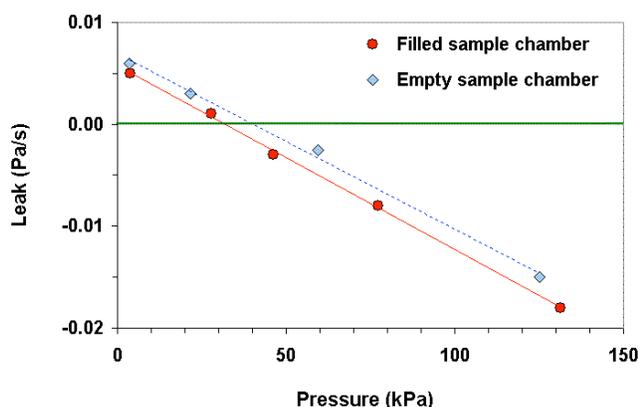
To test the pycnometer tightness, “leak tests” were performed: the instrument was purged, filled with Helium (at a pressure between  $\approx 1$  and 140 kPa) and isolated (valve "M" closed, but valve "Z" open). After that, the gas pressure into the pycnometer was monitored during  $\approx 4$  days. In the following, a *real leak* is defined as the drift of gas pressure when it has reached an almost constant value; this should occur if the causes of leakage inside the pycnometer (e.g., the gas permeability of its seals) do not change and if the pressure inside the instrument does not vary too much during the interval of time for which a leak is computed.

The results of typical leak tests are shown on **Fig. 3**. The gas pressure was always varying non-linearly at the beginning of a test (this transient behavior will be discussed in **Section 3.3**), and then, it was tending to vary linearly. In practice, real leak data have been computed with a time interval of 6 hours, about 72 hours (3 days) after the beginning of a leak test. Their magnitude was found to be  $< 0.02$  Pa/s (**Fig. 4**). This is satisfactory, compared to the few data reported in the literature about gas pycnometers <sup>(5)</sup>

In addition, the magnitude of the real leaks was found to increase with gas pressure (**Fig. 4**); this was expected, because Helium tends to escape more easily from the pycnometer when it is pressurized. It is worth noting that slightly positive real leaks were computed for a gas pressure below  $\approx 35$  kPa, which suggests that the amount of gas inside the pycnometer tends to slowly increase when the pressure is low; although this unexpected result could be due to an experimental difficulty (i.e., after 72 hours, a steady state still may have not been perfectly reached), it could be also due to the combination of two phenomena: Helium escaping from the pycnometer (more quickly) and air of the laboratory going inside (more slowly).



**Fig. 3.** Examples of “leak test” showing slow gas pressure drifts inside the pycnometer after a purge with Helium at ambient temperature: (a) Initially low pressure, (b) Initially high pressure. The dash line shows an extrapolation of the gas pressure when a steady drift has been reached (“real leak”) to the beginning of a test.



**Fig. 4.** Estimated "real leak" vs. gas pressure inside the pycnometer: each data is the pressure drift observed 72 h after filling the instrument with Helium (see Fig. 3). The circles show the data obtained when there is a rather large object inside the sample chamber, and the diamonds show the data obtained with the empty sample chamber.

Finally, it was verified that filling the sample chamber of the pycnometer with a large volume (i.e. an Aluminum rod of  $\approx 28 \text{ cm}^3$ , which filled  $\approx 55 \%$  of the sample chamber) increased the magnitude of the computed leaks: for a given initial gas pressure, the same flow of gas produces indeed a larger pressure drift if the amount of gas is smaller; however, this effect was not very pronounced (Fig. 4).

### 3.3. Slow transient response

Many authors have determined a sample volume by gas pycnometry within  $< 20 \text{ min.}$ ,<sup>(1)</sup> which suggest that the response time of gas pycnometers to changes of internal gas pressure is short. However (and unfortunately), the response time of the prototype described in this study was found to be very long: after a purge, it was necessary to wait for *at least 72 hours* before observing a steady state. It is also worth noting that the pressure measured at the beginning of a leak test was always smaller than the pressure that would have been expected from an extrapolation at that time of the real leak; the difference was between 1.5 and 2 kPa (Fig. 3).

In the following, a *virtual leak* is defined as a non-constant drift of the gas pressure inside the pycnometer. Considering that the pycnometer is made of rigid materials, that its external temperature is rather constant (Section 3.1) and that the instrument is rather tight (Section 3.2), the slow virtual leaks are therefore due to something happening *inside* the instrument.

Although it was unfortunately not possible to check this point using a residual gas analyzer, the most reliable explanation for the slow virtual leaks observed inside the pycnometer prototype is:<sup>(4)</sup> adsorption of a certain amount water vapor on the pycnometer internal walls, which it is not efficiently removed during the purge and then tends to be slowly released into the pycnometer atmosphere once a dry gas (Helium) has been introduced. This phenomenon –known as *water vapor outgassing*– is a common problem in vacuum technology;<sup>(6)</sup> its magnitude (equivalent to a change of gas pressure slightly smaller than the saturated water vapor pressure, i.e. 3.2 kPa at  $26 \text{ }^\circ\text{C}$ ) and duration (about two days for vacuum instruments made of steel and Viton) is consistent with what was observed during this study. The consequences of this phenomenon are discussed in the next section.

### 3.4. Consequences of outgassing

To achieve an accurate gas pycnometer, many authors insist on the need to purge it with a *dry* and *pure* gas, such as Helium. However, and although it is well known in other fields (such as vacuum technology and chromatography), the problem of water vapor outgassing still has not been clearly addressed in the literature about gas pycnometry.

Water vapor outgassing is probably not a specific feature of the prototype described in this study. Like it, most gas pycnometers are made of materials such as metal, plastic and rubber seals, onto which water vapor may adsorb, when they are exposed to the atmosphere of the laboratory. In addition, most of these gas pycnometers are purged with a dry gas at ambient temperature, at a rather large gas pressure ( $> 100 \text{ kPa}$ ) and for a rather short time ( $< 1 \text{ h}$ ). Under these circumstances, water vapor outgassing is likely to occur after the purge;<sup>(6)</sup> it is worth noting that it may occur even though a pycnometer is exposed to a usual laboratory atmosphere, instead of the extremely wet atmosphere surrounding the prototype described in this study (due to the presence of a water bath).

For reducing outgassing, the experts <sup>(6)</sup> recommend purging an instrument at a high temperature (above 70 °C), under vacuum and for hours; otherwise, there is little chance to efficiently remove the adsorbed water vapor. In this context, few authors have purged thoroughly their gas pycnometer using an elevated temperature or ultra-vacuum for several hours; <sup>(7)</sup> others have tried to permanently maintain their pycnometer into a very dry atmosphere. <sup>(8)</sup> However, these authors have claimed that this was for drying (or maintaining dry) hygroscopic samples with a fine structure (such as coal, zeolite, aerogel and porous sugar), not for removing the water vapor adsorbed on the pycnometer walls.

This study therefore suggests that the usual purging process of gas pycnometers (i.e., using a dry gas at ambient temperature) is not sufficient to avoid water vapor outgassing. The results obtained with the prototype described in this study shows that this phenomenon can produce a partial pressure  $\geq 30$  Pa in the 5 min. following a purge (equivalent to a gas pressure drift  $\geq 0.1$  Pa/s). <sup>(3)</sup> This has two consequences:

- *Gas purity* - Considering that a dry gas (Helium) is usually introduced into a pycnometer at a pressure  $< 200$  kPa, this gas would be rather quickly contaminated by water vapor into a proportion  $\geq 0.015$  % (vol.). So, unless purging thoroughly a gas pycnometer or characterizing a sample very fast ( $< 5$  min.), it does not seem useful to select a special gas with a purity larger than 99.99 % (see **Section 2.2**).
- *Pycnometer operation* - Considering that a requirement for achieving an accurate gas pycnometer that can be operated at a maximum pressure of 200 kPa is to determine the gas pressure with a standard uncertainty of 40 Pa, <sup>(1)</sup> it seems difficult to ignore the virtual leaks during the operation of the instrument. This shows the need to carefully define a protocol for use, when the goal is to achieve an accurate gas pycnometer.

#### 4. CONCLUSION

A potentially accurate gas pycnometer has been described. Its design is based on an uncertainty analysis suggesting that it could determine a sample volume with a relative standard uncertainty  $< 0.2$  %.

The pycnometer was found to be satisfactorily tight and stable in temperature. However, it responds very slowly after a purge with Helium at ambient temperature, and this was explained by water vapor outgassing.

Although outgassing has not been reported previously for other gas pycnometers, this phenomenon is probably common. It seems difficult to ignore it, when the goal is to determine a sample volume with a relative standard uncertainty  $< 0.2$  %. In this context, a new protocol for use of a gas pycnometer will be proposed in a further study. <sup>(9)</sup>

#### REFERENCES

- [1] Tamari S. and Aguilar-Chávez A. 2005. Optimum design of gas pycnometers for determining the volume of solid particles. *J. Testing and Evaluation* **33**: 135-138.
- [2] Tamari S. 2004. Optimum design of the constant-volume gas pycnometer for determining the volume of solid particles. *Measurement Sci. Technol.* **15**: 549-558.
- [3] Tamari S., Albarran A. and Zisa J. M. 2012. Set up of a gas pycnometer: 1. Construction *Measurement Sci. Technol.* [in preparation]
- [4] Orr C., Camp R. W. and Gibson K. H. 1991. Gas comparison pycnometer. *US Patent* 5,074,146.
- [5] Consolmagno G. J. and Britt D. T. 1998. The density and porosity of meteorites from the Vatican collection. *Meteoritics and Planetary Sci.* **33**: 1231-1241.
- [6] Abbott P. J. and Jabour Z. J. 2011. Vacuum technology considerations for mass metrology. *J. Res. NIST* **116** (4): 689-701.
- [7] Malbrunot P., Vidal D., Vermesse J., Chahine R. and Bose T. K. 1997. Adsorbent Helium density measurement and its effect on adsorption isotherms at high pressure. *Langmuir* **13**: 539-544.
- [8] Kikuchi T., Wang B. and Pikal M. J. 2011. High-precision absolute (true) density measurements on hygroscopic powders by gas pycnometry: application to determining effects of formulation and process on free volume of lyophilized products. *J. Pharmaceutical Sci.* **100** (7): 2945-2951.
- [9] Tamari S., Capdet M. and Dimier Y. 2012. Set up of a gas pycnometer: 2. Protocol for use. *Measurement Sci. Technol.* [in preparation]

## DESARROLLO DE UN SISTEMA PARA MEDIR EL COEFICIENTE DE COMPRESIBILIDAD DE LÍQUIDOS

Ricardo Medina, Julio C Diaz, Luis O Becerra, Arturo A Dued, Álvaro Sánchez  
Centro Nacional de Metrología  
km 4.5 Carretera a los Cués Municipio, El Marqués, C.P. 76246, Querétaro, México  
Tel: (442) 211-05-00 al 04, rmedina@cenam.mx

**Resumen:** Para determinar el coeficiente de compresibilidad de algunos líquidos seleccionados se utilizó un densímetro de tipo oscilatorio (de tubo en U). Este instrumento es de amplia aplicación para investigación y desarrollo, así como en mediciones de tipo industrial. Para este proyecto se diseñó un prototipo con el que se efectuaron mediciones de densidad a líquidos seleccionados a valores de presión en el intervalo de 100 kPa a 1 MPa y a temperatura constante 20 °C, con la intención de determinar el valor del coeficiente de compresibilidad de los mismos. Los coeficientes de compresibilidad medidos fueron comparados con los valores reportados por el laboratorio de metrología primario de Alemania (PTB) con resultados muy alentadores.

### 1. INTRODUCCIÓN

Todos los fluidos son compresibles, lo que significa que su volumen se ve afectado debido a cambios en la presión. Cuando los cambios en la presión son de un orden considerable afectan el valor de volumen o densidad de los fluidos [1].

Los gases en general son muy compresibles, en cambio la mayoría de los líquidos tienen una compresibilidad relativamente baja. Los cambios de presión a los que se somete a un fluido inducen a cambios en su volumen y por consecuencia en su densidad, si estos cambios son importantes su efecto debe ser considerado en la medición de la densidad de los mismos. Debido al incremento en la exactitud de las mediciones de densidad, se ha vuelto necesario determinar el coeficiente de compresibilidad de los líquidos cada vez con menor incertidumbre.

Actualmente en el Centro Nacional de Metrología (CENAM) se ha desarrollado un sistema capaz de medir el coeficiente de compresibilidad de fluidos considerando los cambios en densidad y presión como magnitudes de influencia, el proceso de medición se lleva a cabo isotérmicamente. Aún y cuando este sistema se puede utilizar para medir la densidad de todos los fluidos (gases y líquidos), este trabajo se concentrará en la medición del coeficiente de compresibilidad de líquidos  $\beta$ , utilizando como patrones de medición la densidad del aire y la densidad del agua.

Para medir el coeficiente de compresibilidad  $\beta$  de líquidos se realizaron mediciones de densidad a los

líquidos en estudio diferentes valores de presión y, con estas mediciones se realizó una tabla de valores de densidad y presión mediante la cual se puede calcular  $\beta$  y su incertidumbre correspondiente para los líquidos en estudio. Las mediciones se realizaron a temperatura constante para evaluar únicamente el efecto de la presión sobre la densidad.

### 2. DESARROLLO DEL SISTEMA PARA LA MEDICIÓN DE LA COMPRESIBILIDAD DE LÍQUIDOS

#### 2.1 Ensamble del sistema

Para el diseño del sistema se consideraron aspectos técnicos para la construcción como el tipo de material de las tuberías y el tipo de válvulas ya que este sistema debe cumplir con características especiales de uso como la presión de trabajo (hasta 1 MPa), así como permitir una buena limpieza y evitar la contaminación entre muestras.

El sistema consiste de un densímetro de tipo oscilatorio con celda externa para alta presión (aprox. 70 MPa), que en su conjunto ofrecen una resolución en periodo de oscilación de  $1 \times 10^{-3}$  s.

Para alcanzar los valores de presión se utilizó un generador de presión manual que permite llegar a valores de presión de hasta 70 MPa. La medición de la presión en la tubería se realizó con un manómetro digital cuya resolución es de 0.1 kPa.

Para el control de la temperatura de la muestra se utilizó un baño termostático el cual suministraba

agua a temperatura constante que circulaba alrededor de la celda de medición. La medición de la temperatura se realizó con un termómetro de mercurio con resolución 0.01 °C.

Para inyectar las muestras de aire a presiones mayores que la atmosférica se utilizó un depósito de aire seco comprimido con regulador de presión.

Para la medición de la densidad de las muestras líquidas, estas muestras se introdujeron al sistema a través de un depósito del cual el generador de presión las recibía y las inyectaba a la celda externa a la presión de trabajo.

Todos estos elementos estaban conectados mediante tubería y válvulas de acero inoxidable.

A continuación se muestra un diagrama con los instrumentos y accesorios básicos para el desarrollo del sistema (ver Fig. 1):

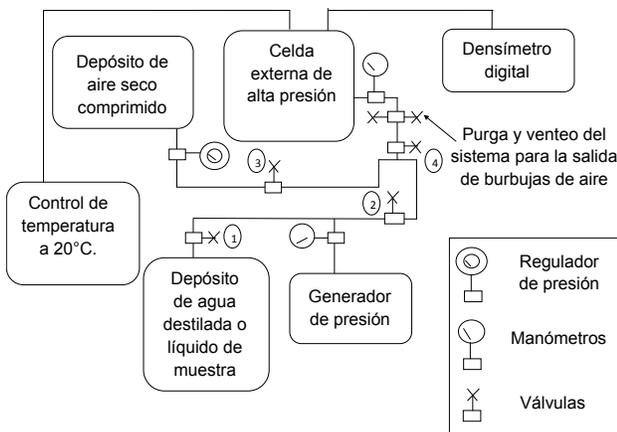


Fig. 1. Diagrama propuesto del sistema.

### 2.2 Proceso de medición

Para realizar la medición de la compresibilidad de los líquidos, se realizan mediciones de densidad de los mismos a diferentes presiones y a temperatura constante. El valor de densidad del líquido se calcula a partir de la indicación del periodo de oscilación del densímetro para el líquido en estudio y su relación con los valores de densidad del aire y agua y sus correspondientes indicaciones en periodo del densímetro de tipo oscilatorio.

Para la medición, se introduce la muestra del fluido en el sistema a través del depósito hasta llenar completamente el tubo en U de la celda externa, posteriormente con el generador de presión se lleva a la muestra del líquido hasta el valor de presión

deseado, y se deja estabilizar la temperatura de la muestra. Una vez estabilizada la temperatura dentro de la celda de medición, se realiza la medición del periodo de oscilación del líquido en la celda, el cual está en función de la densidad del mismo [2]. La celda externa esta conectada a un densímetro de tipo oscilatorio para desplegar la indicación.

El valor de presión se toma directamente de la línea de trabajo, y el valor de temperatura se asume cercano a los 20 °C después del tiempo de estabilización debido a que una vez estabilizada la temperatura la indicación del periodo se estabiliza también.

La secuencia de mediciones consistió en medir el periodo de oscilación del aire, del agua, del nonano y del pentadecano, todos a un único valor de temperatura de 20 °C y a valores de presión en el intervalo de 100 kPa a 1 MPa, con incrementos de 100 kPa (10 valores de presión).

### 2.3 Modelo de medición

La medición del coeficiente de compresibilidad se realiza de manera indirecta ya que para definirlo se necesita el valor en densidad de la muestra.

El sistema esta caracterizado con aire y agua dando trazabilidad a los valores de densidad del sistema a través de los valores de la densidad de estos fluidos de referencia.

El modelo utilizado para calcular el coeficiente de compresibilidad se describe en la ec. 1 [3]:

$$\beta = -\frac{1}{V_1} \left( \frac{V_2 - V_1}{P_2 - P_1} \right) \quad (1)$$

Donde:

- $\beta$  es la compresibilidad de un líquido, Pa<sup>-1</sup>
- $V_1$  es el volumen del liquido 1, m<sup>3</sup>
- $V_2$  es el volumen del liquido 2, m<sup>3</sup>
- $P_1$  es la presión del liquido 1, Pa
- $P_2$  es la presión del liquido 2, Pa

Tomando en cuenta que  $V_1 = m_1/\rho_1$ ,  $V_2 = m_2/\rho_2$  y sustituyendo estos valores en la ecuación anterior, el coeficiente de compresibilidad  $\beta$  nos queda de la siguiente forma:

$$\beta = -\frac{1}{\frac{m_1}{\rho_1}} \left( \frac{\frac{m_2}{\rho_2} - \frac{m_1}{\rho_1}}{P_2 - P_1} \right) \quad (2)$$

Donde:

- $m$  es la masa, kg.
- $\rho$  es la densidad,  $\text{kg m}^{-3}$
- $P$  es la presión de trabajo, kPa.

Considerando que  $m_1 = m_2$ ,  $\rho_1 = \rho_o$ ,  $\rho_2 = \rho$ ,  $P_1 = p_o$ ,  $P_2 = p$  y sustituyendo estos valores en la ec. 2, el valor de  $\beta$  se puede obtener con la siguiente expresión (ec. 3):

$$\beta = \frac{\rho_o - 1}{\rho - p_o} \quad (3)$$

Donde:

- $\rho_o$  es el valor de la densidad de referencia,  $\text{kg m}^{-3}$ .
- $\rho$  es el valor de la densidad a una presión de trabajo,  $\text{kg m}^{-3}$
- $p_o$  es la presión de referencia, kPa
- $p$  es la presión de trabajo, kPa

Para caracterizar el sistema se calculó la densidad del aire y del agua a diferentes presiones y a la temperatura de trabajo, las ecuaciones utilizadas para obtener estos valores, son mostradas a continuación:

Para calcular la densidad del agua, la ecuación recomendada para los valores de presión utilizados es la fórmula conocida como IAPWS95 [4]:

$$\frac{f(\rho_w, T)}{RT} = \phi(\delta, \tau) = \phi^o(\delta, \tau) + \phi^r(\delta, \tau) \quad (4)$$

Donde:

- $\rho_w$  es la densidad del agua,  $\text{kg m}^{-3}$
- $T$  es la temperatura absoluta, K
- $R$  es la constante universal de los gases ideales,  $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ .
- $\phi^o$  es la parte de gas ideal de la energía libre.
- $\phi^r$  es la parte residual de la energía libre.
- $\delta$  es la relación que existe entre la densidad de operación y la densidad crítica
- $\tau$  es la relación que existe entre la temperatura crítica y la temperatura de operación, K

Para el cálculo de la densidad del aire se utilizó la ecuación conocida como CIPM-2007 [5]. Esta fórmula está limitada a un intervalo de presión menor, sin embargo para utilizarla se le adicionó una contribución de incertidumbre debido al uso fuera del intervalo recomendado.

$$\rho_a = \frac{pM_a}{ZRT} \left[ 1 - x_v \left( 1 - \frac{M_v}{M_a} \right) \right] \quad (5)$$

Donde:

- $\rho_a$  densidad del aire,  $\text{kg m}^{-3}$
- $p$  es la presión atmosférica, Pa
- $M_a$  es la masa molar de aire seco,  $\text{g Mol}^{-1}$
- $Z$  es el coeficiente de compresibilidad.
- $R$  constante universal de los gases ideales,  $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ .
- $T$  temperatura del aire, K
- $x_v$  es fracción molar de vapor de agua.
- $M_v$  masa molar de agua,  $\text{g Mol}^{-1}$

Las ecuaciones para calcular la densidad del agua y el aire se desarrollaron en dos paquetes informáticos, la primera de ellas fue evaluada con el programa "Mathematica" y la segunda en el programa Excel.

Las ecuaciones 4 y 5 se utilizaron para los valores específicos de presión y temperatura de cada muestra La estimación de la incertidumbre asociada a los valores de densidad del aire y del agua se estimó mediante el método de la GUM [9].

Se llevaron a cabo mediciones con diferentes muestras de aire, agua, pentadecano y n-nonano, determinando su densidad y posteriormente calculando su coeficiente de compresibilidad, el sistema con el cual se efectuaron las pruebas es ilustrado a continuación (Ver **Fig. 2** y **Fig. 3**).



**Fig. 2** Sistema de medición.



**Fig. 3** Densímetros utilizados para indicar el periodo de oscilación de las muestras.

### 3. RESULTADOS

La densidad del líquido muestra se calculó mediante interpolación lineal con los datos en densidad y sus correspondientes periodos de oscilación del aire y agua [7], para cada uno de los valores de presión de trabajo.

Usando la ecuación 6 se determinó la densidad del líquido muestra.

$$\rho_{liq} = \rho_a + \frac{(\tau_{liq} - \tau_a)(\rho_w - \rho_a)}{(\tau_w - \tau_a)} \quad (6)$$

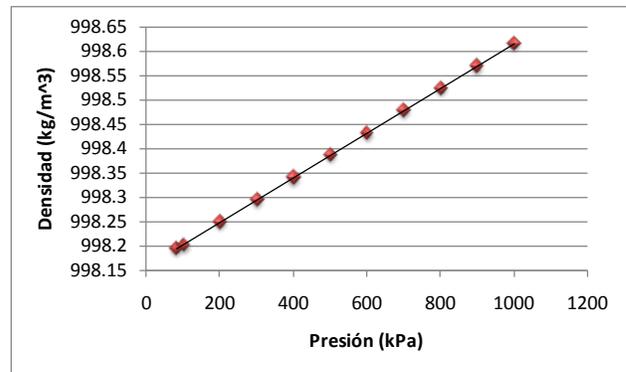
donde:

$\rho_{liq}$  densidad del líquido muestra,  $kg\ m^{-3}$   
 $\rho_a$  densidad del aire,  $kg\ m^{-3}$

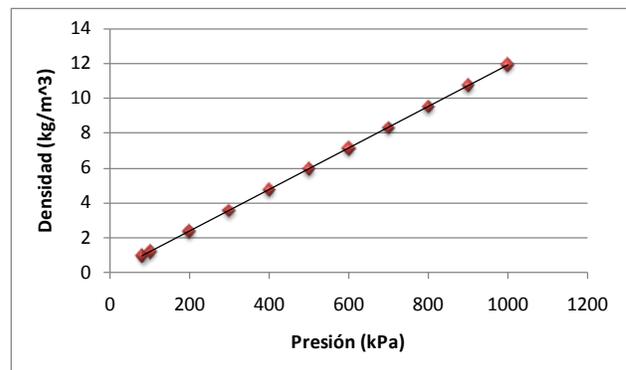
$\rho_w$  densidad del agua,  $kg\ m^{-3}$   
 $\tau_{liq}$  periodo de oscilación de la muestra, s  
 $\tau_a$  periodo de oscilación del aire, s  
 $\tau_w$  periodo de oscilación del agua, s

Una vez obtenido el valor en densidad del liquido muestra este se sustituye en la ecuación 3 calculando el coeficiente de compresibilidad respecto a una presión de referencia, en este caso 100 kPa.

Los valores de densidad del agua y del aire con los cuales se caracterizó el sistema se presentan en las siguientes gráficas (**Fig. 4** y **Fig. 5**) observándose un comportamiento lineal de los dos fluidos.

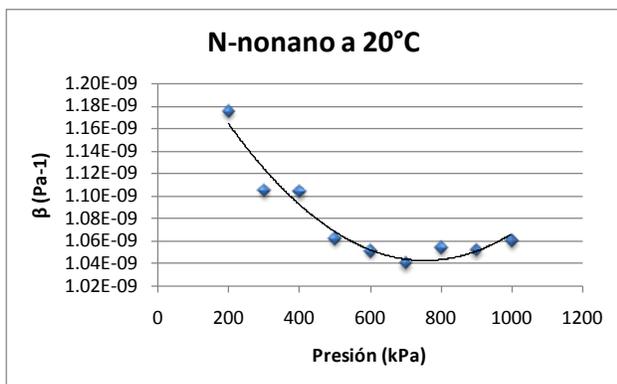


**Fig. 4.** Densidad del agua a 20 °C y a diferentes valores de presión.

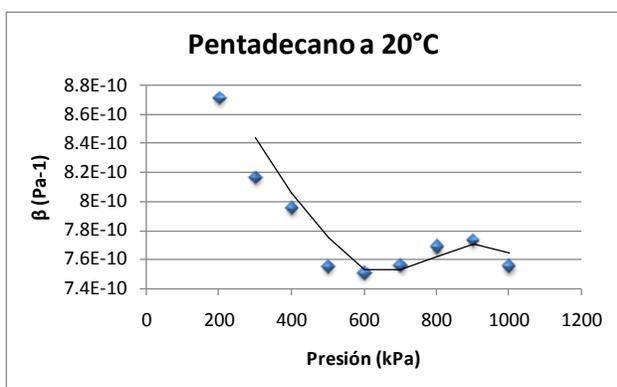


**Fig. 5.** Densidad del aire a 20 °C C y a diferentes valores de presión.

El coeficiente de compresibilidad resultado de las pruebas con el n-nonano y pentadecano queda representado en las siguientes graficas (ver **Fig. 6** y **Fig. 7**), observándose un comportamiento no lineal y distinto para cada alcano en el intervalo de 200 kPa hasta 1 MPa.



**Fig. 6.** Coeficiente de compresibilidad del N-nonano a diferentes valores de presión.



**Fig. 7.** Coeficiente de compresibilidad del Pentadecano a diferentes valores de presión.

Los datos utilizados como referencia para la comparación de los resultados son los mostrados en la **Tabla 1**, estos resultados fueron obtenidos por el PTB de Alemania [8].

Líquido de referencia	Temp. °C	Compresibilidad de 0.1 a 0.35 MPa	
		Valor ( $10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$ )	Inc. Expandida ( $10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$ ) ( $k=2$ )
n-nonano	20.0	11.41	0.46
Pentadecano	20.0	8.58	0.54

**Tabla 1.** Valores del coeficiente de compresibilidad del n-nonano y del pentadecano medidos por el PTB.

Los resultados del coeficiente de compresibilidad obtenidos por el CENAM figuran en la **Tabla 2**, se muestran con una incertidumbre expandida,  $k=2$ .

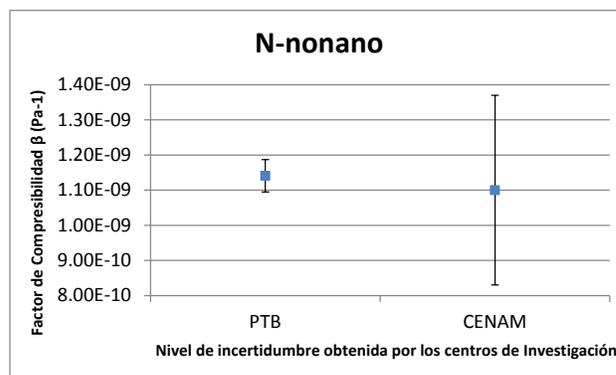
Líquido referencia	Temp. °C	Compresibilidad de 0.1 a 0.4 MPa	
		Valor ( $10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$ )	Inc. Expandida ( $10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$ ) ( $k=2$ )
N-nonano	20.0	11.0	2.7
Pentadecano	20.0	7.9	2.6

**Tabla 2.** Valores del coeficiente de compresibilidad del n-nonano y del pentadecano medidos por el CENAM.

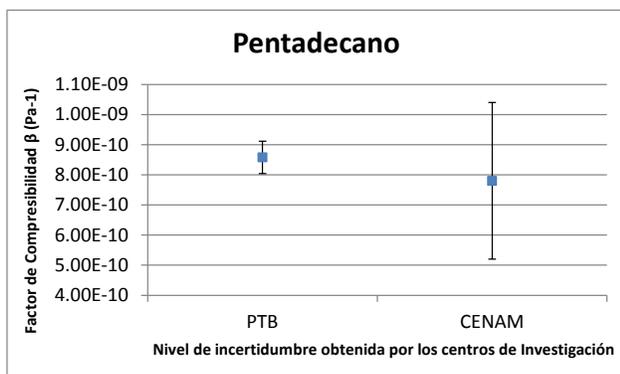
#### 4. DISCUSIÓN

El presente artículo muestra los resultados obtenidos por el sistema desarrollado en el CENAM para la medir la compresibilidad de líquidos.

Se realizaron mediciones con dos líquidos de referencia: n-nonano y pentadecano, en el intervalo de 0.1 a 1 MPa. Los resultados fueron comparados contra los obtenidos por Fehlauey y Wolf en el PTB de Alemania en el intervalo de 0.1 a 0.4 MPa, siendo los resultados obtenidos por ambos Institutos Nacionales de Metrología consistentes dentro del valor de incertidumbre al 95 % de nivel de confianza (ver **Fig. 5** y **Fig. 6**).



**Fig. 5.** Comparación de los valores de compresibilidad del n-nonano obtenidos por el PTB y por el CENAM.



**Fig. 6.** Comparación de los valores de compresibilidad del pentadecano obtenidos por el PTB y por el CENAM.

## 5. CONCLUSIONES

Se desarrolló un sistema capaz de medir la densidad de líquidos a temperatura constante y en valores de presión hasta de 1 MPa, con trazabilidad a los valores de densidad del aire y del agua.

Con la densidad a diferentes valores de presión, fue posible calcular el coeficiente de compresibilidad de dos líquidos seleccionados, y los resultados fueron comparados contra los resultados obtenidos por el PTB de Alemania mostrando consistencia en el intervalo de las incertidumbres declaradas por ambos institutos.

Para reducir la incertidumbre de medición de densidad de los líquidos a valores de presión altos, se está planeando implementar un mejor control y medición de temperatura.

Producto de este trabajo se han iniciado los experimentos para la medición de la densidad de muestras de gases a diferentes presiones.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen enormemente por su valiosa contribución al desarrollo e implementación del proyecto a Luis M. Peña P., Luz M. Centeno G., Daniel Ramos, Carlos J. Velazquez R., Jose L. Rivera R., Victor A. Servin M. y Luis J. Tovar Z.

## REFERENCIAS

- [1] Yunus A. Cengel, John M. Cimbala. Mecánica de Fluidos. Fundamentos y Aplicaciones. Mc Graw Hill.
- [2] Anton Paar, Density measuring cell for high pressures and high temperatures, Ed. Paar, Physica, 1995.
- [3] Ryo Kiyama, Hiroshi Teranishi, Kazuo Inoue, The compressibility measurements on liquids, The Review of Physical Chemistry of Japan, Vol. 23, No. 1 (1953).
- [4] 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.
- [5] A. Picard, R. S. Davis, M Glaser and K. Fujii, Revised formula for the density of moist air (CIPM-2007), IOP PUBLISHING, Metrología, 45 (2008) 149-155.
- [6] L O Becerra, I Hernández, Evaluation of the air density uncertainty: the effect of the correlation of input quantities and higher order terms in the Taylor series expansion, INSTITUTE OF PHYSICS PUBLISHING, Meas. Sci. Technol. 17 (2006) 2545-2550.
- [7] Luis O Becerra, Luis M Peña, Lautaro J Ramirez, Fitting Curves to describe errors of indications in calibration of measuring instruments, Simposio de Metrología 2010.
- [8] Heinz Fehlauer and Henning Wolf, Compressibility measurements using an oscillation-type density meter, INSTITUTE OF PHYSICS PUBLISHING, Meas. Sci. Technol. 17 (2006) 2593-2596.
- [9] BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP & OIML, JCGM 100:2008, GUM 1995 with minor corrections, Evaluation of measurement data — Guide to the expression of uncertainty in measurement. — September 2008.

# ANÁLISIS DE LA INCERTIDUMBRE REQUERIDA EN LA MEDICIÓN DE VOLUMEN Y/O DENSIDAD DE LAS PESAS PARA SU CALIBRACIÓN EN MASA

Julio C. Díaz, Luis O. Becerra, Luis M. Peña  
 Centro Nacional de Metrología  
 km 4.5 Carretera a los Cués Municipio, El Marqués, C.P. 76246, Querétaro, México  
 Tel: (442) 211-05-00 al 04, jdiaz@cenam.mx

**Resumen:** En el presente trabajo se muestra el análisis sobre los requisitos para la incertidumbre mínima necesaria en la determinación del volumen o la densidad de pesas para su calibración en masa considerando los valores del  $\delta m$  (errores máximos permitidos) indicados en la tabla No. 1 de la R 111-1 de la OIML [3]. Se presentan diferentes ejemplos numéricos para diferentes valores nominales y se demuestra la importancia sobre el uso del método apropiado para la determinación de dicha variable.

## 1. INTRODUCCIÓN

La calibración de una balanza es un tema de importancia en diferentes aplicaciones técnico-industriales, científicas y pedagógicas entre otras, dicha calibración debe efectuarse por un organismo acreditado en la magnitud apropiada (masa). Para realizar dicha calibración el organismo acreditado debe tener (entre otros) los patrones de masa adecuados, que deben cumplir algunas características como: cubrir el intervalo de calibración, tener las características metrológicas de acuerdo a su clasificación, contar con el certificado de calibración apropiado, entre otras.

El certificado de calibración de las pesas debe contener toda la información que pueda resultar relevante [1], p.ej. el nombre del laboratorio propietario del patrón, la identificación unívoca, los valores de corrección de cada pesa del juego y sus incertidumbres asociadas así como, para pesas de clase de exactitud E, los valores de volumen, estos últimos determinados por el método de medición apropiado que permita alcanzar la incertidumbre requerida en masa convencional, motivo por lo cual resulta indispensable bajo ciertas condiciones realizar la medición del volumen de las pesas para las clases  $E_1$  y  $E_2$ .

El valor de volumen de las pesas se requiere en la calibración de la masa de las mismas para corregir el empuje del aire. En el desarrollo de este trabajo se realiza un análisis para demostrar la necesidad de la determinación del volumen respecto al aporte de incertidumbre que puede tener en diferentes situaciones.

## 2. IMPORTANCIA DEL VOLUMEN DE LAS PESAS EN LA CALIBRACIÓN DE SU MASA CONVENCIONAL

La densidad ( $\rho$ ) de un sólido está definida como:

$$\rho_{(T,P)} = \frac{m}{V_{(T,P)}} \quad (\text{ec. 1})$$

donde,

$\rho_{(T,P)}$  es la densidad a una temperatura y presión de referencia (20 °C, 101.325 kPa);  
 $m$  es la masa; y  
 $V_{(T,P)}$  es el volumen a la temperatura y a la presión de referencia (20 °C, 101.325 kPa).

La masa puede ser determinada mediante comparación contra patrones con una incertidumbre relativamente baja sin problema, sin embargo el valor de incertidumbre del volumen y por consiguiente de la densidad de las pesas depende del método de medición utilizado, p.ej. dimensionalmente o mediante pesada hidrostática con base en el principio de Arquímedes [2]. La OIML R111-1 [3] propone diferentes métodos para realizar dicha medición, cada uno de los cuales ofrece un valor de incertidumbre diferente (ver tabla 1).

De acuerdo a [3] "Para cada pesa, la incertidumbre expandida,  $U$ , con un coeficiente de cobertura  $k = 2$ , de la masa convencional debe ser menor o igual a  $\frac{1}{3}$  del error máximo permitido ( $\delta m$ ) esto es:

$$U \leq \frac{1}{3} \delta m \quad (\text{ec. 2})$$

Weight	Class E <sub>1</sub>	Class E <sub>2</sub>	Class F <sub>1</sub>	Classes F <sub>2</sub> , M <sub>1</sub> , M <sub>2</sub>				
5 000 kg			E, F					
2 000 kg								
1 000 kg								
500 kg								
200 kg								
100 kg	A, C, D	D, E, F	D, E, F					
50 kg								
20 kg								
10 kg								
5 kg								
2 kg	A, B1*, C, D	D, E, F	D, E, F					
1 kg								
500 g					A, B*, C	B, F	B, C, F	F
200 g								
100 g								
50 g								
20 g								
10 g	A, B1*	B, C, F	F					
5 g								
2 g					B*, F1	F		
1 g								
500 mg								F1
200 mg								
100 mg								
50 mg								
20 mg								

**Tabla 1.** Métodos recomendados para las diferentes clases de pesas, tabla B8 de [3].

De acuerdo a la ec. 2, la incertidumbre expandida de la masa convencional de las pesas debe ser menor o igual a 1/3 de su  $\delta m$  correspondiente, y esta incertidumbre es la combinación de todas las contribuciones de las magnitudes de influencia, por lo tanto, el impacto de la incertidumbre del volumen o densidad en la calibración de las pesas debe ser correctamente evaluado para no invalidar los resultados de la calibración ya que si la

incertidumbre del volumen de la pesa es grande, ésta impactará en la estimación de la incertidumbre de la masa de la pesa, motivo por el cual se debe mantener bajo control la contribución del volumen o la densidad (según sea el caso), y una de las primeras actividades a realizar para tal objetivo es elegir el método apropiado para realizar la medición del volumen.

Nominal value	$\rho_{\min}, \rho_{\max} (10^3 \text{ kg m}^{-3})$							
	Class of weight (for class M <sub>3</sub> , no value is specified)							
	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>
≥ 100 g	7.934 – 8.067	7.81 – 8.21	7.39 – 8.73	6.4 – 10.7	≥ 4.4	> 3.0	≥ 2.3	≥ 1.5
50 g	7.92 – 8.08	7.74 – 8.28	7.27 – 8.89	6.0 – 12.0	≥ 4.0			
20 g	7.84 – 8.17	7.50 – 8.57	6.6 – 10.1	4.8 – 24.0	≥ 2.6			
10 g	7.74 – 8.28	7.27 – 8.89	6.0 – 12.0	≥ 4.0	≥ 2.0			
5 g	7.62 – 8.42	6.9 – 9.6	5.3 – 16.0	≥ 3.0				
2 g	7.27 – 8.89	6.0 – 12.0	≥ 4.0	≥ 2.0				
1 g	6.9 – 9.6	5.3 – 16.0	≥ 3.0					
500 mg	6.3 – 10.9	≥ 4.4	≥ 2.2					
200 mg	5.3 – 16.0	≥ 3.0						
100 mg	≥ 4.4							
50 mg	≥ 3.4							
20 mg	≥ 2.3							

**Tabla 2.** Límites para la densidad de las pesas por clase, Tabla 5 de [3].

Así mismo en [3] se establece que: “Debido a las variaciones de altitud, los correspondientes cambios en la densidad del aire pueden afectar el error de la medición cuando se usa la masa convencional de las pesas; entonces, se debe aplicar la corrección debida al empuje (ec. 3), la cual requiere que se conozca la densidad de la pesa. Si se usan pesas de clase E arriba de los 330 m sobre el nivel del mar (snm), debe conocerse la densidad de las pesas así como su incertidumbre asociada. Para las de clase F<sub>1</sub>, aplica para alturas mayores a 800 m snm”.

$$m_{ct} = m_{cr}(1 + C) + \overline{\Delta m_c} \quad (\text{ec. 3})$$

con

$$C = (\rho_a - \rho_0) \left[ \frac{1}{\rho_t} - \frac{1}{\rho_r} \right] \quad (\text{ec. 4})$$

donde,

- $\overline{\Delta m_c}$  es el promedio de las diferencias entre la pesa bajo calibración y la pesa de referencia;
- $\rho_a$  es la densidad del aire,
- $\rho_0$  es la densidad del aire convencional igual a 1.2 kg m<sup>-3</sup>;
- $\rho_t$  es la densidad de la pesa bajo calibración;
- $\rho_r$  es la densidad de la pesa de referencia; y
- $m_{ct}$  y  $m_{cr}$  son las masas convencionales de la pesa en calibración y de la pesa de referencia, respectivamente.

En [3] se señala para la calibración de las pesas, que si la densidad del aire difiere en más del 10 % de la densidad del aire convencional (1.2 kg m<sup>-3</sup>), las pesas deben calibrarse en masa y el valor de masa convencional obtenerse de la siguiente expresión [4]:

$$m_c \left( 1 - \frac{\rho_0}{\rho_c} \right) = m \left( 1 - \frac{\rho_0}{\rho} \right) \quad (\text{ec. 5})$$

donde,

- $m_c$  es la masa convencional de la pesa en calibración;
- $m$  es la masa de la pesa en calibración;
- $\rho_c$  es la densidad convencional para el acero inoxidable igual a 8000 kg m<sup>-3</sup>;
- $\rho$  es la densidad de la pesa;

Por otro lado, en [3] se establecen los límites de densidad que deben cumplir las pesas de acuerdo a su clase de exactitud. Estos límites se definen de tal manera que una variación de la densidad del aire no mayor a un 10 % de su valor convencional no produzca un error mayor a ¼ del valor absoluto del

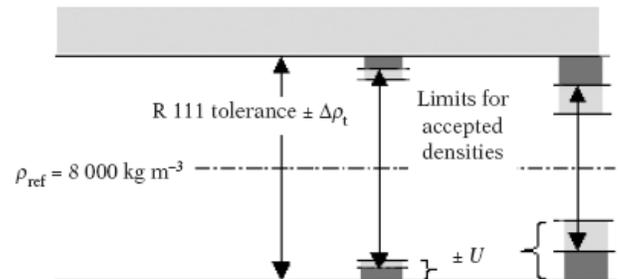
$\delta m$ . De este requisito se obtienen los límites en densidad presentados en la tabla 2. El valor de la densidad de la pesas no debe exceder los límites de densidad considerando la incertidumbre de la medición.

$$\rho_{min} + U \leq \rho \leq \rho_{max} - U \quad (\text{ec. 6})$$

donde,

- $\rho_{min}$  es la densidad mínima; y
- $\rho_{max}$  es la densidad máxima.

De acuerdo a la ec. 6 si la incertidumbre de la densidad de la pesa en calibración es pequeña (de acuerdo al método de medición usado) puede aceptarse un intervalo de densidad mayor, ver Fig. 1.



**Fig. 1.** Tolerancia de densidades de acuerdo a las incertidumbres de medición, figura B3, pg. 43 de [3].

Se verifica el cumplimiento de este requisito en las pruebas para la aprobación de modelo de las pesas, sin embargo en la calibración de las pesas, si la densidad del aire difiere en más del 10 % de la densidad del aire convencional, se requiere del valor medido de la densidad con una incertidumbre apropiada y no únicamente la verificación del cumplimiento de los límites permitidos en densidad para la clase de exactitud.

Para el mejor entendimiento de lo propuesto se presentan algunos ejemplos en el cap. 3.

### 3. EJEMPLOS DE CALIBRACIÓN DE PESAS

A continuación se muestra como ejemplo la calibración de una pesa de valor nominal igual a 1 kg clase de exactitud E<sub>2</sub>, utilizando un patrón del mismo valor nominal pero de una clase de exactitud superior, E<sub>1</sub>. La incertidumbre estándar máxima requerida en la calibración de la masa convencional para esta pesa es **0.000 27 g, k = 1**.

El valor de densidad utilizado en los ejemplos se obtiene considerando la conformidad de este valor con los límites de densidad máximos permitidos para la clase de exactitud correspondiente, por lo tanto la incertidumbre de la densidad se calcula considerando una distribución de probabilidad uniforme de dicho intervalo.

$$\rho = \frac{\rho_{max} + \rho_{min}}{2} \quad (\text{ec. 7})$$

Con su incertidumbre asociada ( $u$ ),

$$u_{(\rho)} = \frac{\rho_{max} - \rho_{min}}{\sqrt{12}} \quad (\text{ec. 8})$$

Los presupuestos de incertidumbre presentados incluyen las principales fuentes de incertidumbre en la determinación de la masa convencional.

En los siguientes casos b y c se realiza el cálculo de la masa convencional directamente sólo de manera demostrativa (la densidad del aire difiere en más 10 % de  $\rho_0$ ) ya que en [3] se recomienda calibrar en masa y a partir de este valor calcular el valor de masa convencional.

**Caso a**

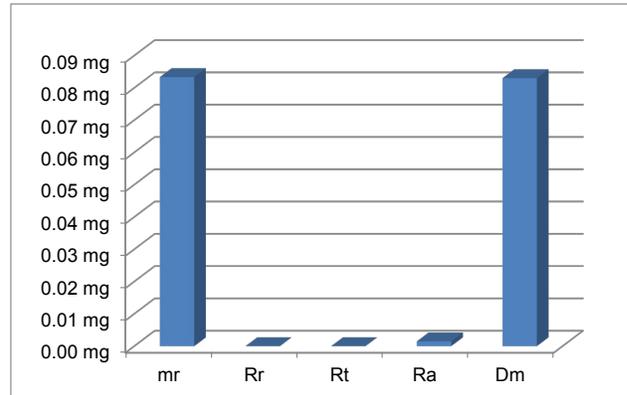
Para una pesa de 1 kg que se calibra en masa convencional a nivel del mar con los siguientes datos ( $\rho_a \approx 1.2 \text{ kg m}^{-3}$ )

	Valor	$u(x_i)$
$m_{cr}$	1000.000 000 g	0.000 083 g
$\rho_r$	8.001 g cm <sup>-3</sup>	0.038 g cm <sup>-3</sup>
$\rho_t$	8.01 g cm <sup>-3</sup>	0.12 g cm <sup>-3</sup>
$\rho_a$	0.001 20 g cm <sup>-3</sup>	0.000 01 g cm <sup>-3</sup>
$\Delta m$	0.000 100 g	0.000 083 g
$\rho_{a0}$	0.0012 g cm <sup>-3</sup>	
<b><math>m_{ct}</math></b>	<b>1000.000 10 g</b>	<b>0.000 12 g</b>

Con el siguiente presupuesto de incertidumbre para la calibración de masa convencional [5],

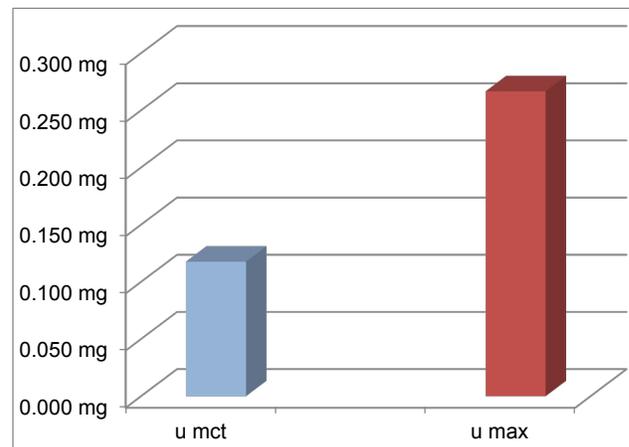
Fuente de Inc.	$c_i$	$c_i u(x_i)$
$m_r$	1.0001	0.083 mg
$\rho_r$	0	0.000 mg
$\rho_t$	0	0.000 mg
$\rho_a$	0.148 243	0.001 mg
$\Delta m$	1	0.083 mg

De forma gráfica:



**Fig. 2.** Contribuciones de incertidumbre para el caso a.

La comparación entre la incertidumbre estándar obtenida y la incertidumbre estándar máxima ( $u_{m\acute{a}x.}$ ) de acuerdo a la clase de exactitud [3]:



**Fig. 3.** Incertidumbre de calibración vs. incertidumbre máxima para el caso a.

**Caso b**

La misma pesa del caso a), pero ahora suponiendo una densidad del aire correspondiente a 1000 snm, ( $\rho_a \approx 1.07 \text{ kg m}^{-3}$ )

	Valor	$u(x_i)$
$m_{cr}$	1000.000 000 g	0.000 083 g
$\rho_r$	8.001 g cm <sup>-3</sup>	0.038 g cm <sup>-3</sup>
$\rho_t$	8.01 g cm <sup>-3</sup>	0.12 g cm <sup>-3</sup>
$\rho_a$	0.001 07 g cm <sup>-3</sup>	0.000 01 g cm <sup>-3</sup>
$\Delta m$	0.000 100 g	0.000 083 g
$\rho_{a0}$	0.0012 g cm <sup>-3</sup>	
<b><math>m_{ct}</math></b>	<b>1000.000 10 g</b>	<b>0.000 28 g</b>

Con el siguiente presupuesto de incertidumbre para la calibración de la masa convencional [5]:

Fuente de Inc.	$c_i$	$c_i u(x_i)$
$m_r$	1.000 100	0.083 mg
$\rho_r$	-0.002 056	0.079 mg
$\rho_t$	0.002 051	0.237 mg
$\rho_a$	0.148 240	0.001 mg
$\Delta m$	0.999 984	0.083 mg

De forma gráfica

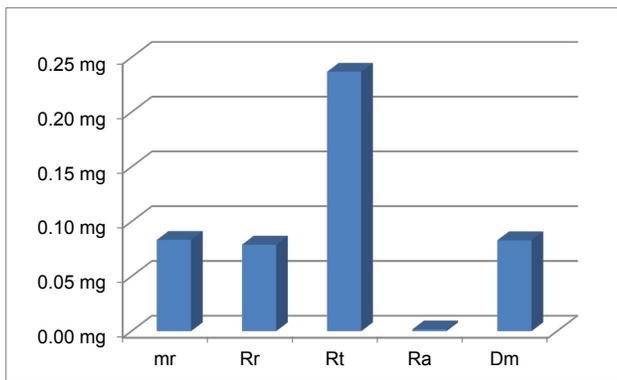


Fig. 4. Contribuciones de incertidumbre para el caso b.

La comparación entre la incertidumbre estándar obtenida y la incertidumbre estándar máxima ( $u_{\text{máx.}}$ ) de acuerdo a la clase de exactitud [3]:

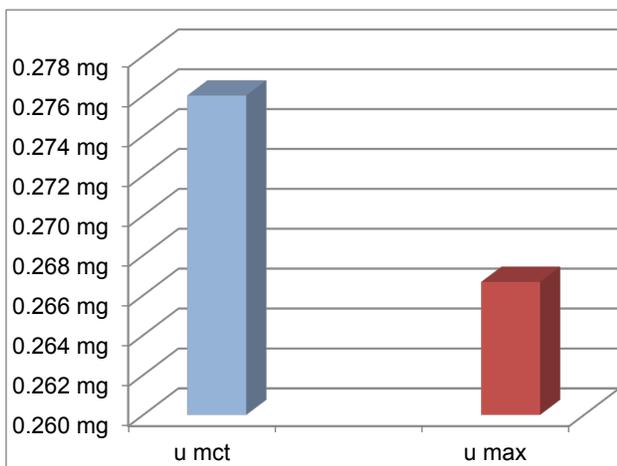


Fig. 5. Incertidumbre de calibración vs. incertidumbre máxima para el caso b.

**Caso c**

La misma pesa del caso a), pero ahora suponiendo una densidad del aire correspondiente a 2000 m snm, ( $\rho_a \approx 0.95 \text{ kg m}^{-3}$ ).

	Valor	$u(x_i)$
$m_{cr}$	1000.000 000 g	0.000 083 g
$\rho_r$	8.001 g cm <sup>-3</sup>	0.038 g cm <sup>-3</sup>
$\rho_t$	8.01 g cm <sup>-3</sup>	0.12 g cm <sup>-3</sup>
$\rho_a$	0.000 95 g cm <sup>-3</sup>	0.000 01 g cm <sup>-3</sup>
$\Delta m$	0.000 100 g	0.000 083 g
$\rho_{a0}$	0.0012 g cm <sup>-3</sup>	
<b><math>m_{ct}</math></b>	<b>1000.000 10 g</b>	<b>0.000 49 g</b>

Con el siguiente presupuesto de incertidumbre para la calibración en masa convencional [5],:

Fuente de Inc.	$c_i$	$c_i u(x_i)$
$m_r$	1.000 100	0.083 mg
$\rho_r$	-0.003 887	0.149 mg
$\rho_t$	0.003 878	0.448 mg
$\rho_a$	0.148 238	0.001 mg
$\Delta m$	0.999 969	0.083 mg

De forma gráfica

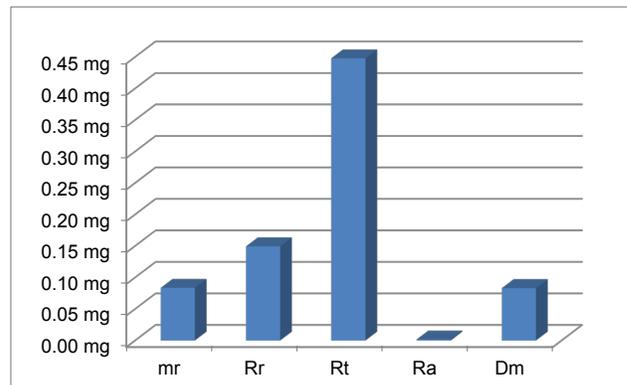
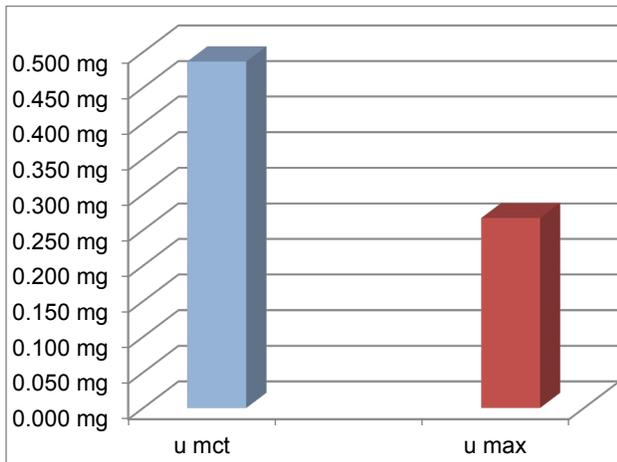


Fig. 6. Contribuciones de incertidumbre para el caso c.

La comparación entre la incertidumbre estándar obtenida y la incertidumbre estándar máxima ( $u_{\text{máx.}}$ ) de acuerdo a la clase de exactitud [3]:



**Fig. 7.** Incertidumbre de calibración vs. incertidumbre máxima para el caso c.

**Caso d**

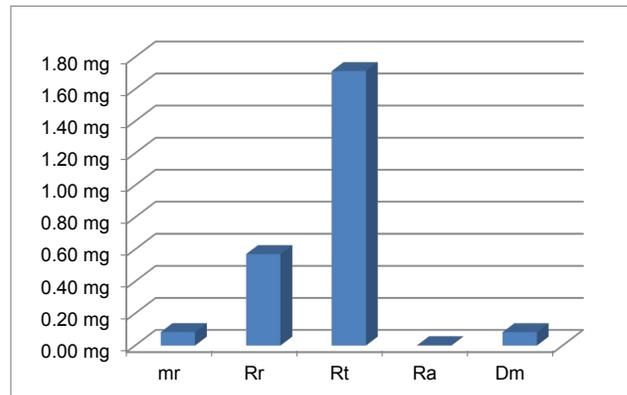
Si ahora consideramos, que [5] recomienda realizar la calibración en valor de masa, no en valor de masa convencional, para el caso anterior a una densidad del aire correspondiente a 2000 m snm ( $\rho_a \approx 0.95 \text{ kg m}^{-3}$ ). El valor de masa convencional se calcula a partir del valor de masa (ec. 5)

	Valor	$u(x_i)$
$m_r$	1000.000 000 g	0.000 083 g
$\rho_r$	8.001 g cm <sup>-3</sup>	0.038 g cm <sup>-3</sup>
$\rho_t$	8.01 g cm <sup>-3</sup>	0.12 g cm <sup>-3</sup>
$\rho_a$	0.000 95 g cm <sup>-3</sup>	0.000 01 g cm <sup>-3</sup>
$\Delta m$	0.000 100 g	0.000 083 g
$m_t$	<b>1000.000 0 g</b>	<b>0.001 8 g</b>
$m_{ct}$	<b>1000.000 1 g</b>	<b>0.001 8 g</b>

El presupuesto de incertidumbre para la calibración de masa queda de la siguiente manera,

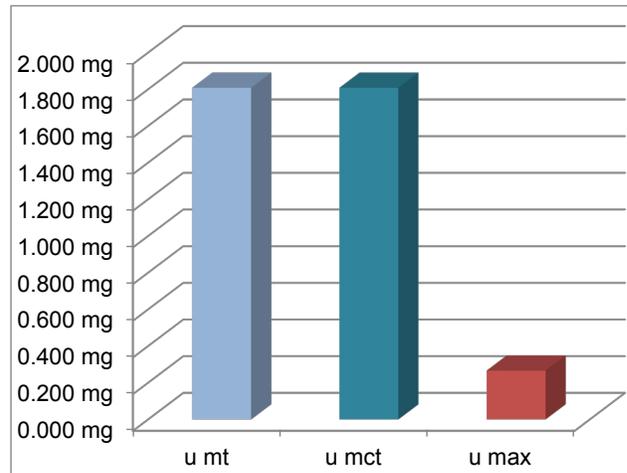
Fuente de Inc.	$c_i$	$c_i u(x_i)$
$m_r$	1.000 100	0.083 mg
$\rho_r$	0.014 862	0.571 mg
$\rho_t$	-0.014 827	1.712 mg
$\rho_a$	0.148 261	0.001 mg
$\Delta m$	1.000 119	0.083 mg

La gráfica de las contribuciones queda de la siguiente manera,



**Fig. 8.** Contribuciones de incertidumbre para el caso d.

La comparación entre la incertidumbre estándar obtenida y la incertidumbre estándar máxima (u máx.) de acuerdo a la clase de exactitud [3], el primer valor esta en masa, el segundo en masa convencional, y el tercer valor se refiere al valor máximo requerido para la clase de exactitud correspondiente.



**Fig. 9.** Incertidumbre de calibración vs. incertidumbre máxima para el caso d.

**4. DISCUSIÓN**

La ecuación para determinar la masa convencional y la masa respectivamente en términos de la densidad de las pesas son:

$$m_{ct} = m_{cr} + m_{cr}(\rho_a - \rho_0) \left[ \frac{1}{\rho_t} - \frac{1}{\rho_r} \right] + \overline{\Delta m_c} \quad (\text{ec. 9})$$

y

$$m_t = m_r + m_r \rho_a \left[ \frac{1}{\rho_t} - \frac{1}{\rho_r} \right] + \overline{\Delta m} \quad (\text{ec. 10})$$

Las fórmulas anteriores expresadas en términos del volumen de las pesas son,

$$m_{ct} = m_{cr} - (\rho_a - 1.2)(V_r - V_t) + \overline{\Delta m_c} \quad (\text{ec. 11})$$

y

$$m = m_r - (\rho_a)(V_r - V_t) + \overline{\Delta m} \quad (\text{ec. 12})$$

donde,

$V_r$  volumen de la pesa de referencia; y  
 $V_t$  volumen de la pesa bajo calibración.

Las anteriores ecuaciones (ec. 9, 10, 11 y 12) pueden dividirse en tres contribuciones principales para la estimación de la incertidumbre: el primer término relacionado a la masa de referencia usada, el segundo término debido al empuje del aire y el tercero debido al proceso de pesada.

El segundo término, correspondiente al empuje del aire, es en donde interviene la incertidumbre que se obtiene en la determinación del volumen o densidad de las pesas, tanto la de la pesa de referencia como la de la pesa bajo calibración, por lo que la contribución de incertidumbre debida al empuje del aire debe tener un valor similar al de las otras dos contribuciones, la debida a la masa de referencia y la debida al proceso de pesada 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 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 para la densidad de las pesas) 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.

#### 4.1 Incertidumbre máxima de la densidad o el volumen para la calibración de pesas

Considerando lo expuesto anteriormente, los autores proponen una expresión para estimar un valor límite de incertidumbre del volumen o la densidad de las pesas que permita a los laboratorios de calibración de pesas mantener bajo control la contribución de incertidumbre debido al empuje del aire y específicamente la contribución debida al volumen o la densidad de la pesa bajo calibración,

$$u(\rho)_{Rel, Max} = \frac{\rho \delta m}{6\sqrt{2}\rho_0 m} \quad (\text{ec. 13})$$

donde,

$u(\rho)_{Rel, Max}$  es la incertidumbre relativa de la densidad de la pesa bajo calibración, (adimensional);  
 $\rho$  es el valor de densidad promedio del acero inoxidable ( $\rho = 8000 \text{ kg m}^{-3}$ );  
 $\rho_0$  es la densidad del aire convencional ( $\rho_a = 1.2 \text{ kg m}^{-3}$ );  
 $\delta m$  es el error máximo permitido en masa para la pesa en calibración; y  
 $m$  es la masa para la pesa en calibración, utilizar el valor nominal.

Sustituyendo las constantes en la expresión se tiene,

$$u(\rho)_{Rel, Max} = \frac{8000 \text{ kg m}^{-3}}{6 \times \sqrt{2} \times 1.2 \text{ kg m}^{-3}} \times \frac{\delta m}{m}$$

$$u(\rho)_{Rel, Max} = 785.674 \times \frac{\delta m}{m} \quad (\text{ec. 14})$$

En donde,  $\frac{\delta m}{m}$  es el índice de clase de las pesas iguales o mayores a 100 g [6]. Considerando que la incertidumbre relativa de la densidad es aproximadamente igual a la incertidumbre relativa del volumen,

$$u(\rho)_{Rel, Max} \approx u(V)_{Rel, Max}$$

se tiene que la ec. 14 aplica tanto para la incertidumbre relativa de la densidad como para la incertidumbre relativa del volumen de las pesas, y

ésta en función del error máximo permitido de la pesa en calibración como del valor nominal de la misma, o de su índice de clase para pesas de valor nominal igual o mayor a 100 g.

Como ejemplo se presenta a continuación la incertidumbre estándar máxima requerida en la medición del volumen o densidad de una pesa de acero inoxidable de valor nominal igual a 1 kg de diferentes clases de exactitud, calculadas con la ec. 14. Los valores de incertidumbre de la tabla 3 se presentan con más de dos dígitos para no perder información.

Clase de exactitud	$u(\rho)_{Rel, Max} \approx u(V)_{Rel, Max}$	$u(\rho)$ kg m <sup>-3</sup>	$u(V)$ cm <sup>3</sup>
E <sub>1</sub>	$3.93 \times 10^{-4}$	3.14	0.049
E <sub>2</sub>	$1.26 \times 10^{-3}$	10.1	0.16
F <sub>1</sub>	$3.93 \times 10^{-3}$	31.43	0.49
F <sub>2</sub>	$1.26 \times 10^{-2}$	100.6	1.57

**Tabla 3.** Valores de incertidumbre requerida en pesas de acero inoxidable de 1 kg, para clases de exactitud de E<sub>1</sub> a F<sub>2</sub>.

Con los valores de incertidumbre en volumen o densidad de la tabla 3, un laboratorio pueden calibrar una pesa de 1 kg en valor de masa en cualquier densidad del aire, y después pasar el valor a masa convencional, estando bajo control la contribución de incertidumbre del volumen o la densidad de la pesa bajo calibración, ver caso e.

**Caso e**

Con los mismos datos del caso d), a excepción de las incertidumbres para las densidades de las pesas patrón y en calibración, las cuales fueron obtenidas con la ec. 14 se tiene lo siguiente,

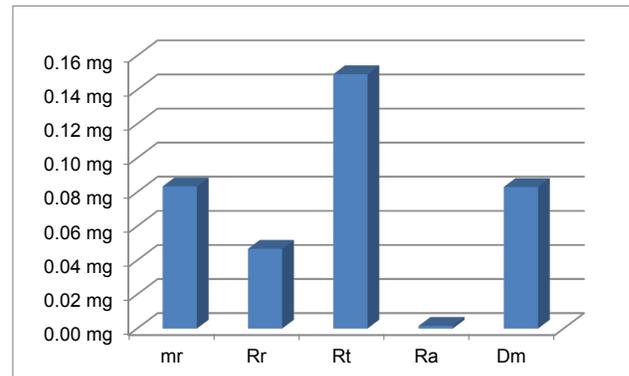
El valor de masa convencional se calcula a partir del valor de masa (ec. 5)

	Valor	$u(x_i)$
$m_r$	1000.000 000 g	0.000 083 g
$\rho_r$	8.0005 g cm <sup>-3</sup>	0.0031 g cm <sup>-3</sup>
$\rho_t$	8.010 g cm <sup>-3</sup>	0.010 g cm <sup>-3</sup>
$\rho_a$	0.000 95 g cm <sup>-3</sup>	0.000 01 g cm <sup>-3</sup>
$\Delta m$	0.000 100 g	0.000 083 g
$m_t$	<b>999.999 96 g</b>	<b>0.000 20 g</b>
$m_{ct}$	<b>1000.000 15 g</b>	<b>0.000 20 g</b>

El presupuesto de incertidumbre queda de la siguiente manera,

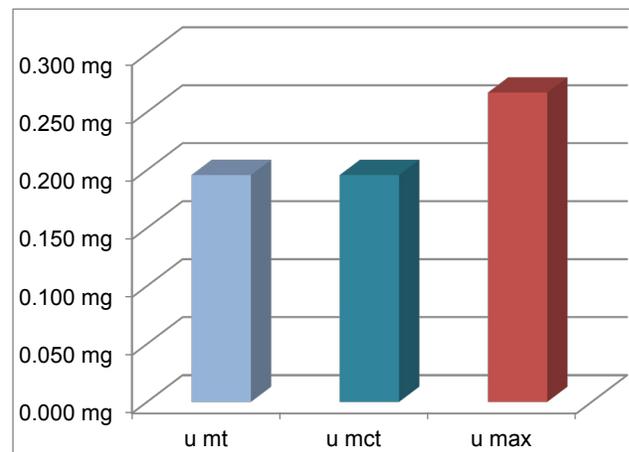
Fuente de Inc.	$c_i$	$c_i u(x_i)$
$m_r$	1.000 100	0.083 mg
$\rho_r$	0.014 862	0.047 mg
$\rho_t$	-0.014 827	0.149 mg
$\rho_a$	0.148 261	0.001 mg
$\Delta m$	1.000 119	0.083 mg

Las gráficas correspondientes se presentan a continuación,



**Fig. 10.** Contribuciones de incertidumbre para el caso e.

La comparación entre la incertidumbre estándar obtenida tanto en masa como en masa convencional contra la incertidumbre estándar máxima (u máx.) de acuerdo a la clase de exactitud [3], se presenta de manera gráfica en la siguiente gráfica



**Fig. 11.** Incertidumbre de calibración vs. incertidumbre máxima para el caso e.

## 5. CONCLUSIONES

El volumen es una variable que debe ser determinada mediante el método apropiado en función de la incertidumbre requerida para la calibración de pesas.

El nivel de incertidumbre requerido en la medición del volumen o densidad de las pesas, depende de la ubicación del laboratorio así como de la clase de exactitud de las pesas que desea calibrar, especialmente aquellos laboratorios de calibración que se encuentren inmersos en una densidad del aire que difiere en más del 10 % de la densidad del aire convencional.

El método apropiado para la medición del volumen depende de la incertidumbre requerida.

Los autores proponen una expresión para calcular la incertidumbre máxima de la densidad o el volumen de las pesas bajo calibración (ec. 14), que permite al laboratorio de calibración de pesas mantener bajo control la contribución debida al empuje del aire, específicamente la contribución debida al volumen o densidad de la pesa bajo calibración. Nótese que la incertidumbre relativa requerida para pesas mayores o iguales a 100 g es la misma.

Así mismo, se hace énfasis en que si el laboratorio se encuentra a una densidad del aire cuyo valor rebasa el 10 % de la densidad del aire convencional [3], el laboratorio debe calibrar en valor de masa, para posteriormente calcular el valor de masa convencional con el modelo de la ec. 5 [4]. Con este modelo, la incertidumbre del valor de masa convencional tendrá como contribuciones la masa y densidad de la pesa bajo calibración, y este valor de incertidumbre de la masa convencional deberá cumplir con el requisito de [3], ver ec. 2.

## REFERENCIAS

- [1] NMX-EC-17025-IMNC-2006. Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y de calibración.
- [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] 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.
- [4] International Recommendation OIML D 028. Edition 2004 (E). Conventional value of the result of weighing in air. (D 28 was previously published as OIML R33)
- [5] Evaluation of measurement data — Guide to the expression of uncertainty in measurement. 2008.
- [6] SIM Guidelines on the calibration of non-automatic weighing instruments, SIM MWG7/cg-01/v.00 identical to the original EURAMET/cg-18/v.02

# AMPLIACIÓN DEL ALCANCE DE APLICACIÓN DE LA ECUACIÓN SIMPLE SUGERIDA EN OIML R111-1 PARA EL CÁLCULO DE LA DENSIDAD DEL AIRE

Roberto Arias  
Centro Nacional de Metrología  
km 4.5 Carr. a los Cués; El Marqués, Qro.  
442-2110571, rarias@cenam.mx

**Resumen:** En diversos documentos técnicos se incluyen versiones simplificadas para describir el estado termodinámico del aire atmosférico, como una función de la temperatura, presión y humedad relativa ambientales. Específicamente, en la recomendación internacional OIML R111-1 se incluye un modelo simplificado para calcular la densidad del aire, con el inconveniente de que el alcance de aplicación se limita al intervalo de  $900 < p/\text{hPa} < 1100$ . En este trabajo se propone un modelo matemático para ampliar el alcance de aplicación para los siguientes intervalos:  $15 < t/^\circ\text{C} < 27$ ,  $700 \text{ hPa} < p < 1013 \text{ hPa}$ ,  $0 \% < hr < 80 \%$ . Se incluye un ejercicio de estimación de incertidumbres para las condiciones típicas de laboratorios de calibración.

## 1. INTRODUCCIÓN

La densidad del aire es una magnitud física que es usada en tareas de medición tan diversas como: determinación (por métodos gravimétricos), del volumen de líquido que contiene o entrega algún dispositivo de medición de volumen, mediciones de masa a condiciones atmosféricas usando sistemas de pesado, medición de flujo de gas, calibración de sensores de presión barométrica, etc.

La conveniencia de utilizar un modelo simplificado reside en la facilidad de cálculo tanto del valor del mensurando, como de su incertidumbre. Es por esta razón que en documentos como la recomendación internacional OIML R111-1 [1] se incluye un modelo simplificado, como alternativa al modelo extenso recomendado por el CIPM en 2007 [2].

El inconveniente principal para el uso de la ecuación simplificada propuesta en la sección E.3 de la OIML R111 reside en el limitado intervalo de aplicación, en lo que a la presión barométrica se refiere:  $900 < p/\text{hPa} < 1100$ . Esto significa que la ecuación simplificada propuesta en OIML R111-1 tendría dificultades para emplearse para calcular la densidad del aire en localidades cuya altitud supera los 1000 m sobre el nivel del mar. Es decir, el uso de esta ecuación en tareas de medición y/o calibración en la mayor parte del altiplano mexicano tendría inconvenientes de trazabilidad e incertidumbre.

Es probable que la significancia respecto de los errores en que se pueda incurrir por el uso de la

ecuación fuera de los intervalos recomendados, sea menor; sin embargo, se considera conveniente generar un modelo alternativo, con intervalos de operación mayores, y con incertidumbres determinadas.

## 2. MARCO TEÓRICO

El aire es una mezcla de nitrógeno, oxígeno y pequeñas cantidades de otros gases. La tabla 1 muestra la composición del aire seco, tomando en cuenta la determinación experimental de la fracción molar de argón realizada en 2004 por el Korean Research Institute of Standards and Science (KRISS), [3].

elemento	Masa molar $M_i/(10^{-3} \text{ kg mol}^{-1})$	Fracción molar $x_i$
N <sub>2</sub>	28.0134	0.780 848
O <sub>2</sub>	31.9988	0.209 390
Ar	39.948	0.009 332
CO <sub>2</sub>	44.010	0.000 40
Ne	20.18	$18.2 \times 10^{-6}$
He	4.003	$5.2 \times 10^{-6}$
CH <sub>4</sub>	16.043	$1.5 \times 10^{-6}$
Kr	83.80	$1.1 \times 10^{-6}$
H <sub>2</sub>	2.016	$0.5 \times 10^{-6}$
N <sub>2</sub> O	44.01	$0.3 \times 10^{-6}$
CO	28.005	$0.2 \times 10^{-6}$
Xe	131.3	$0.1 \times 10^{-6}$

**Tabla 1** Composición del aire seco tomada como referencia para la evaluación de la densidad [2].

Puesto que para los gases sujetos a baja presión se puede comprobar que

$$\lim_{p \rightarrow 0} \frac{p}{\rho T} = R \quad (1)$$

donde  $p$  es la presión absoluta,  $\rho$  la densidad del gas,  $T$  la temperatura termodinámica y  $R$  la constante particular del gas; entonces se puede comprobar que para la mezcla de gases conocida como aire atmosférico se cumple la siguiente relación,

$$\rho_a = \frac{pM_a}{ZRT} \left[ 1 - x_v \left( 1 - \frac{M_v}{M_a} \right) \right] \quad (2)$$

En la ecuación anterior,  $M_a$  (g mol<sup>-1</sup>) representa la masa molar del aire seco,  $Z$  el factor de compresibilidad del aire atmosférico,  $x_v$  la fracción molar de vapor de agua,  $M_v$  (g mol<sup>-1</sup>) la masa molar del agua,  $R$  (J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>) la constante universal de los gases. Tanto  $Z$  como  $x_v$  son magnitudes físicas que se calculan a partir de los valores de presión, temperatura y humedad relativa (o temperatura del punto de rocío) ambientales; usando para ello expresiones de origen experimental. A. Picard y colaboradores [2] publicaron recientemente los modelos matemáticos para la evaluación de  $Z$  y  $x_v$ ; siendo 16 coeficientes los necesarios para su evaluación.

De acuerdo con Picard, la densidad del aire húmedo puede obtenerse usando la ecuación CIPM-2007 con incertidumbres relativas del orden de  $22 \times 10^{-6}$  ( $k=1$ ), sin incluir las contribuciones debidas a las condiciones ambientales ( $p$ ,  $t$  y  $hr$ ).

Por otro lado, en la OIML R111-1 se anota como alternativa de cálculo la siguiente ecuación de aproximación,

$$\rho_a = \frac{0.34848p - 0.009hr \times \exp(0.061t)}{273.15 + t} \quad (3)$$

En esta ecuación,  $p$ /hPa representa la presión barométrica,  $hr$ /% la humedad relativa y  $t$ /°C la temperatura ambiente. El coeficiente de  $p$  se explica por el recíproco de la constante del aire seco ( $\sim 1/0.287$  kg K kJ<sup>-1</sup>); mientras que los coeficientes

incluidos en el segundo término del numerador se explican por la relación de carácter logarítmico que existe entre la presión de vapor y la temperatura. El signo negativo del coeficiente de la humedad relativa se explica porque el aire húmedo es más ligero a medida que aumenta la humedad.

En la OIML R111-1 se establece que la ecuación 3 tiene una incertidumbre relativa igual a  $2 \times 10^{-4}$  en el intervalo de  $900 \text{ hPa} < p < 1100 \text{ hPa}$ ,  $10 \text{ °C} < t < 30 \text{ °C}$  y  $hr < 80 \%$ ; lo cual significa que esta incertidumbre debe propagarse con aquellas debidas a las características de los instrumentos de medición de presión, temperatura y humedad relativa ambientales, para obtener la incertidumbre de la densidad del aire, a las condiciones actuales de medición.

### 2.1 MODELO MATEMÁTICO PROPUESTO

Con la finalidad de extender el intervalo de aplicación de la ecuación 3, y disminuir la incertidumbre de la misma, se propone modificar el modelo matemático para de incluir el efecto de la presión atmosférica sobre el factor de acrecentamiento (del inglés “*enhancement factor*”), definido éste como la relación entre la presión de vapor de saturación del aire húmedo respecto de la presión de vapor del agua pura.

Así, el modelo que se propone para el cálculo de la densidad del aire es el siguiente:

$$\rho_a = \frac{a_0 p - a_1 hr \times \exp(a_2 t + a_3 p)}{273.15 + t} \quad (4)$$

Los valores de las constantes  $a_0$ ,  $a_1$ ,  $a_2$  y  $a_3$  se obtienen a partir de una regresión no lineal por el método de mínimos cuadrados. Los valores de referencia para realizar el ajuste por mínimos cuadrados se obtienen de la aplicación de la ecuación CIPM-2007. Con el propósito de realizar una regresión con gran número de grados de libertad, se propone obtener datos en forma aleatoria para las condiciones ambientales, de acuerdo con las siguientes distribuciones de probabilidad,

$$p/\text{hPa} = R[10\ 000, 700, 1013.25] \quad (5)$$

$$t/\text{°C} = R[10\ 000, 15, 30] \quad (6)$$

$$hr/\% = R[10\ 000, 0, 80] \quad (7)$$

Usando las herramientas de cálculo disponibles dentro del programa de uso libre conocido como R [5], se ejecutó la regresión no lineal por mínimos cuadrados usando el paquete nlme [7]; de acuerdo con la siguiente estructura de programación,

```
sol=nlm( $\rho_a \sim (a_0 \cdot p - a_1 \cdot hr \cdot \exp(a_2 \cdot t + a_3 \cdot p)) / (273.15 + t)$ ),
start=( $a_0=0.3, a_1=0.01, a_2=0.5, a_3=0$ )
```

en la línea de programación anterior se aprecia que la propuesta inicial de solución para constante  $a_3$  es igual a cero porque se sabe que el impacto que tiene la presión sobre el factor de acrecentamiento es apreciablemente menor que el debido a la temperatura. Las variables  $\rho_a$ ,  $p$ ,  $t$  y  $hr$  son de tipo vectorial, cuyos elementos se obtiene a partir de las funciones de distribución de probabilidad descritas en las ecuaciones 5, 6 y 7, y que se describen esquemáticamente en la tabla 1.

$p/hPa$	$t/^\circ C$	$hr/\%$	CIPM 2007 $\rho_a/(kg/m^3)$
$p_1$	$t_1$	$hr_1$	$\rho_1$
$p_2$	$t_2$	$hr_2$	$\rho_2$
$p_3$	$t_3$	$hr_3$	$\rho_3$
.	.	.	.
.	.	.	.
.	.	.	.
$p_{10000}$	$t_{10000}$	$hr_{10000}$	$\rho_{10000}$

**Tabla 2** Representación de los vectores  $p$ ,  $t$ ,  $hr$  y  $\rho_a$  empleados para la aplicación de la regresión no lineal por mínimos cuadrados.

### 3. RESULTADOS

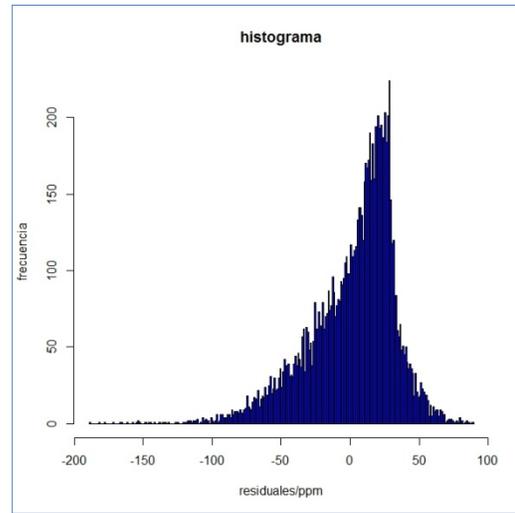
De la aplicación del paquete informático nlme para obtener los valores de  $a_0$ ,  $a_1$ ,  $a_2$  y  $a_3$  resultan los siguientes resultados,

$$a_0/(kg\ K\ kJ^{-1}) = (3.484\ 785\ 8 \pm 0.000\ 002\ 1) \times 10^{-1}$$

$$a_1/(kg\ K\ m^{-3}) = (9.174\ 8 \pm 0.006\ 4) \times 10^{-3}$$

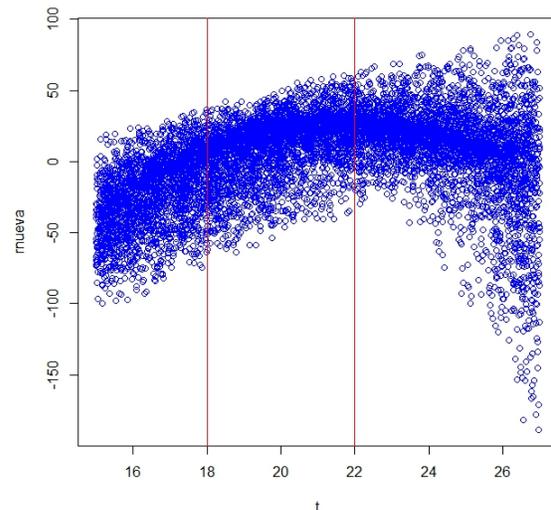
$$a_2/^\circ C^{-1} = (6.249\ 2 \pm 0.001\ 9) \times 10^{-2}$$

$$a_3/kPa^{-1} = (-5.230 \pm 0.066) \times 10^{-5}$$



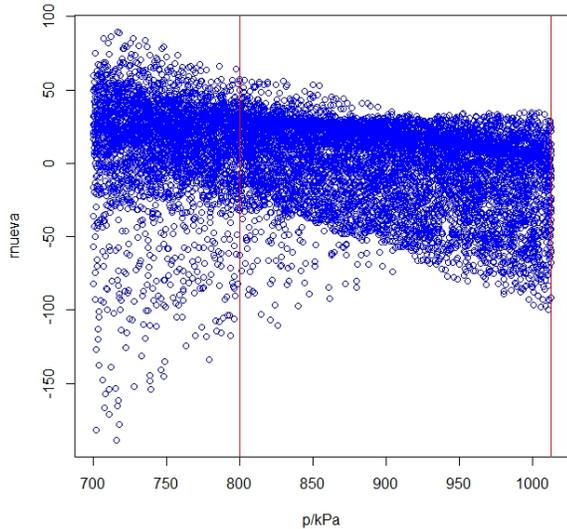
**Fig. 1** Histograma de los residuales obtenidos al comparar la ecuación CIPM 2007 contra la ecuación propuesta por el autor.

De acuerdo con los resultados obtenidos, la desviación típica de los residuales (para los 10 000 datos usados en la regresión) es de  $45 \times 10^{-6}$ . La figura 1 muestra la distribución de los residuales. Destaca el hecho de que el valor medio de la distribución no coincide con el cero (el valor promedio de los residuales es igual a  $2 \times 10^{-6}$ ); hecho que puede significar un defecto en el modelo matemático. En las figuras 2, 3 y 4 se muestran los valores de los residuales contra los valores de temperatura, presión y humedad relativa, respectivamente.



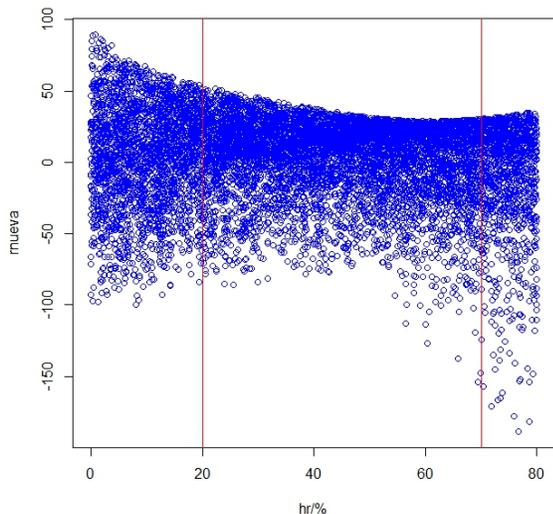
**Fig. 2** Gráfico de residuales,  $= 10^6(1 - \rho_{cipm2007}/\rho_{nueva})$  respecto de la temperatura,  $t/^\circ C$ .

Las líneas verticales incluidas en la figura 2 tienen el propósito de señalar las condiciones de operación típicas en laboratorios con condiciones ambientales controladas. Puede apreciarse en la figura que es en esta zona donde los residuales se aproximan más al cero y donde menor dispersión exhiben.



**Fig. 3** Gráfico de residuales,  $= 10^6(1-\rho_{cipm2007}/\rho_{nueva})$  respecto de la presión,  $p/hPa$ .

Se aprecia en la figura 3 que la zona de mayor dispersión de los residuales se sitúa por debajo de los 800 kPa; valor de presión barométrica que correspondería a lugares cuya altitud sea cercana a los 2000 m sobre el nivel del mar.



**Fig. 4** Gráfico de residuales,  $= 10^6(1-\rho_{cipm2007}/\rho_{nueva})$  respecto de la humedad relativa,  $hr/\%$ .

En la figura 4 se observa que la mayor dispersión de los residuales ocurre para valores de humedad relativa menores que 20 % y mayores que 70 %. Por lo que la aplicación de la ecuación 4 en situaciones de humedad relativa entre 20 % y 70 % producirá valores con residuales tendientes a cero y con variabilidad relativamente pequeña.

La desviación estándar de los residuales correspondiente a la aplicación de la ecuación 4 en lugares de trabajo donde las condiciones ambientales se sitúen entre los intervalos marcados por las líneas verticales color rojo, es decir:  $800 < p/hPa < 1013$ ,  $18 < t/^{\circ}C < 22$ ,  $20 < hr/\% < 70$  es del orden de  $16 \times 10^{-6}$ ; valor casi tres veces menor que el obtenido para la aplicación en el intervalo amplio de condiciones ambientales.

### 3.1 COEFICIENTES DE SENSIBILIDAD

Los coeficientes de sensibilidad de la ecuación para la densidad del aire (ecuación 4) respecto de las variables  $p$ ,  $t$  y  $hr$  se presentan a continuación

$$\partial \rho_a / \partial p = (a_0 - a_1 hr \times (\exp(a_2 t + a_3 p) a_3)) / (273.15 + t) \tag{8}$$

$$\partial \rho_a / \partial t = - (a_1 hr \times (\exp(a_2 t + a_3 p) a_2) / (273.15 + t) + (a_0 p - a_1 hr \times \exp(a_2 t + a_3 p)) / (273.15 + t)^2) \tag{9}$$

$$\partial \rho_a / \partial hr = - (a_1 \times \exp(a_2 t + a_3 p) / (273.15 + t)) \tag{10}$$

A manera de ejemplo, se anotan los valores que toman los tres coeficientes de sensibilidad, para las siguientes condiciones ambientales características:  $p/hPa = 1013$ ,  $t/^{\circ}C = 20$ ,  $hr/\% = 50$ .

$$\partial \rho_a / \partial p = 1.2 \times 10^{-3} \text{ kg/m}^3/hPa \tag{11}$$

$$\partial \rho_a / \partial t = - 4.4 \times 10^{-3} \text{ kg/m}^3/^{\circ}C \tag{12}$$

$$\partial \rho_a / \partial hr = - 9.4 \times 10^{-5} \text{ kg/m}^3/\% \tag{13}$$

### 3.2 CALCULOS DE INCERTIDUMBRE

Se propone en esta sección el ejercicio de calcular la incertidumbre de determinación de la densidad del aire, para las condiciones típicas sugeridas en el

párrafo anterior, y tomando en consideración los siguientes valores de incertidumbre para los sistemas de medición de las condiciones ambientales:

$$p/hPa = (1013.25 \pm 0.01), k = 1$$

$$t/^{\circ}C = (20 \pm 0.01), k = 1$$

$$hr/\% = (50 \pm 0.5), k = 1$$

El modelo matemático sugerido para evaluar la densidad del aire, y su incertidumbre es la siguiente,

$$\rho_a = \frac{a_0 p - a_1 hr \times \exp(a_2 t + a_3 p)}{273.15 + t} + C_{ref} + C_{res} \tag{14}$$

Las variables  $C_{ref}$  y  $C_{res}$  corresponden a las contribuciones por trazabilidad y por ajuste de curva (residuales), respectivamente. Tomando como referencia la propuesta de Picard y colaboradores [2],  $C_{ref}$  puede representarse como una función de distribución de probabilidad con media cero y desviación típica relativa igual a  $22 \times 10^{-6}$ ; mientras que de acuerdo con los resultados obtenidos en este trabajo  $C_{res}$  puede representarse como una función de distribución de probabilidad con media cero y desviación típica relativa igual a  $45 \times 10^{-6}$ . La inclusión de las contribuciones  $C_{ref}$  y  $C_{res}$  permite considerar como constantes a  $a_0$ ,  $a_1$ ,  $a_2$  y  $a_3$ , respectivamente; de tal forma que el presupuesto de incertidumbre para el ejemplo propuesto se presenta en la tabla 3

	$x_i$	$u(x_i)$	$c_i$	$u_i(y)$
$p/hPa$	1013.25	0.010	$1.2 \times 10^{-3}$	$1.2 \times 10^{-5}$
$t/^{\circ}C$	20	0.010	$-4.4 \times 10^{-3}$	$-4.4 \times 10^{-5}$
$hr/\%$	50	0.50	$-9.4 \times 10^{-5}$	$-4.7 \times 10^{-5}$
$C_{ref}/(kg/m^3)$	0	$27 \times 10^{-6}$	1	$2.7 \times 10^{-5}$
$C_{res}/(kg/m^3)$	0	$54 \times 10^{-6}$	1	$5.4 \times 10^{-5}$
$\rho_a/(kg/m^3)$	1.199 016	$u(\rho_a)/(kg/m^3), k = 1$		$8.9 \times 10^{-5}$

**Tabla 3** Presupuesto de incertidumbre correspondiente a la determinación de la densidad del aire, usando la ec. 14, y los valores de condiciones ambientales sugeridos.

No se incluyen en el presupuesto de incertidumbre las posibles covarianzas entre las variables de entrada, asumiendo independencia entre las mismas; si las hubiere, entonces habría necesidad de incorporarlas en el cálculo de la incertidumbre típica.

El ejemplo de cálculo propuesto bien puede representar la situación de laboratorios de calibración; observando que la principal fuente de incertidumbre es la asociada a la dispersión de los residuales que dieron origen a la ecuación 4. Este hecho puede interpretarse como evidencia de la utilidad en el uso de la ecuación 4 para el cálculo de la densidad del aire, en los intervalos de aplicación:  $15 < t/^{\circ}C < 27, 700 < p/hPa < 1013, 0 < hr/\% < 80$ .

#### 4. CONCLUSIONES

La ecuación 4, puede emplearse para calcular la densidad del aire en los intervalos de aplicación:  $15 < t/^{\circ}C < 27, 700 < p/hPa < 1013, 0 < hr/\% < 80$ ; siendo el intervalo correspondiente a la presión atmosférica mayor que el propuesto en OIML-R111-1.

La incertidumbre relativa típica asociada con la dispersión de los residuales (que tuvieron su origen al comparar la ecuación 4 contra la ecuación CIPM-2007) es de  $45 \times 10^{-6}$ .

En cálculos de incertidumbre para el cálculo de la densidad del aire se sugiere el uso de la ecuación 14, misma que incluye la incertidumbre propia de la ecuación CIPM-2007.

#### 5. REFERENCIAS

- [1] OIML R111-1; "Weights of classes  $E_1, E_2, F_1, F_2, M_1, M_{1-2}, M_2, M_{2-3}$  and  $M_3$ "; Part-1: Metrological and Technical requirements.
- [2] Picard A, Davis R S, Gläser M, Fujii K; "Revised formula for the density of moist air (CIPM-2007)"; Metrologia 45 (2008), 149–155.
- [3] Park S Y, Kim J S, Lee J B, Esler M B, Davis R S, Wielgosz R I; "A redetermination of the argon content of air for buoyancy corrections in mass standard comparisons"; Metrologia 41, 2008, 387-395.
- [4] Baehr H D; "Tratado moderno de termodinámica"; Editorial Montesó.
- [5] Zuur F A, Ieno N E, Meesters H W G E, "A beginners guide to R"; Springer
- [6] Pinheiro C J; Bates M D; "Mixed-Effects Models in S and S-Plus"; Springer
- [7] Pinheiro C J; Bates M D, DebRoy S, Sarkar D; "Package nlme"; <http://cran.r-project.org/web/packages/nlme/nlme.pdf>

## PROTOCOLO DE DISTRIBUCIÓN CUÁNTICA DE LLAVE (QKD) CON DETECCIÓN DE HACKING CUÁNTICO

Luis Adrián Lizama Pérez, J. Mauricio López, Eduardo De Carlos López  
División de Tiempo y Frecuencia, Centro Nacional de Metrología, CENAM  
km 4.5 carretera a los Cués, El Marqués, 76246, Querétaro, México  
Teléfono ++52 442 2110500, fax ++52 442 2153904, e-mail: llizama@cenam.mx

**Resumen:** La distribución de llave criptográfica (QKD) permite establecer llaves criptográficas entre dos partes remotas, llamadas Alice y Bob. Aunque se ha demostrado teóricamente la seguridad de la QKD, sus implementaciones experimentales han puesto de relieve vulnerabilidades tecnológicas que son aprovechadas por el atacante Eve, quien ha logrado comprometer la llave completa y ha abierto dudas en la confiabilidad de los sistemas QKD. Con el ánimo de desarrollar esquemas de transporte seguro de los valores del patrón nacional de escalas de tiempo, presentamos un nuevo protocolo en el cual es posible detectar la presencia del atacante cuando éste usa un ataque de control de detectores. El protocolo posee una tasa secreta similar al BB84 y no requiere cambios en la capa fotónica para su implementación.

### 1. INTRODUCCIÓN

Entre las siete unidades base del Sistema Internacional de Unidades (SI) la unidad de tiempo, el segundo, tiene la menor incertidumbre en su realización experimental. Este hecho convierte a la unidad de tiempo en una unidad estratégica para el propio SI, para la ciencia y para la tecnología. En las economías modernas la magnitud más medida es justamente el tiempo. Lo anterior queda bien ilustrado por el hecho de que las personas suelen llevar consigo un reloj pero no otros tipo de instrumentos de medición.

Sistemas de comunicación y comercio electrónico dependen fuertemente de la medición de tiempo y de la sincronía. Durante varias décadas del siglo XX la radio fue el medio por excelencia para la transmisión de señales de tiempo, sin embargo en el siglo XXI el internet se ha convertido en el medio que mayor información transporta en cuanto a información de sincronía.

El Centro Nacional de Metrología (CENAM) ofrece diariamente 2 millones de peticiones de sincronía por internet, y este número va en aumento, el cual se espera crezca en los próximos años hasta alcanzar por lo menos 100 millones de peticiones de sincronía diariamente. El uso de esquemas de seguridad en la comunicación por internet, los cuales incluyen firmas electrónicas y otras formas de autenticación, así como esquemas de encriptamiento son cada vez más usadas a efecto de garantizar la privacidad y secrecía en la información que circula por el internet.

En este contexto, la División de Tiempo y Frecuencia del CENAM se ha dado a la tarea de desarrollar esquemas propios de comunicación segura a efecto de desarrollar los sistemas de diseminación de tiempo con alto nivel de exactitud y de seguridad que demandan aplicaciones relacionadas con la seguridad en el comercio electrónico, seguridad social, trámites de gobierno, etc.

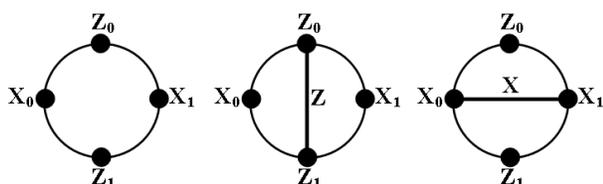
La criptografía es el arte de intercambiar información entre dos partes remotas de tal manera que una persona no autorizada no puede extraer dicha información, la cual es considerada como privada. Tradicionalmente, la criptografía utiliza problemas matemáticos para fundamentar dicha seguridad. Por ejemplo, RSA es el esquema de criptografía de llave pública más utilizado hoy en día en Internet, el cual se basa en la dificultad de factorizar el producto de dos números primos grandes. Además, la firma electrónica consiste en firmar por medio de la llave privada el compendio del mensaje a firmar, el cual se obtiene una vez que se ha aplicado una función hash segura. En el 2007, el *National Institute of Standards and Technology* (NIST), de los Estados Unidos de América, publicó un concurso abierto para obtener el nuevo algoritmo hash que es conocido como SHA-3. Dicho proceso será concluido en el transcurso del 2012 [1].

Sin embargo, los recientes esfuerzos para desarrollar computadoras cuánticas, así como los avances en los algoritmos cripto-analíticos, ponen en riesgo la seguridad de los métodos matemáticos "clásicos", lo cual ha impulsado el desarrollo del la criptografía moderna también llamada criptografía

“cuántica”, la cual se sustenta en los principios de la mecánica cuántica. Esta técnica criptográfica es mejor conocida como distribución cuántica de llave o simplemente QKD, ya que el objetivo es establecer, en primera instancia, una llave criptográfica de manera segura entre las partes legítimas del protocolo, usualmente llamadas Alice y Bob.

La seguridad de la QKD se fundamenta en los principios de la mecánica cuántica, ya que sus propiedades específicas hacen detectable la presencia de un atacante en el canal cuántico (esto es posible gracias al principio de incertidumbre de Heisenberg). El primer protocolo cuántico y el más utilizado hasta la fecha es el BB84 [2], el cual se describe brevemente en la figura 1.

Sin embargo, a nivel experimental se ha visto que la QKD no sólo depende de los principios cuánticos, sino de la implementación específica del protocolo. De aquí que se hayan encontrado diversas formas de explotar vulnerabilidades tecnológicas en la QKD [3-7]. Un ataque muy exitoso se centra en el control de los detectores del sistema de recepción [4-5], en el cual, el atacante obtiene la llave completa sin dejar rastro del mismo. En particular, no hay aumento en la tasa de errores (QBER) del protocolo, a la vez que se mantiene la tasa de bits secretos.



**Fig. 1.** El protocolo BB84 visto en la esfera de Bloch. El transmisor Alice envía aleatoriamente pulsos atenuados en alguno de los estados de polarización  $\{X_0, X_1, Z_0, Z_1\}$ . Por su parte, el receptor Bob, mide los pulsos entrantes seleccionando aleatoriamente entre las bases X y Z.

En un ataque de control de detectores, Eve usa un aparato como el sistema receptor original de Bob, con el cual intercepta los pulsos provenientes de Alice. Para completar el ataque, Eve usa también un generador de pulsos falsos (FSG) que realiza dos funciones: la primera es hacer operar los detectores en el modo lineal bajo la presencia de pulsos brillantes de luz, y la segunda es inhibir la activación

de los detectores excepto en aquella base que Eve seleccionó para medir los pulsos de Alice [3].

Cabe mencionar que para la medición de los estados cuánticos de los pulsos fotónicos los detectores operan en el modo Geiger, lo que significa que los pulsos cuánticos atenuados producen un efecto avalancha que genera una corriente eléctrica capaz de producir un click en el detector. No obstante, los fotodiodos de avalancha (APD) pueden operar también en el modo lineal, aquí no hay efecto avalancha y se requiere hacer incidir un haz brillante en el detector.

## 2. EL PROTOCOLO QKD-ack

Como se mencionó antes, el protocolo de distribución cuántica de llaves más usado en las implementaciones comerciales actuales es el BB84 [2]. En él, Alice usa cuatro estados de polarización no ortogonales para codificar los bits de información de la llave secreta. Por su parte, Bob usa dos bases ortogonales para medir los estados de los pulsos fotónicos enviados por Alice (ver Fig. 1). Con el fin de preservar la seguridad de los qbits (o bits cuánticos) cuando éstos atraviesan el canal cuántico, cada qbit se codifica con uno de dos estados no ortogonales, porque, dado que las mediciones de los estados del fotón obedecen el incertidumbre de Heisenberg, suceden dos cosas; i) el resultado de la medición tienen una componente aleatoria y, ii) no es posible medir el estado del fotón sin alterarlo. Como resultado, si el atacante Eve usa una copia del equipo de Bob para medir los fotones de Alice y después reenviar otros pulsos idénticos a Bob, introducirá inevitablemente errores adicionales a los ya esperados por Alice y Bob.

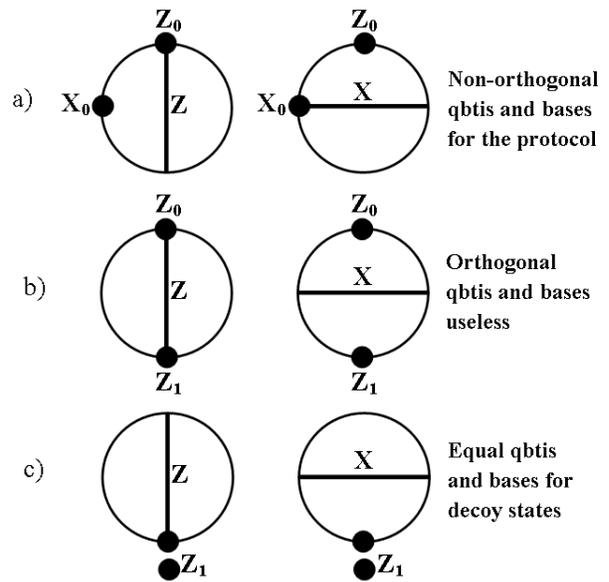
Sin embargo, bajo el ataque de control de detectores, Eve controla la eficiencia de los detectores e introduce pulsos brillantes en lugar de pulsos cuánticos atenuados permitiendo que el ataque permanezca indetectable por Alice y Bob.

En contraste, en el protocolo que vamos a describir a continuación, al que llamaremos protocolo bajo confirmación (QKD-ack) [9], Alice envía dos pulsos cuánticos en vez de uno. Igual que en el protocolo BB84, Bob usa dos bases ortogonales para medir los pulsos entrantes, por lo tanto Bob selecciona una base aleatoriamente y mide los dos pulsos entrantes con esta base (cabe mencionar que el protocolo QKD-ack es un protocolo de selección activa de las bases) ver Fig. 2.

De aquí se producen uno de dos posibles resultados: ambas mediciones producen el mismo resultado o bien, las mediciones arrojan resultados distintos, lo cual sucede al 50% de probabilidad. Mientras que el primer caso produce bits secretos para destilar la llave, el segundo caso no se pueden usar porque su resultado es ambiguo. Por lo anterior, decimos que en una medición exitosa, el segundo resultado actúa como un reconocimiento positivo (ack) del primero.

En la Fig. 2 se observa que además de los qubits del protocolo, se puede establecer otro flujo de qubits denominados qubits señuelo. La importancia de contar con dos flujos de destilación, consiste en que los flujos no pueden ser distinguidos por el atacante excepto por Alice quien selecciona aleatoriamente entre un qubit del protocolo o bien un qubit señuelo.

Cuando Eve instala su ataque a los detectores de Bob, introduce una desviación en la tasa secreta del protocolo. Sin embargo, como el atacante usa pulsos brillantes y está en posesión del canal puede ajustar sin problemas dicha tasa secreta del protocolo quedando desapercibida en el canal. Ahora bien, en el protocolo QKD-ack existen dos flujos de qubits y Eve no distingue entre ellos. Como cada flujo está sujeto a su propia tasa secreta Eve introducirá errores si ella ajusta la tasa secreta del protocolo.



**Fig. 2.** En el protocolo QKD-ack Alice envía dos pulsos consecutivos, los cuales están polarizados en alguno de los siguientes casos:  $\{(X_0, Z_0), (X_0, Z_1), (X_1, Z_0), (X_1, Z_1)\}$ . Por ejemplo, en la figura se ve que en a) Alice seleccionó  $(X_0, Z_0)$  para polarizar los pulsos. Por su parte, Bob mide ambos pulsos usando la misma base X ó Z, la cual selecciona aleatoriamente. Sin embargo, además de los qubits mencionados, el protocolo de pulsos dobles permite establecer otro flujo de qubits igualmente usables para destilar bits secretos y que se presentan en c):  $\{(X_0, X_0), (X_1, X_1), (Z_0, Z_0), (Z_1, Z_1)\}$ . A éstos qubits los designamos qubits señuelo.

La Fig. 3 muestra los resultados en términos de la tasa de errores (QBER) que introduce Eve en el protocolo así como la desviación de los pulsos fotónicos denominada QPER. Los resultados se muestran para los pulsos dobles que son obtenidos en los detectores de Bob, los cuales están representados con el símbolo (+,+), así como los pulsos simples los cuales se denotan así (+,-) o bien (-,+).

Cabe señalar que en el protocolo QKD-ack se requieren dos pulsos para producir un bit secreto. Sin embargo, los pulsos dobles que llegan a los detectores con uno de ellos vacío y el otro no vacío, los cuales representan la mayoría de los pulsos, también son utilizados para destilar bits secretos de la misma forma que en el protocolo BB84.

Como se mencionó antes, los flujos cuánticos están aleatoriamente intercalados y la relación entre sus

cantidades es sólo conocida por Alice. Es decir, si  $p$  es la relación porcentual de los pulsos del protocolo en el flujo total de qbits y  $d$  es la relación porcentual de los pulsos señuelo, entonces la relación  $p/(p + d)$  es sólo conocida por Alice.

La ventaja más importante del protocolo QKD-ack es la siguiente: el atacante Eve no puede separar los pulsos del protocolo de los pulsos señuelo, ya que son indistinguibles por la incertidumbre de Heisenberg. Más aún, esto significa que Eve introducirá errores en los bits del protocolo.

### 3. RESULTADOS

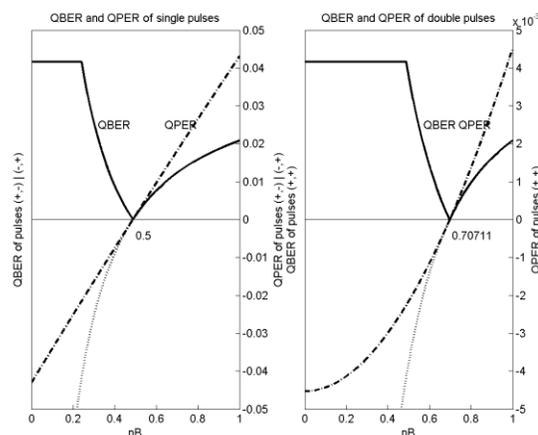
Del análisis de las gráficas de la Fig. 3 se ve que no existe un valor para la eficiencia cuántica de los detectores (distinto de cero) en el cual los detectores arrojen simultáneamente QBER igual a cero. Si esto fuera posible quedaría abierta la posibilidad de que el ataque no fuera visible al menos en ese valor de la eficiencia del detector (punto ciego). De hecho, el valor en el cual opera la eficiencia cuántica de los detectores es típicamente 0.1 para las longitudes de onda de las telecomunicaciones actuales.

### 4. CONCLUSIONES

Con el protocolo QKD-ack es posible poner en evidencia la presencia del atacante cuando éste implementa el ataque de control de detectores. En primer término, el ataque se detecta debido a que éste produce una desviación en las tasas de fotones (QPER≠0) y en segundo término si Eve modifica su ataque de modo que lleva las tasas a desviación nula (QPER=0), el ataque se puede detectar debido a la cantidad de errores que introduce el atacante en el protocolo (QBER≠0). Por otra parte, el protocolo conserva una tasa de transferencia de los bits secretos de la llave similar al BB84. Por lo tanto, el protocolo no presenta dificultades para ser implementado en los equipos actuales con rendimientos equiparables, más aún teniendo la posibilidad de detectar la presencia del atacante.

Hasta donde es de nuestro conocimiento, el protocolo QKD-ack es el primer protocolo capaz de detectar el ataque antes citado, por medio del protocolo en sí mismo, sin requerir aditamentos opto-electrónicos adicionales. De hecho, el protocolo QKD-ack se implementa como un

componente de software a nivel de aplicación sin requerir cambios en la capa fotónica.



**Fig. 3.** La desviación de los pulsos es el QPER del protocolo (en línea discontinua y puntos). En presencia del atacante se tiene que QPER≠0, permitiendo detectar su presencia en el canal. Sin embargo, si el atacante ajusta el QPER a cero, produce un incremento en el número de errores de los bits secretos (QBER), el cual aparece en línea continua. Los resultados se muestran en función de la eficiencia cuántica del detector cuando la media de la fuente fotónica es igual a 0.1 y la eficiencia de Eve es del 100%.

Otro resultado a destacar es que la transferencia de pulsos secretos del protocolo QKD-ack es ligeramente menor a la tasa del protocolo BB84. Cabe decir que este resultado es superior de lo que esperábamos obtener inicialmente ya que en el protocolo QKD-ack se requieren dos pulsos para destilar un solo bit secreto. No obstante, como se dijo antes, los pulsos dobles que contiene un pulso no vacío también son utilizables para obtener bits secretos.

Por otra parte, las propiedades de seguridad del protocolo QKD-ack dependen en gran medida de la transferencia de pulsos dobles desde la fuente hasta los detectores. Típicamente esta tasa se logra en el orden de 10<sup>-8</sup> dependiendo de la media de la fuente y la distancia del enlace. Por lo tanto, si se aumenta la media de la fuente fotónica a cerca de 1 fotón por pulso la tasa de pulsos dobles se eleva al orden de 10<sup>-6</sup>, lo cual permite destilar cientos de bits secretos por segundo considerándose únicamente los pulsos dobles. Cabe decir que las propiedades de seguridad del protocolo QKD-ack permitirá la entrega segura de sellos de tiempo a distancias que

logren alcanzar 200 Km en fibra óptica en el mediano plazo.

## REFERENCIAS

- [1] NIST SHA-3 Competition,  
<http://csrc.nist.gov/groups/ST/hash/>.
- [2] Charles Bennett and Gilles Brassard, Quantum cryptography: Public-key distribution and coin tossing, In Proceedings of IEEE International Conference on Computers, Systems and Signal Processing, Bangalore, India, (1984), pp. 175 – 179
- [3] Vadim Makarov and Dag R. Hjelme, Faked states attack on quantum cryptosystems, *Journal of Modern Optics*, 52 (2005), pp. 691–705
- [4] Lars Lydersen, Carlos Wiechers, Christoffer Wittmann, Dominique Elser, Johannes Skaar and Vadim Makarov, Hacking commercial quantum cryptography systems by tailored bright illumination, *Nature Photonics*, 4 (2010).
- [5] Ilja Gerhardt, Qin Liu, Antía Lamas-Linares, Johannes Skaar, Christian Kurtsiefer and Vadim Makarov, Full-field implementation of a perfect eavesdropper on a quantum cryptography system, *Nature Communications*, 2 (2011).
- [6] Makarov, Vadim and Anisimov, Andrey and Skaar, Johannes, Effects of detector efficiency mismatch on security of quantum cryptosystems, *Phys. Rev. A*, 74 (2006).
- [7] Richard Hughes, Jane Nordholt, Refining Quantum Cryptography, *Science*, 333 (2011), pp. 1537–1668
- [8] Henning Weie, Harald Krauss, Markus Rau, Martin Fuerst, Sebastian Nauerth and Harald Weinfurter, Quantum eavesdropping without interception: an attack exploiting the dead time of single-photon detectors, *New Journal of Physics*, 13 (2011).
- [9] Vadim Makarov and J. Skaar, Fakes states using detector efficiency mismatch on SARG04, phase-time, DPSK, and Ekert protocols, *Quantum Information and Computation*, 8 (2008).
- [10] Luis Lizama, Mauricio Lopez, Eduardo De Carlos Lopez and Salvador E. Venegas-Andraca, Enhancing quantum key distribution (QKD) to address quantum hacking, *Procedia Technology by Elsevier, The 2012 Iberoamerican Conference on Electronics Engineering and Computer Science CIIICC, Guadalajara, Mexico, (2012).*

# GENERACIÓN DE SUPERCONTINUO EN FIBRA ÓPTICA FOTÓNICA USANDO UN LASER DE PULSOS ULTRACORTOS CON UN CRISTAL DE Cr:LiSAF

M. Robles-Agudo<sup>1</sup>, H.A. Castillo Matadamas<sup>2</sup>, E.M. Rivera Muñoz<sup>1</sup>,  
M.A. Ocampo Mortera<sup>1</sup> y R. Quintero Torres<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, UNAM, Depto. de Nanotecnología  
Boulevard Juriquilla No. 3001, Juriquilla, Querétaro, México, C.P. 76230.

<sup>2</sup>Centro Nacional de Metrología, División de Óptica y Radiometría  
Km 4.5, carretera a Los Cués, El Marqués, Querétaro, México, C.P. 76246.  
mrobles@fata.unam.mx, hcastill@cenam.mx

**Resumen:** En este trabajo se reporta la generación de dos supercontinuos, en los intervalos de longitud de onda de 580 a 950 nm y de 450 a 950 nm, en dos fibras ópticas fotónicas usando un láser de pulsos ultracortos con una baja frecuencia de repetición de 41 MHz, construido con un cristal de Cr:LiSAF. A partir de los resultados obtenidos es posible desarrollar fuentes sintonizables y lograr algunos avances en el desarrollo de peines de frecuencias, útiles para calibración de láseres en el área de metrología.

## 1. INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas se ha experimentado un avance significativo en el desarrollo de láseres ultrarrápidos que emiten pulsos de luz del orden de femtosegundos ( $10^{-15}$  s). La aplicación metrológica de estos láseres tiene impacto directo en el mantenimiento y desarrollo de patrones primarios de longitud y tiempo. Debido a fenómenos ópticos no lineales como automodulación de fase, que permite el ensanchamiento espectral de pulsos ultracortos en fibras de cristal fotónico en intervalos de varias centenas de nanómetros, se han desarrollado los denominados "peines de frecuencias". Éstos son útiles para medir la frecuencia absoluta de láseres estabilizados a partir de la definición del segundo, asegurando la estabilidad y operación correcta de los láseres que realizan la definición del metro [1]. Los peines de frecuencia se convierten en fuentes de frecuencia óptica de alta estabilidad en un amplio espectro, con múltiples longitudes de onda disponibles como referencia, permitiendo la construcción y calibración de láseres estabilizados en frecuencia para uso en espectroscopia en prácticamente cualquier región del espectro visible, abriendo la posibilidad de aplicaciones en el área química y de la salud por mencionar algunas.

Una de las características importantes que distingue a las cavidades de láseres de pulsos ultracortos es su amplio espectro, lo cual hace que los medios de ganancia utilizados en su construcción sean pocos. Dos materiales capaces de cumplir con esta condición debido a su amplio intervalo de emisión

que va más allá de los 100 nm, son los cristales de Ti:zafiro [2] y Cr:LiSAF [3]. Ambos materiales son capaces de fluorescer en un amplio intervalo de longitudes de onda y generar pulsos ultracortos mediante el amarre de modos por el efecto no lineal Kerr, Kerr Lens Mode-Locking (KLML); este fenómeno es altamente dependiente de la intensidad del haz láser de bombeo entre otros factores [4-5]. Sin embargo, existen notables diferencias entre ambos materiales; mientras el cristal de Ti:zafiro requiere fuentes de bombeo de alta potencia, usualmente mayor a 3 W y centradas en longitudes de onda de aproximadamente 490 nm y 532 nm, el cristal de Cr:LiSaF tiene una línea de absorción a la longitud de onda de 670 nm, que coincide con la emisión de láseres de semiconductores o láseres de estado sólido DPSS (Diode Pump Solid State), los cuales son económicos y compactos en una relación de costo aproximada de 1:10 [6-7].

En este trabajo presentamos la construcción de una cavidad de pulsos ultracortos de aprox. 3.6 m de longitud, usando un cristal de Cr:LiSAF y un láser DPSS a 670 nm y 600 mW de potencia como fuente de bombeo. Los pulsos son generados con una frecuencia de repetición de 41 MHz, una potencia promedio de 120 mW y una duración aproximada de 50 fs. Posteriormente, estos pulsos son introducidos a una fibra de cristal fotónico (PCF) en donde se genera un supercontinuo (SCG), en un intervalo aproximado de longitudes de onda de 450 nm a 950 nm. Uno de los principales logros a destacar en este trabajo son las potencias promedio alcanzadas en

los pulsos generados en este tipo de cavidad. Debido a que las pérdidas aumentan en cavidades largas y se presenta el fenómeno de saturación del cristal de Cr:LiSAF con altas potencias de bombeo, es difícil obtener pulsos que excedan potencias promedio de 120 mW en KLML para este cristal.

## 2. DESARROLLO

### 2.1 Generación de pulsos ultracortos

Para el diseño de la cavidad y la generación óptima de pulsos ultracortos mediante el efecto Kerr-Lens, se hace un análisis mediante las matrices ABCD para evaluar las regiones de estabilidad de la cavidad, y ubicar las mejores zonas para la generación de los pulsos [8]. En la fig. 1 se muestra el arreglo experimental construido, el cual consiste en una cavidad asimétrica de tipo 'Z' formada con 2 espejos curvos de 100 mm de radio de curvatura (E1 y E2), 2 espejos planos E3 y E4, los espejos con chirp (1 y 2) que compensan la dispersión de los pulsos dentro de la cavidad, y un espejo acoplador de salida al 2%. El cristal utilizado de Cr:LiSAF ( $\text{Cr}^{+3}:\text{LiSrAlF}_6$ ) de 7 mm de longitud de camino óptico, tiene una concentración de Cr de 0.8% y una banda de emisión de aprox. 180 nm centrada en 850 nm, un índice de refracción de 1.41 y un índice de refracción no lineal  $n_2$  de  $3.2 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{W}$ .

En la fig. 2 se muestra el ancho espectral de los pulsos obtenidos en la cavidad construida, y el tren de pulsos con frecuencia de repetición de 41 MHz, vistos en un osciloscopio. Este resultado coincide con la expresión (1) que relaciona la longitud total

de la cavidad, en este caso de 3666 mm, con la frecuencia de repetición de los pulsos.

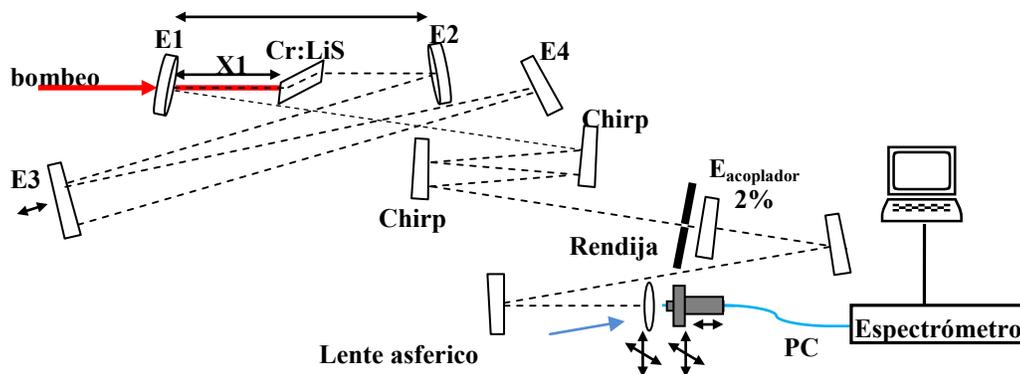
$$\nu = \frac{c}{2L} = 40.92 \text{ MHz} \quad (1)$$

La generación de los pulsos obtenidos en esta cavidad es altamente estable con el tiempo, de tal forma que el régimen de "mode locking" se mantiene por varias horas sin necesidad de hacer algún ajuste, siempre que se cuiden las condiciones ambientales del laboratorio o se mantenga el arreglo óptico dentro de una cámara aislante de flujo de aire y polvo.

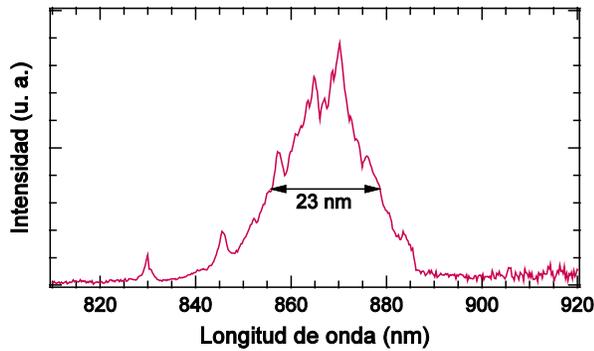
La duración de los pulsos ultracortos, del orden de fs ( $10^{-15} \text{ s}$ ), es imposible de medir directamente usando algún detector, sin embargo se puede estimar su mínima duración considerando un perfil determinado para los pulsos sin ensanchamiento debido a efectos de dispersión. Bajo este esquema, considerando un perfil gaussiano se cumple la siguiente relación [9]:

$$\tau_p = \frac{0.44}{\Delta\nu} \quad (2)$$

donde  $\tau_p$  es la duración de los pulsos, 0.44 es una constante que involucra el perfil de un haz gaussiano sin efectos de chirp y dispersión, y  $\Delta\nu$  es el ancho espectral de los pulsos en frecuencia que se relacionan al ancho espectral en longitudes de onda mediante  $\Delta\nu = \frac{c}{\lambda^2} \Delta\lambda$ , el cual es medido directamente con un espectrómetro Ocean Optics HR4000.



**Fig. 1.** Arreglo experimental de la cavidad óptica tipo 'Z' construida para la generación de pulsos ultracortos. Los pulsos obtenidos a la salida del espejo acoplador son enfocados en una fibra de cristal fotónico con propiedades no lineales (PCF) para la generación de un supercontinuo (SCG).



**Fig. 2.** Ancho espectral de los pulsos ultracortos generados con potencia promedio de 120 mW, usando una potencia de bombeo de 600 mW.



**Fig. 3.** Tren de pulsos ultracortos visto en el osciloscopio.

Usando los parámetros anteriores, se tiene que el ancho espectral de 23 nm obtenido en los pulsos, corresponde a una duración mínima de 48 fs. Con los anteriores parámetros establecidos, de acuerdo a la expresión (3); a potencias promedio ( $\langle P \rangle$ ) de 120 mW, frecuencia de repetición ( $\nu$ ) de 41 MHz y

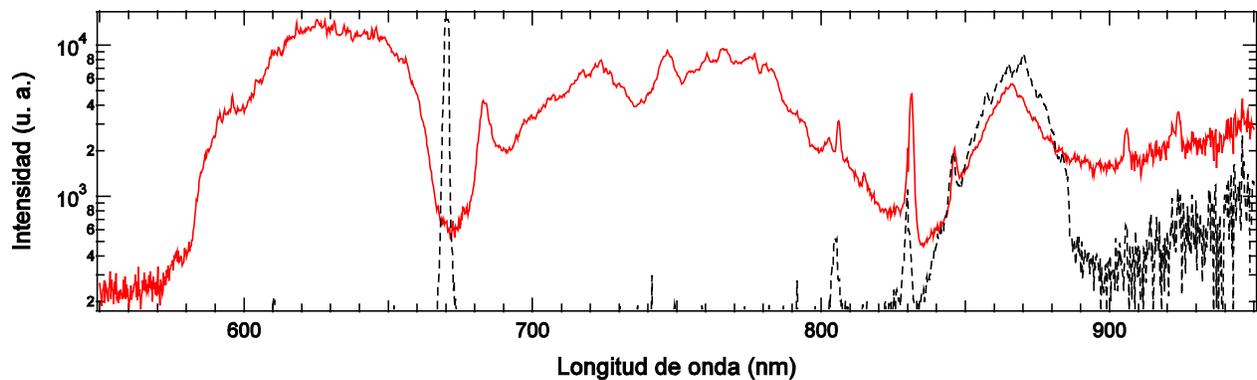
duración de los pulsos de 48 fs ( $\tau_p$ ), se obtiene una potencia pico ( $P_p$ ) de 62.5 kW.

$$P_p = \frac{\langle P \rangle}{\tau_p \nu} \tag{3}$$

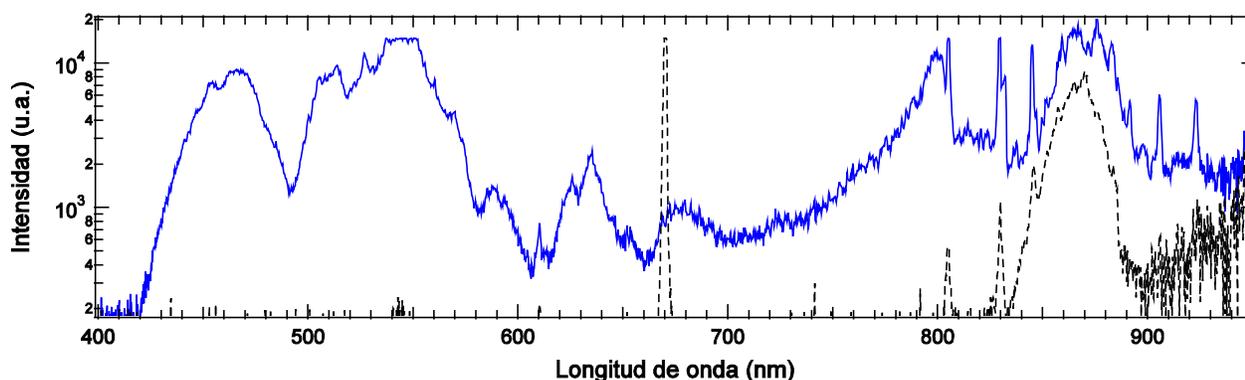
**2.2. Generación de supercontinuos (SCG) en fibras ópticas de cristal fotónico (PCF).**

Como se indica en el arreglo mostrado en la fig. 1, los pulsos ultracortos generados en la cavidad fueron acoplados a fibras de cristal fotónico usando únicamente una lente esférica simplificando significativamente el arreglo óptico para el enfoque en la fibra. En las figuras 4 y 5 se muestran dos supercontinuos generados en las fibras fotónicas PM-NL-3.0-850 de 70 cm y NL-1.8-730 de 30 cm de NKT Photonics, con diámetros de núcleo de 3  $\mu\text{m}$  y 1.8  $\mu\text{m}$  respectivamente. La generación del ensanchamiento espectral que presentan ambas fibras se debe principalmente a fenómenos no lineales como automodulación de fase (SMP) y dispersión Raman [10].

La diferencia del ensanchamiento espectral obtenido en cada una de las fibras se debe principalmente a la diferencia en el diámetro del núcleo y la distinta longitud de onda a cero dispersión. El tamaño del núcleo de la fibra juega un papel muy importante debido a que entre más pequeño sea éste, el coeficiente no lineal de la fibra aumenta y el efecto de automodulación de fase es mayor.



**Fig. 4.** SCG en fibra PM-NL-3.0-850 de 70 cm. En escala logarítmica, la línea punteada indica los espectros del láser de bombeo a 670 nm y de los pulsos generados. La línea continua corresponde al ensanchamiento espectral de los pulsos al pasar por la fibra.  $\langle P \rangle = 115\text{ mW}$ ,  $P_{\text{fibra}} = 29.2\text{ mW}$ .



**Fig. 5.** SCG en fibra NL-1.8-730 de 30 cm. En escala logarítmica, la línea punteada indica los espectros del láser de bombeo a 670 nm y de los pulsos generados. La línea continua corresponde al ensanchamiento espectral de los pulsos al pasar por la fibra.  $\langle P \rangle = 120 \text{ mW}$ ,  $P_{\text{fibra}} = 26.4 \text{ mW}$ .

Para aprovechar el mayor coeficiente de no linealidad de las fibras con núcleo más pequeño, es importante garantizar el máximo acoplamiento de la potencia óptica suministrada a la fibra, por lo que se debe optimizar el enfoque y alineación del haz a la entrada de la fibra, considerando un ángulo de incidencia que se mantenga dentro de su ángulo de aceptación. Para lograr el máximo acoplamiento en cada una de las fibras utilizadas, se emplearon lentes esféricas con distancias focales diferentes.

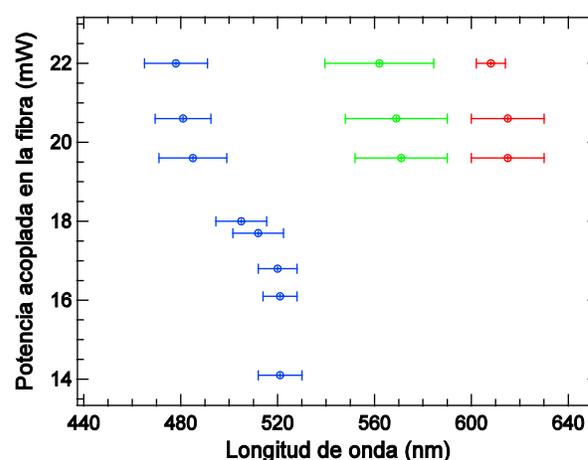
Mientras en la fibra PM-NL-3.0-850 de 70 cm con diámetro de 3 micrómetros se utilizó una lente esférica con distancia focal de 4.5 mm, el mejor acoplamiento en la fibra NL-1.8-730 de 30 cm se obtuvo usando una lente esférica de distancia focal de 2.84 mm. Por otro lado, el hecho de que la longitud de onda a cero dispersión para ambas fibras (850 nm y 730 nm) sea menor que la longitud de onda central de los pulsos generados (866 nm), permite inducir otros efectos no lineales diferentes de la automodulación de fase, como la dispersión Raman y la presencia de solitones [11], afectando la distribución de la intensidad en las diferentes longitudes de onda que componen el supercontinuo dando lugar a espectros “con brechas”.

### 3. APLICACIONES

Aunque el campo de aplicaciones de los láseres de pulsos ultracortos es variado, para el caso mostrado específicamente se pretenden usar los pulsos obtenidos para desarrollar fuentes sintonizables. Éstas pueden realizarse ya sea usando fibras fotónicas para la generación de supercontinuos, o bien, cristales ferroeléctricos periódicamente polarizados para la realización de procesos no

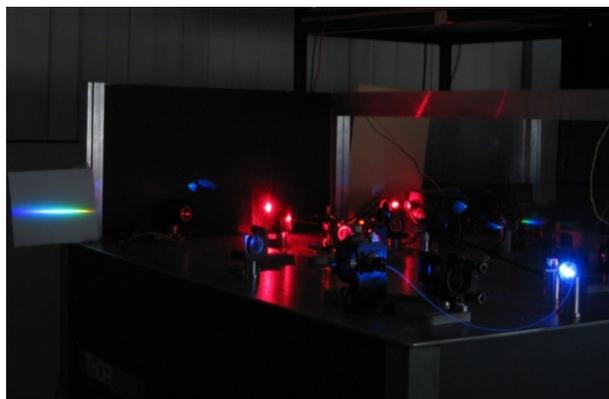
lineales y la conversión de frecuencias [12]. Así mismo, aprovechando la baja frecuencia de repetición de los pulsos, se espera usarlos en la caracterización de materiales que presenten una alta respuesta no lineal tales como el CdTe, CS<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> [13].

En la fig. 6 se muestra de forma cualitativa una gráfica de los diferentes intervalos de longitudes de onda generados en el espectro visible de acuerdo a diferentes niveles de potencia acoplados en la fibra óptica NL-1.8-730. Como se puede ver, es posible obtener longitudes de onda correspondiente a los tres colores primarios a partir de potencias acopladas por arriba de 19 mW. En la fig. 7 se muestra una fotografía del arreglo experimental de la cavidad y la generación del supercontinuo.



**Fig. 6.** Corrimiento en longitud de onda en relación a diferentes niveles de potencia acoplada en la fibra NL-1.8-730.

La principal limitación para la aplicación de estos láseres en el desarrollo de peines de frecuencias está en la baja potencia promedio que se puede obtener en los pulsos generados, del orden de 120 mW, limitando la potencia del haz útil ensanchado después de la fibra. Sin embargo optimizando la potencia acoplada a fibra y aprovechando el bajo costo de estos láseres de pulsos ultracortos con Cr:LiSAF, es posible realizar mediciones relativas entre láseres primarios con diferente longitud de onda midiendo la frecuencia de repetición, la cual no requeriría ser controlada. Es posible convertir este tipo de láseres en un valioso instrumento de medición para la comparación de frecuencias ópticas de láseres estabilizados utilizando un láser patrón a 633 nm como referencia.



**Fig.7.** Fotografía de la generación del supercontinuo en la fibra óptica de cristal fotónico NL-1.8-730. Laboratorio de láseres del Centro de Física Aplicada y tecnología avanzada de la UNAM.

#### 4. CONCLUSIONES

Presentamos la construcción de una cavidad láser tipo 'Z' de longitud de 3666 mm, usando un cristal de Cr:LiSAF, bombeado con un láser DPSS a 670 nm, donde se generan pulsos ultracortos mediante el amarre de modos por efecto Kerr Lens. Los pulsos obtenidos tienen una duración de alrededor de 50 fs, una frecuencia de repetición de 41 MHz y potencias promedio de aproximadamente 120 mW. Los pulsos fueron utilizados para la generación de dos supercontinuos en las fibras ópticas de cristal fotónico PM-NL-3.0-850 de 70 cm y NL-1.8-730 de 30 cm, generando longitudes de onda en los intervalos de 580 a 950 nm y de 450 a 950 nm respectivamente.

Se describió el comportamiento cualitativo del ancho espectral del supercontinuo como función de la potencia para ambas fibras, confirmándose espectros saturados con límite inferior en longitud de onda de 450 nm y longitudes de onda mayores a 950 nm en el infrarrojo cercano.

Es importante mencionar que el hecho de haber diseñado y construido la cavidad que genera los pulsos ultracortos implica que parámetros como la longitud de la cavidad y por consiguiente, la frecuencia de repetición puedan ser controlados y modificados para diversas aplicaciones. Así mismo, cabe destacar que la construcción de cavidades usando cristales de Cr:LiSAF representa una buena alternativa para el desarrollo de láseres de pulsos ultracortos debido a que no se requieren fuentes de bombeo de alto costo.

#### AGRADECIMIENTOS

Agradecemos el financiamiento otorgado por parte del CONACyT para la realización de este proyecto (núm. 81331), así mismo a la UNAM por el otorgamiento de una beca posdoctoral, y al CENAM, particularmente al Dr. Mauricio López, por el préstamo de la fibra fotónica PM-NL-3.0-850 para la realización de algunos de los experimentos.

#### REFERENCIAS

- [1] H. R. Telle et al., "Kerr-lens mode-locked lasers as transfer oscillators for optical frequency measurements", *Appl. Phys.* B74, pp.1-6, 2002.
- [2] L. Matos et al., "Direct frequency comb generation from an octave-spanning, prismless Ti:sapphire laser", *Opt. Lett.* Vol. 29, No. 14, pp. 1683-1685, 2004.
- [3] R. Holzwarth et al., "White-light frequency comb generation with a diode-pumped Cr:LiSAF laser", *Opt. Lett.*, Vol. 26, No. 17, pp. 1376-1378, 2001.
- [4] Castillo M., Quintero T., "Pump efficiency and beam quality control in an end-pumped Cr:LiSAF laser", *Laser Physics*, 18 pp. 625-631, 2008.
- [5] Castillo M. Héctor A. "Construcción de un láser de pulsos ultracortos para aplicaciones en metrología", Tesis de doctorado, Posgrado de Ingeniería, UNAM, 2010.
- [6] Ai-Yun Yao et al., "High-power cw 671 nm output by intracavity frequency doubling of a

- double-end-pumped Nd:YVO<sub>4</sub> laser”, *Appl. Opt.* 44, pp. 7156-7160, 2005.
- [7] Antonio Agnesi et al., “High-brightness 2.4-W continuous-wave Nd:GdVO<sub>4</sub> laser at 670 nm”, *Opt. Lett.*, Vol. 29, No. 1, pp. 56-58, 2004.
- [8] H. Castillo-Matadamas, R. Quintero-Torres, “Improvement of the Operation Parameters for a Cr: LiSAF Ultrashort-Pulsed Laser”, *Laser Physics*, Vol. 18, No. 3, pp. 246-252, 2008.
- [9] J. C. Diels W. Rudolph, *Ultrashort Laser Pulse Phenomena*, Academic Press. 2006.
- [10] J Dudley, G Genty, S Coen, “Supercontinuum generation in photonic crystal fiber”, *Reviews of modern physics*, 78, 2006.
- [11] Sakamaki, K., M. Nakao, M. Naganuma and M. Izutsu, “Soliton induced supercontinuum generation in photonic crystal fiber,” *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, 10, pp. 876–884, 2004.
- [12] M. Robles-Agudo, R. S. Cudney, “Multiple wavelength generation using aperiodically poled lithium niobate”, *Appl. Phys. B* 103, pp. 99-106, 2011.
- [13] Castillo-Matadamas, H.A., Lima-García, R.M., Quintero-Torres, “Ultrafast nonlinear optical properties of TiO<sub>2</sub> nanoclusters at 850 nm”, *Journal of Modern Optics*, 57, pp. 1100-1106, 2010.

## DISEÑO Y CARACTERIZACIÓN DE ANTENAS PARA ETIQUETAS PASIVAS DE RFID EN LA BANDA DE UHF (902-928 MHz)

Fernando Eliseo Solares Zavala, José Alfredo Tirado Méndez, y Roberto Linares y Miranda  
SEPI-ESIME Zacatenco Unidad Profesional "Adolfo López Mateos",  
Zacatenco, Del. Gustavo A. Madero, C.P. 07738, México D.F.  
Tel. (55) 57296000, fernando.esz@gmail.com

**Resumen:** En este trabajo se describe el diseño de antenas para etiquetas de la tecnología RFID pasiva en la banda de UHF. Uno de los retos importantes abordados en este trabajo es la medición de la impedancia de la antena, la cual se logra obtener mediante el uso de un método de medición diferencial, el cual es una de las herramientas que se han encontrado en los últimos años para la caracterización de este tipo de antenas.

### 1. INTRODUCCIÓN

La tecnología de identificación por radiofrecuencia (RFID), es un método automático de identificación remota basado en el almacenamiento y recuperación de datos [1] utilizando dispositivos llamados etiquetas de RFID. Una etiqueta RFID es un objeto pequeño que puede ser adherido o incorporado en un producto, animal o persona, el cual consta de una antena que permite recibir y responder a la solicitud de un lector o interrogador de RFID; dicha antena se conecta a un CI (circuito integrado) que contiene la información del objeto a la cual esta adherida.

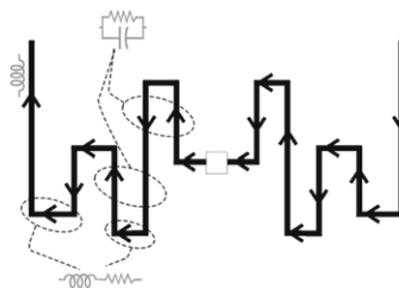
El reto en los sistemas de RFID pasivos en la banda de UHF (860-960 MHz) recae en aumentar el campo de lectura (distancia máxima a la que puede responder una etiqueta) sin aumentar el tamaño de la etiqueta. El alcance de estos sistemas es de 3 metros a 20 metros [2], y los parámetros de los cuales depende esto están dados en función de la potencia del lector, la sensibilidad del CI de la etiqueta, la ganancia de la antena de la etiqueta y el acoplamiento entre ésta y el CI. De los parámetros antes mencionados, la potencia del lector de RFID no puede superar lo estipulado por la norma de cada país y la sensibilidad del CI se da en función de los fabricantes, por lo que en los últimos años la investigación se ha centrado en optimizar el campo de lectura por medio de mejoras a los parámetros de las antenas de las etiquetas [3].

### 2. Diseño de antenas para etiquetas pasivas de RFID en la banda de UHF.

A diferencia de otras tecnologías en donde las antenas se ajustan para obtener impedancias de 50 o 75  $\Omega$  [4], las antenas de RFID deben construirse

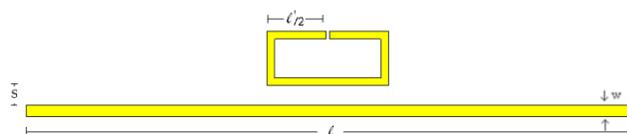
para acoplarse a las impedancias de los circuitos integrados de RFID, los cuales tienen la característica de poseer una resistencia baja (menores a 10  $\Omega$  en algunos casos) y reactancias capacitivas del orden de -100  $\Omega$  a los -400  $\Omega$  [5, 6].

Para este trabajo se utiliza la técnica de miniaturización de la Antena Lineal Serpenteada (MLA, por sus siglas en inglés), propuesta atractiva para la reducción de tamaño y costo de las etiquetas de RFID [7, 8]. En este tipo de antenas, por medio de sus dobleces se generan reactancias capacitivas e inductivas (figura 1.), variando la impedancia total de entrada de la antena y permitiendo que resuene a frecuencias más bajas que un dipolo básico con dimensiones similares (largo y ancho). Esto facilita su acoplamiento con los CI de RFID [9,10] a una frecuencia dada.



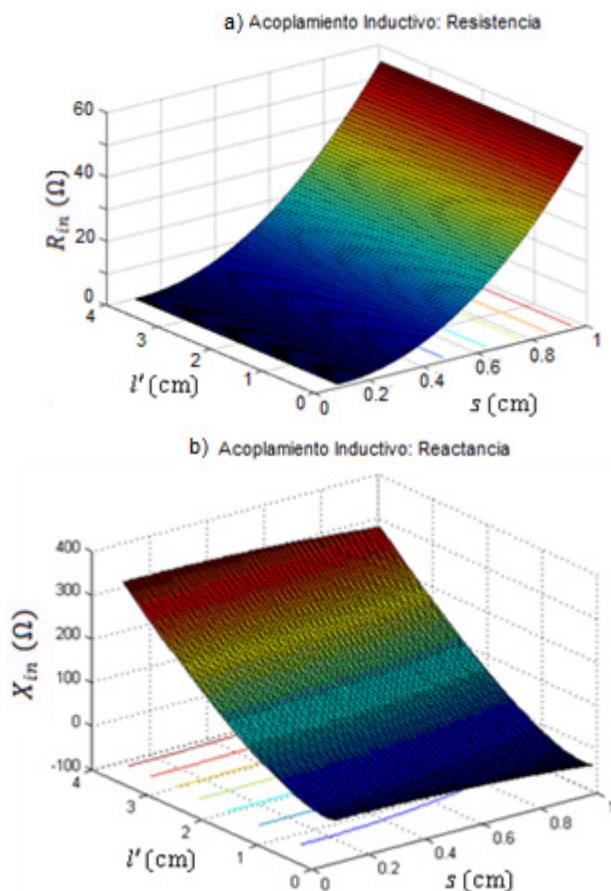
**Fig. 1.** Representación de una Antena Lineal Serpenteada [11].

A pesar de que por medio de esta técnica se puede ajustar la impedancia de la antena para su posterior acoplamiento con el CI, existen técnicas que mejoran las posibilidades del acoplamiento como, por ejemplo, el acoplamiento inductivo representado en la figura 2.



**Fig. 2.** Acoplamiento Inductivo.

En la figura 2 observamos la configuración básica del acoplamiento inductivo, que consta de un loop (que puede ser cuadrado o rectangular), el cual está separado de un elemento reflector con una longitud  $l$ , a una distancia  $s$ .



**Fig. 3.** Comportamiento de la resistencia (a) y reactancia (b) del acoplamiento inductivo al variar sus dimensiones físicas.

Esta técnica nos permite ajustar tanto la parte reactiva como la resistiva introduciendo variaciones a sus dimensiones, como se muestra en las graficas de la figura 3.

En el caso de este acoplamiento inductivo (figura 3 (a) y (b)) se observa que el incremento de la resistencia está relacionado con la separación  $s$  y la reactancia se da en función de la longitud de  $l'$ . Así por medio de la combinación de la técnica del serpenteo y de las técnicas de acoplamiento podemos ajustar la impedancia de la antena y obtener la máxima transferencia de energía entre ella y el CI, lo que mejora el rendimiento del sistema.

### 3. Proceso de Diseño.

Una metodología general para el diseño de antenas de RFID es la propuesta por Pavel V. Nikitin [12], en la cual se consideran el tipo de aplicación, las especificaciones eléctricas deseadas, tipo de diseño, optimización y caracterización. En base a esta metodología, se proponen una serie de pasos para el diseño en los cuales se prioriza la optimización del acoplamiento de la antena con el CI.

El primer punto que se considera son las especificaciones eléctricas que debe cumplir la antena:

- Frecuencia de operación: En el intervalo de 902 a 928 MHz, especificado en la NOM-121 [13].
- Distancia máxima de lectura: 16 metros como mínimo.
- Coeficiente de transferencia de energía: mayor de 0.8
- Impedancia del CI:  $Z_1 = 6.7 \Omega - j206 \Omega$ . Esta impedancias corresponde al CI Atmel ATA5590..
- Dimensiones Máximas: 1.5 cm x 10 cm (medida estándar de las etiquetas comerciales típicas).
- Material: para la fabricación de la antena: cobre de 0.034 mm de espesor, sobre dieléctrico FR4 ( $\epsilon_r = 4.4$ ) el cual tiene 1.6 mm de espesor (material muy utilizado en la fabricación de circuitos impresos).

Una vez que se cuenta con las especificaciones eléctricas, se proponen los diseños de las antenas:

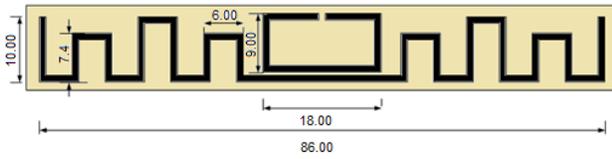


Fig. 4. Propuesta de diseño de la antena.

En la figura 4 se muestra la propuesta inicial de diseño, que consta de una antena con acoplamiento inductivo en la que al reflector se le aplica el serpenteo. Después de un proceso de entonación, se hacen ajustes en la estructura para lograr la resonancia en la frecuencia deseada. Los resultados obtenidos mediante simulación por computadora se muestran en la figura 5. El parámetro S11 de la figura 5 nos indica que existe un buen acoplamiento alrededor de los 915 MHz, que es la frecuencia central del intervalo de operación especificado.

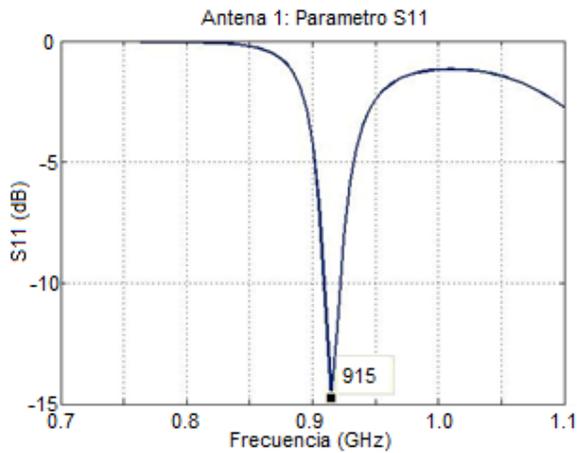


Fig. 5. Parámetro S11 de la antena obtenido en el simulador por computadora.

Otros parámetros obtenidos mediante simulación por computadora se muestran en la tabla 1:

Tabla 1. Parámetros de la Antena obtenidos mediante simulación por computadora.

Parámetro	Valor Obtenido.
Ancho de Banda	13 MHz
Alcance en frecuencia	909 MHz a 922 MHz
Ganancia	1.85 dB
Impedancia de la antena	10 Ω + j200 Ω

A partir de la impedancia de la antena y de la impedancia del CI, se obtiene el coeficiente de transferencia de energía por medio de la ecuación (1).

$$\tau = \frac{4R_{CI}R_A}{|Z_{CI} + Z_A|^2} \quad (1)$$

En la tabla I se especifican los parámetros de la antena. Sustituyendo los valores en la ecuación (1) en la que  $R_{CI}$  es la resistencia del CI,  $R_A$  la resistencia de la antena,  $Z_{CI}$  la impedancia del CI y  $Z_A$  la impedancia de la antena, se obtienen un coeficiente de transferencia de energía ( $\tau$ ) de 0.95 (para el que 1 es el valor ideal y 0 indica un desacople total) y una ganancia de 1.85 dB. A partir de la ecuación de Friis para el espacio libre, se obtiene la distancia máxima de operación,  $r$ , que se muestra en (2)

$$r = \frac{\lambda}{4\pi} \sqrt{\frac{PIRE G_A \tau}{P_{CI}}} \quad [m] \quad (2)$$

En (2), PIRE es la potencia isotrópica radiada del lector,  $G_A$  la ganancia de la antena de la etiqueta,  $\tau$  el coeficiente de transferencia de energía y  $P_{CI}$  la potencia mínima requerida por el CI de RFID, en este caso de 19.21 dBm. Para una potencia isotrópica de 4 W, la distancia de lectura máxima de la etiqueta es de 18 m.

Con este diseño propuesto se cumplen las especificaciones eléctricas, lo cual requirió de un proceso manual de iteración hasta obtener estos resultados. Con el fin de automatizar este procedimiento se utiliza una herramienta de algoritmos genéticos (GA) propuesta en [14] a la cual se agrega una interfaz para la comunicación entre el programa MATLAB y programa simulador electromagnético HFSS. Esto nos permite optimizar diferentes diseños de antenas, como ejemplo se utilizará una configuración similar a la antena propuesta inicialmente.

La función objetivo (FO) en (3) permite optimizar el acoplamiento de impedancias el cual es uno de los parámetros que determinan el desempeño de la antena respecto a su frecuencia de operación,

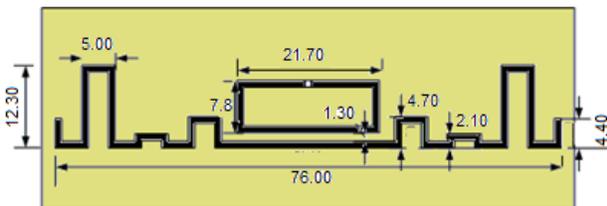
$$FO = \frac{|R_A - R_{CI}|}{R_{CI}} + \frac{|X_A - X_{CI}|}{X_{CI}} + \frac{|f_1 - f_2|}{f_2} \quad (3)$$

En la ecuación (3),  $R_A$  y  $X_A$  representan la resistencia y la reactancia de la antena de la etiqueta,  $R_{CI}$  y  $X_{CI}$  la resistencia y reactancia del CI al cual se quiere acoplar,  $f_1$  representa la frecuencia a la cual las resistencias son iguales (o con valores cercanos entre sí) y  $f_2$  la frecuencia en la que las reactancias son iguales (o con valores cercanos), esto con el fin de que los valores óptimos tanto de la resistencia como de la reactancia sean próximos entre sí en el intervalo de frecuencias, a fin de optimizar el coeficiente de transferencia de energía en un intervalo de frecuencias determinado.

En la tabla II se muestran los datos que se le aplicaron a la herramienta del GA y los resultados obtenidos. Se observa que al aumentar el número de individuos y de generaciones se obtienen mejores resultados en cuanto al valor de la FO. La antena obtenida en la prueba numero 3 se muestra en la figura 6, sus dimensiones están dadas en cm.

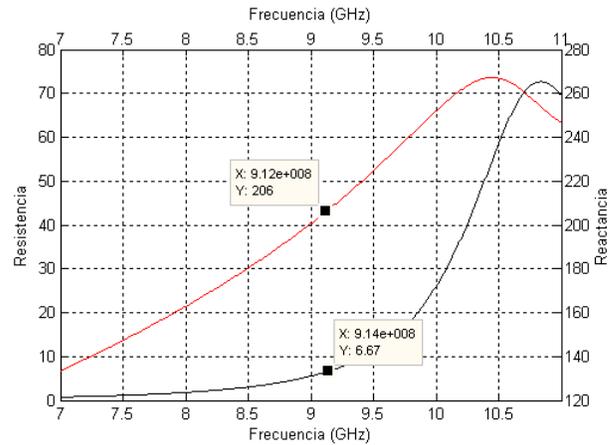
**Tabla II. Parámetros asignados a las pruebas del algoritmo genético.**

Parámetros	Genético	Genético	Genético
	1	2	3
Número de Individuos	40	80	100
Generaciones	10	20	40
Mutación	0.08	0.08	.1
Fracción de Mutación	0.28	0.28	0.3
Estancamiento	9	19	25
Función Objetivo	0.02	0.015	0.0067



**Fig. 6 Antena obtenida con el proceso de optimización.**

La impedancia obtenida de esta antena se muestra en la grafica de la figura 7:



**Fig. 7. Impedancia de la antena obtenida con el proceso de optimización.**

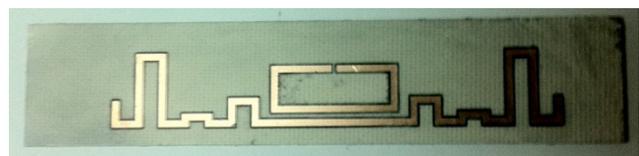
En la grafica de la figura 7 se observa que la resistencia más cercana al valor del CI dado se encuentra en los 914 MHz y la reactancia en los 912 MHz, utilizando en (1) los valores tanto de resistencia como de reactancia a los 912 MHz se obtiene un coeficiente de transferencia de energía de 0.9996, si consideramos que 1 es el ideal se puede confirmar que la herramienta del GA aplicada junto con el simulador electromagnético ofrecen un resultado satisfactorio. El resto de los parámetros de la antena se obtienen por medio de simulación (tabla III).

**Tabla III. Parámetros de la Antena obtenidos mediante simulación por computadora.**

Parámetros	Valor Obtenido.
Ancho de Banda	36 MHz
Intervalo de Operación	894-930 MHz
Ganancia	1.048 dB

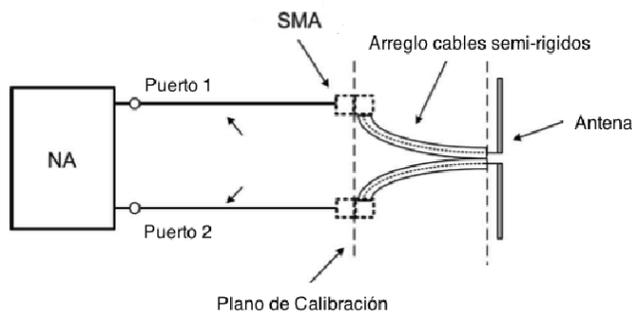
**4. Caracterización de la antena.**

Utilizando los valores optimizados mediante la simulación por computadora y el algoritmo GA, se fabricó el prototipo que se muestra en la figura 8.



**Fig. 8. Prototipo de la antena.**

El parámetro más crítico de la antena desarrollada es su impedancia ya que esto determina el acoplamiento con el CI de la tarjeta RFID y por lo tanto la potencia radiada, el coeficiente de transferencia de energía y la distancia máxima de lectura. Para medir la impedancia de la antena, se utilizará un analizador vectorial de redes (VNA) de dos puertos; sin embargo, debido a que la antena es un dispositivo de un solo puerto, se utilizará un método que se conoce como medición diferencial [15] el cual además nos permite considerar el efecto de los cables de interconexión entre el analizador y el prototipo de la antena. La configuración de medición se muestra en la figura 9.



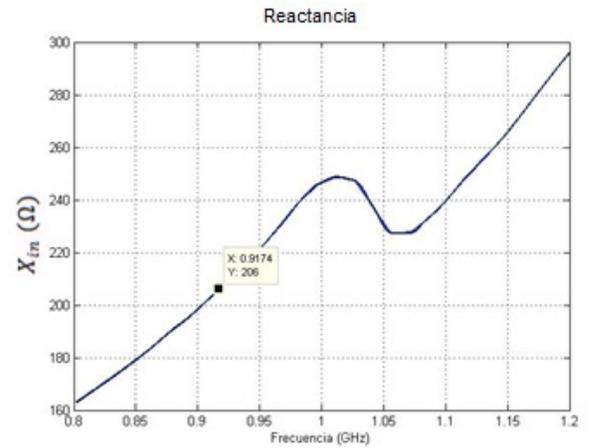
**Fig. 9.** Diagrama del sistema de medición de la impedancia de la antena [15].

En la figura 9 se observan el analizador vectorial de redes (VNA) con dos cables de extensión de puertos en conector SMA, en cuyos extremos se conecta un arreglo de cables semirígidos, los cuales permiten la conexión con el puerto de entrada de la antena. El procedimiento de medición es de la siguiente forma:

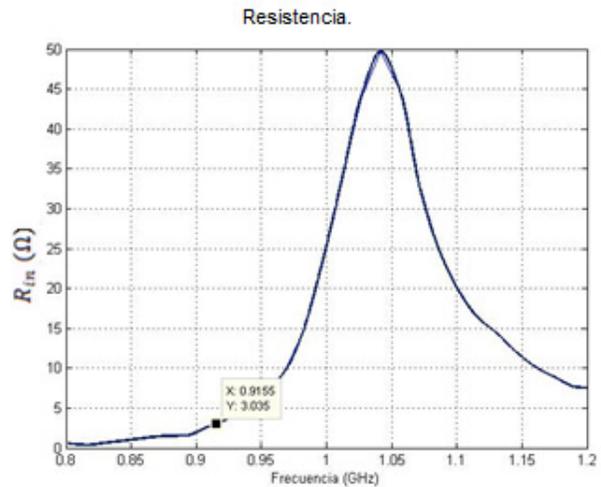
1. Se realiza la corrección de los errores sistemáticos del VNA en el extremo de los cables de extensión de puerto en conector SMA, utilizando para ello terminaciones coaxiales en circuito corto, circuito abierto y carga adaptada.
2. Para corregir los efectos de los cables semirígidos se utiliza la función de "extensión de puertos" incluida en el programa de control del analizador vectorial de redes PNA X.
3. Una vez conectada la antena, se registran los valores de los parámetros S, y se utiliza la ecuación (4) para determinar su impedancia.

$$Z_D = \frac{2Z_0(1 - S_{11}S_{22} + S_{12}S_{21} - S_{12} - S_{21})}{(1 - S_{11})(1 - S_{22}) - S_{21}S_{12}} \quad (4)$$

En la ecuación (4),  $Z_0$  es la impedancia característica del sistema y  $S_{ij}$  son los cuatro parámetros de dispersión medidos con la configuración mostrada en la figura 9.



a)



b)

**Fig. 10.** a) Reactancia y b) resistencia de la antena medidas con el método diferencial.

Los valores calculados de impedancia de la antena en términos de su parte imaginaria (reactancia) y de su parte real (resistencia) se muestran en la figura 10 (a) y (b), respectivamente. Se encontró que existe concordancia de estos valores con respecto a los valores obtenidos mediante simulación por computadora si se considera una desviación en frecuencia de aproximadamente 4 MHz para la parte reactiva y unos 5 MHz para la resistiva.

Estas diferencias pueden deberse a errores en la medición de los parámetros de dispersión y a defectos en la fabricación del prototipo

## 5. CONCLUSIONES.

Se puede concluir que es posible diseñar antenas de RFID que alcanzan distancias de lectura teóricas de más de 16 metros empleando la técnica de acoplamiento inductivo y en el elemento reflector de la antena; también, que es posible optimizar su coeficiente de transferencia de energía sin tener que sobrepasar las dimensiones típicas de las antenas de RFID disponibles en el mercado.

Otro punto importante a destacar es que por medio de la herramienta de algoritmos genéticos (GA) y su interacción con el simulador de estructuras electromagnéticas se puede optimizar el coeficiente de transferencia de energía hasta un valor muy próximo al valor ideal de 1.

También se demostró la aplicación del método de medición diferencial para determinar experimentalmente el valor de la impedancia de la antena utilizando un analizador vectorial de redes de dos puertos. El valor de impedancia encontrado es próximo al valor obtenido mediante simulación. Las diferencias pueden deberse a factores tales como errores de fabricación y errores de medición no corregidos adecuadamente.

## REFERENCIAS

- [1] Jari-Pascal Curty, Michel Declercq, Catherine Dehollain, y Norbert Joehl, "Design and Optimization of Passive UHF RFID Systems". Editorial Springer, Lausanne, Switzerland, 2006.
- [2] Smart Border Alliance, "D: RFID Technology Overview", RFID Feasibility Study Final Report, 2008.
- [3] J. Uddin, M. B. I. Reaz, M. A. Hasan, A. N. Nordin, M. I. Ibrahimy, M. A. M. Ali, "UHF RFID antenna architectures and applications", Scientific Research and Essays, vol. 5, pp 1033- 1051, 18 Mayo 2010
- [4] Tan-Phu Vuong, Vincent Berouille Smail Tedjini, "Antennas for RFID Tags," ensOc-EUSAconference, Grenoble, 2005
- [5] J. Curty, Joehl, C. Dehollain y M. J. Delercq, "Remotely Powered Addressable UHF RFID integrated system", IEEE Journal of Solid-State Circuits, pp 2193-2202, Noviembre 2005.
- [6] S. Basat, S. Bhattacharya, A. Rida, S. Johnston, L. Yang, M.M. Tentzeris y J. Laskar, "Fabrication and Assembly of a Novel High Efficiency UHF RFID Tag on Flexible LCP Substrate", Electronic components ans Technology Conference, pp 1352-1355, Mayo-Junio 2006
- [7] Gaetano Marrocco, "Gain-Optimized Self-Resonant Meander Line Antennas for RFID Applications", IEEE Antennas and Wireless Propagation Letters. Vol 2, pp 302-305, 2003
- [8] Gerhard Weis, Andrew Lewis, Marcus Randall, Amis Galehdar y David Thiel, "Local Search for Ant Colony System to Improve the Efficiency of Small Meander Line RFID Antennas". CEC 2008. (IEEE World Congress on Computational Intelligence). 2008.
- [9] Amir Galehdar, David V. Thiel, Steven G. O'Keefe y Simon P. Kingsley, "Efficiency Variations in Electrically Small, Meander Line RFID Antennas", Antennas and Propagation Society International Symposium, 2007
- [10] Gaetano Marrocco, Alessandro Fonte y Fernando Bardati, "Evolutionary Design of Miniaturized Meander-Line Antennas for RFID Applications", Proc. IEEE AP-S Int. Symp, 2002
- [11] Gaetano Marrocco, "The art of UHF RFID antenna design: impedance matching and size-reduction techniques" IEEE Antennas and Propagation Magazine, Vo.50, N.1, Junio. 2008
- [12] Pavel V. Nikitin, Sander F. Lam K. V. Seshagiri Rao, "Antenna Design for UHF RFID Tags: A Review and a Practical Application", IEEE Transactions on Antennas and Propagation, vol. 53, no. 12, 2005
- [13] Comisión Federal de Telecomunicaciones, "Norma Oficial Mexicana NOM-121-SCT1-2009, Telecomunicaciones- Radiocomunicación-Sistemas de radiocomunicación que emplean la técnica de espectro disperso- Equipos por salto de frecuencia y por modulación digital a operar en las bandas 902-928 MHz, 2400-2483.5 MHz y 5725-5850 MHz- Especificaciones, límites y métodos de prueba." Diario Oficial de la Federación, 21 de Junio de 2010.
- [14] A. Rangel-Merino, J. L. López-Bonilla, R. Linares y Miranda, "Optimization Method Based on Genetic Algorithms," APEIRON Vol.12, No. 4, pp 293-408 Revista Electrónica ISSN 0843-6061, [http://redshift.vif.com/journal\\_archives.htm](http://redshift.vif.com/journal_archives.htm). Oct. 2005.
- [15] Xianming Qing, Chean Khan Gah, Zhi Ning Chen, "Measurement of UHF RFID Tag Antenna Impedance." IEEE Antenna Technology, 2009

## MEJORAS EN LAS MEDICIONES DE ALTA RESISTENCIA EN EL CENAM

Aleph Pacheco Estrada, Benjamín Rodríguez Medina, y Felipe Hernández Márquez  
 Centro Nacional de Metrología  
 km 4.5 Carretera Los Cués, 76246, Querétaro, México  
[apacheco@cenam.mx](mailto:apacheco@cenam.mx), [brodrigu@cenam.mx](mailto:brodrigu@cenam.mx), [fhernand@cenam.mx](mailto:fhernand@cenam.mx)

**Resumen:** En el presente artículo, se exponen mejoras importantes que se han llevado a cabo en el ámbito de las mediciones de alta resistencia eléctrica, estas mejoras consideran el diseño y construcción de resistores patrón de alto valor que pueden ser conectados a un circuito de medición con Blindaje Aterrizado ó Guarda Activa para minimizar efectos por corrientes de fuga, y la automatización del sistema de medición basado en el principio del Puente de Ramas Activas con el que se mejoran los resultados de medición y se disminuye el tiempo de calibración.

### 1. INTRODUCCIÓN

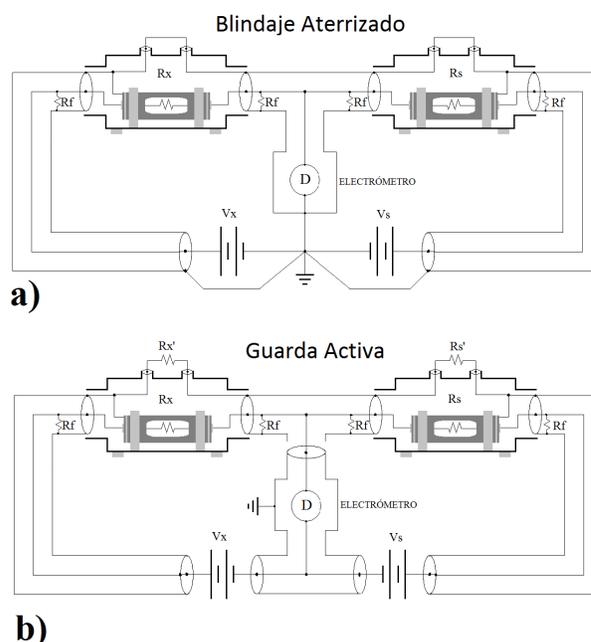
Derivado de las exigencias en la actividad de comparaciones de valores altos de resistencia (desde  $10\text{ M}\Omega$  a  $10\text{ T}\Omega$ .) entre los institutos nacionales de metrología y la necesidad de la industria mexicana por medir de manera adecuada altos valores de resistencia, el Laboratorio de Resistencia del CENAM ha llevado a cabo actividades que han tenido como objetivo mejorar sus capacidades de medición en este intervalo y a la vez, proveer calibraciones de la mejor exactitud disponible en el país.

Realizar calibraciones de Alta Resistencia implica considerar diversas variables de influencia que intervienen en el proceso de medición, algunas de las más comunes suelen ser: fem's térmicas, efectos capacitivos, presencia de humedad, ruido electromagnético, corrientes de fuga, vibraciones o golpes, coeficientes de tensión y coeficientes de temperatura; la mayoría de estas variables deben ser tomadas en cuenta sin importar el método de medición que se use. Para minimizar sus efectos, es necesario disponer de un protocolo de medición que manipule las fem's térmicas y los efectos capacitivos formados en el sistema, un circuito de guarda que reduzca el ruido electromagnético evitando corrientes de fuga importantes [1, 2], y una celda de construcción específica que contenga al elemento resistivo aislado de condiciones externas, principalmente de la humedad.

### 2. DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA DE MEDICIÓN

El sistema de medición de alta resistencia que utiliza el CENAM está desarrollado bajo el principio del Puente de Ramas Activas (PRA), que consiste

en sustituir dos de los brazos de un Puente de Wheatstone convencional por dos fuentes de tensión de alta estabilidad y baja impedancia de salida [3,4] (ver fig. 1).



**Fig. 1.** Diagramas del sistema de medición de alta Resistencia basado en el principio del Puente de Ramas Activas, configurado: a) con Blindaje Aterrizado y b) en configuración de Guarda Activa

Este sistema de medición está constituido por dos calibradores multifuncionales programables como fuentes de tensión, un electrómetro como detector de corriente, una PC convencional como unidad de adquisición, procesamiento y control, un resistor de referencia ( $R_s$ ), el resistor que se desea conocer

( $R_x$ ) y el blindaje de todas las partes del PRA (con configuración aterrizada ó como Guarda Activa). La operación de este sistema de medición se realiza a través de un algoritmo de control y adquisición elaborado en LabVIEW, el cual controla los instrumentos del PRA de manera automática utilizando la interfaz GPIB de los mismos, logrando realizar varias mediciones sin supervisión. Las ventajas sustanciales del sistema son: la ejecución de las mediciones en períodos de tiempo iguales, la disminución en la dispersión de los datos de medición, la reducción del tiempo de medición y la inexistencia de errores por la operación manual de los equipos.

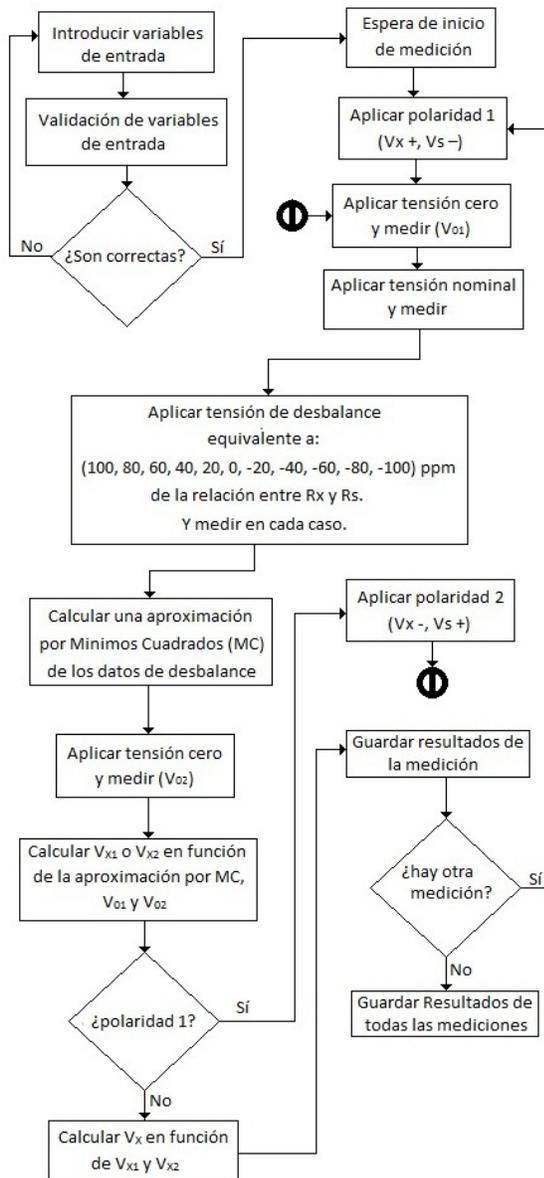


Fig. 2. Diagrama de flujo del programa de medición automático, usando un PRA.

El proceso automático tiene como objetivo encontrar el valor de  $V_x$ , que satisfaga la ecuación de equilibrio del PRA:

$$\frac{R_x}{R_s} = \frac{V_x}{V_s} \quad (1)$$

El diagrama de flujo del programa de medición (ver fig. 2), indica que a través de las variables de entrada: corriente nominal, resolución de las lecturas de medición, valor nominal del resistor de referencia, valor nominal del resistor desconocido, calendarización de las mediciones y nombre de la carpeta de las mediciones; se generan archivos particulares de cada medición y un archivo general con los resultados del grupo de mediciones.

El protocolo de medición descrito en [5] se tomó como base para el desarrollo de este programa de medición automático usando un PRA.

Debido a los efectos capacitivos del sistema y al alto valor de los resistores, existe un periodo de estabilización de la corriente que es medida por el electrómetro, observándose cada vez que se realiza un cambio en la tensión que suministran los calibradores; por lo anterior es necesario programar un tiempo de espera antes de comenzar la adquisición de un grupo de datos. En la gráfica de la figura 3, se expone un ejemplo de estos tiempos de estabilización, donde se puede apreciar que si el valor de los resistores aumenta, el periodo de estabilización se prolonga. Los tiempos de espera del programa de medición se calcularon en función de los periodos de estabilización medidos.

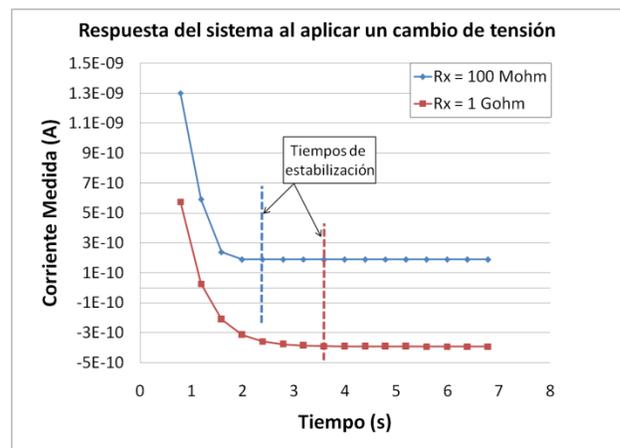


Fig. 3. Gráfica del tiempo de respuesta ante un cambio de tensión, mediante el PRA, usando: ( $R_x = 100 \text{ M}\Omega$ ,  $R_s = 10 \text{ M}\Omega$ ) y ( $R_x = 1 \text{ G}\Omega$ ,  $R_s = 100 \text{ M}\Omega$ )

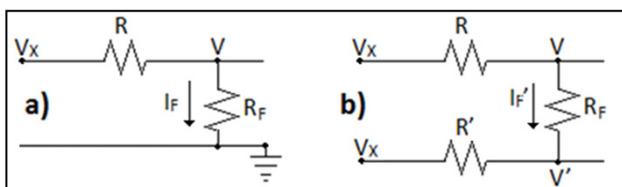
### 3. SISTEMA DE GUARDA

Uno de los principales problemas para medir alta resistencia es que la corriente que circula por los resistores es muy pequeña (desde los  $\mu\text{A}$  a los  $\text{mA}$ ), condición que permite que el ruido electromagnético presente, afecte significativamente las mediciones. Para evitar este problema, se hace uso de un blindaje del sistema de medición que trata de aislar el ruido que afecta a la medición. Un blindaje eficaz se consigue, por ejemplo, usando cable coaxial, en donde entre el conductor principal y la malla metálica que lo cubre, existe politetrafluoroetileno (PTFE) como material de aislamiento, el cual está caracterizado por tener una resistividad alta ( $> 10^{14} \Omega\cdot\text{m}$ ). Sin embargo, hay que tomar en cuenta que este material realmente es una resistencia conectada en paralelo al circuito principal cuando se utiliza el sistema de medición con el blindaje aterrizado (figura 1a). Por esta razón, es necesario minimizar la influencia de la resistencia de fuga debida al aislante, usando por ejemplo, el circuito de Guarda Activa.

#### 3.1. Teoría del circuito de Guarda Activa

Al utilizar el circuito de medición con blindaje aterrizado, circulará una corriente de fuga ( $I_F$ ) a través de la resistencia de fuga ( $R_F$ ), tal como se indica en la figura 4a, quedando definida por la siguiente expresión:

$$R_F = \frac{V}{I_F} \tag{2}$$



**Fig. 4.** Resistencias de fuga en un circuito de guarda, con: a) la guarda aterrizada; b) la guarda al mismo potencial usando un resistor auxiliar (Guarda Activa).

Es necesario disminuir la corriente de fuga configurando el blindaje en modo de Guarda Activa, esto se logra poniendo el blindaje y el conductor principal al mismo potencial, y adicionando al circuito de guarda resistores auxiliares ( $R'$ ) cuyo valor nominal deberá ser igual al del resistor  $R$ , siendo  $R$  la representación de  $R_X$  ó  $R_S$  dependiendo de las ramas del PRA (ver figura 4b). El efecto de disminución de la corriente de fuga se logra cuando

la diferencia de potencial entre el blindaje y el conductor principal tiende a cero, es decir, cuanto más similar sea el valor de  $R'$  al del resistor  $R$ , menor será la diferencia de potencial entre el blindaje y el conductor principal, por lo tanto, menor será la corriente de fuga.

Matemáticamente:

$$I'_F = \frac{(V-V')}{R_F} \tag{3}$$

$$R' \rightarrow R \Rightarrow (V - V') \rightarrow 0 \therefore I'_F \rightarrow 0$$

Si se sustituye el valor de la nueva corriente de fuga ( $I'_F$ ) en la ecuación 2, se obtiene un valor incrementado de la resistencia de fuga ( $R_{F2}$ ):

$$R_{F2} = \frac{V \cdot R_F}{V - V'} \tag{4}$$

Asumiendo que el valor de  $R'$ , tiene una diferencia máxima del 1% con respecto al valor de  $R$ , se puede asegurar que el valor equivalente de la resistencia de fuga ( $R_{F2}$ ) se incrementará en al menos 100 veces; a partir de esto y de las ecuaciones 2 y 4, se puede observar el efecto que tiene la presencia de la resistencia de fuga al tener un sistema con Blindaje Aterrizado y uno con Guarda Activa. La tabla 1, muestra cómo afecta la presencia de una resistencia de fuga  $R_F = 200 \text{ T}\Omega$  y una resistencia de fuga incrementada  $R_{F2} = 20000 \text{ T}\Omega$  al valor del resistor usado en el PRA; siendo  $R_{BA}$ , la resistencia total (el paralelo entre las resistencias  $R$  y  $R_F$ ) cuando se tiene el sistema con Blindaje Aterrizado, y  $R_{GA}$ , la resistencia total (el paralelo entre las resistencias  $R$  y  $R_{F2}$ ) cuando se tiene el sistema con Guarda Activa.

### 4. RESISTORES PATRÓN

La necesidad de medir valores de resistencia a partir de  $10 \text{ M}\Omega$ , exige disponer de las dos modalidades de configuración del blindaje del circuito (modo aterrizado y configuración de Guarda Activa), para lograrlo, se desarrollaron resistores patrón que permiten conectar dicho blindaje de ambas maneras, cada uno compuesto de dos partes: una celda de acero inoxidable que aloja al elemento resistivo manteniéndolo libre de humedad mediante un ambiente de nitrógeno extra-seco y un contenedor de aluminio que facilita, principalmente, la configuración del circuito de blindaje en modo de Guarda Activa.

R	$R_{BA} (W) = (R \times R_F) / (R + R_F)$ "Blindaje Aterrizado"	Error Relativo "Blindaje Aterrizado"	$R_{GA} (W) = (R \times R_{F2}) / (R + R_{F2})$ "Guarda Activa"	Error Relativo "Guarda Activa"
10 MΩ	9.99999950E+06	-0.050 μΩ/Ω	9.999999950E+06	-0.00050 μΩ/Ω
100 MΩ	9.9999950E+07	-0.50 μΩ/Ω	9.99999950E+07	-0.0050 μΩ/Ω
1 GΩ	9.999950E+08	-5.0 μΩ/Ω	9.99999950E+08	-0.050 μΩ/Ω
10 GΩ	9.99950E+09	-50 μΩ/Ω	9.9999950E+09	-0.50 μΩ/Ω
100 GΩ	9.9950E+10	-0.50 mΩ/Ω	9.999950E+10	-5.0 μΩ/Ω
1 TΩ	9.950E+11	-5.0 mΩ/Ω	9.99950E+11	-50 μΩ/Ω
10 TΩ	9.52E+12	-48 mΩ/Ω	9.9950E+12	-0.50 mΩ/Ω

**Tabla 1.** Análisis para obtener la resistencia equivalente (paralelo entre la R y  $R_F$ ), al tener un sistema con Blindaje Aterrizado y con Guarda Activa.

**4.1. Celda del elemento resistivo**

La celda donde se aloja el elemento resistivo de alto valor está construida a partir de una barra solida de acero inoxidable de 15 cm de largo y 5 cm de diámetro exterior, a la que se le maquinó un barreno longitudinal con un diámetro de 3 cm (Ver fig. 5a). En ambos extremos, tiene instalada una interfaz aislante-metal que consta de tres partes básicas: un acople cilíndrico elaborado con PTFE cuya función es aislar eléctricamente al elemento resistivo del cuerpo de la celda, un conector de latón empotrado al centro del acople cilíndrico que permite la conexión eléctrica de una de las terminales del elemento resistivo hacia el exterior de la celda y un aro sujetador de acero inoxidable que se instala sobre el extremo libre del acople cilíndrico para sellar herméticamente la celda en combinación con un O’ring de 0.79 mm y 8 tornillos Allen. La celda cuenta también con un par de tubos delgados de cobre soldados a sus costados los cuales se usan para purgar y llenar la celda con nitrógeno extra-seco durante el proceso de ensamblado.

Para asegurar el sellado de la celda, se realizó una prueba de hermeticidad que consistió en llenar la celda con papel blanco seco, cerrándola firmemente mediante los componentes de sus interfaces y posteriormente sumergiéndola totalmente en agua teñida de negro durante más de 24 horas. No hubo evidencia de ingreso de humedad al interior de la celda después de que se realizó esta prueba.

La celda completamente ensamblada, es colocada dentro de un contenedor de aluminio mediante 2 soportes de PTFE que la aíslan eléctricamente del contenedor. Estos soportes se sujetaron a su vez al contenedor mediante tornillos metálicos. Dichos soportes sirven también para proteger a la celda contra posibles golpes y vibraciones.

**4.2. Contenedor de la celda**

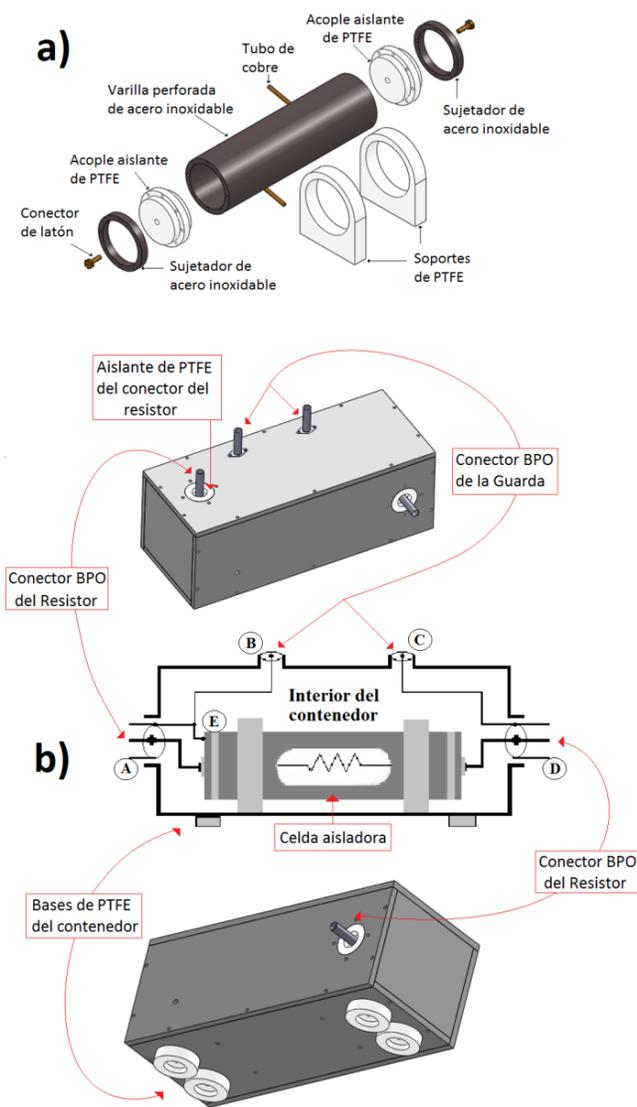
Dada la necesidad de minimizar las corrientes de fuga, se fabricó un contenedor de aluminio que adicionalmente a contener la celda, pudiera ser conectado a un circuito de Guarda Activa o a uno de Blindaje Aterrizado.

La carcasa de este contenedor posee aisladores de teflón para evitar el contacto eléctrico entre el blindaje y el contenedor. Sobre estos aisladores se instalaron conectores coaxiales tipo BPO (British Post Office) que están conectados a las terminales del resistor. Otro par de conectores tipo BPO se instalaron directamente sobre la carcasa permitiendo la conexión con la guarda mediante el uso de conductor central del conector coaxial (la conexión de la guarda estará aislada del contenedor gracias a que solo la parte externa del conector coaxial está en contacto con el contenedor). Las bases inferiores del contenedor son de teflón y sirven como aislante adicional con la superficie de trabajo. La figura 5 muestra las partes del Resistor Patrón, así como la forma en que está conectado el blindaje en la parte interna del contenedor.

La conexión del blindaje en el interior del contenedor, se realizó de acuerdo al esquema de la figura 5b, en donde el blindaje que se conecta a través del conector BPO “A” (parte externa del conector coaxial), se conecta directamente al cilindro de la celda “E”, y a su vez, al conector BPO de la guarda “B” (conductor central del conector coaxial); por el otro lado del contenedor, el blindaje que se conecta a través del conector BPO “D” (parte externa del conector coaxial), se conecta únicamente al otro conector BPO de la guarda “C” (conductor central del conector coaxial). Con esta conexión, nos aseguramos de que el elemento

resistivo tenga protección a través del blindaje, ya que este abarca todo el cilindro de la celda.

Para utilizar al resistor patrón en configuración de Blindaje Aterrizado es necesario hacer un corto entre los conectores de la guarda "B" y "C", mientras que para la configuración en Guarda Activa se conecta un resistor auxiliar entre los mismos conectores. La figura 1, ejemplifica la conexión del PRA usando un circuito de Guarda Activa y uno de Blindaje Aterrizado.

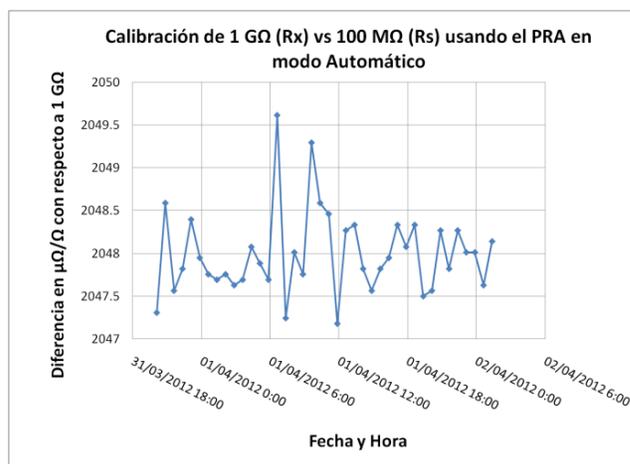


**Fig. 5.** Resistores patrón de alta resistencia; a) partes de la celda aisladora de humedad; b) partes del contenedor del resistor.

## 6. RESULTADOS

A partir del estudio de las variables de influencia que inherentemente están presentes en las mediciones de alta resistencia, se realizaron mejoras en el sistema de medición (Puente de Ramas Activas) y en los patrones de resistencia.

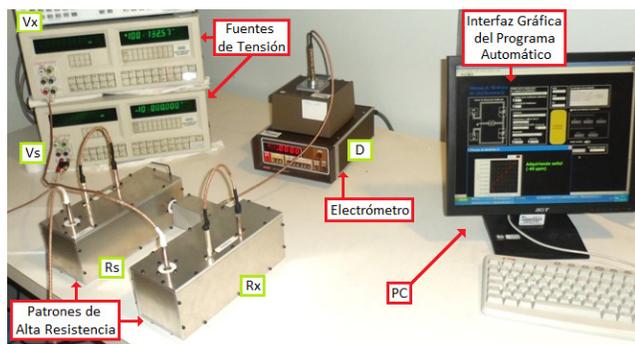
La gráfica de la figura 6 expone un ejemplo de un grupo de 40 mediciones de un resistor  $R_x$  de 1 G $\Omega$  y un resistor  $R_s$  de 100 M $\Omega$ , realizadas en un periodo de dos días y medio, con el PRA en su modo automático; obteniendo un valor promedio de 1.002 047 99 G $\Omega$  con una desviación estándar experimental de 0.49  $\mu\Omega/\Omega$ .



**Fig. 6.** Gráfica de 40 mediciones de la calibración de un resistor de 1 G $\Omega$  contra uno de 100 M $\Omega$ , usando el PRA en modo automático.

Con el fin de observar la consistencia de los resultados de medición obtenidos con el PRA, se midió un resistor  $R_x$  de 100 M $\Omega$  contra un resistor  $R_s$  de 10 M $\Omega$  empleando tres sistemas de medición, cuyos principios de operación son diferentes entre sí, el primero de ellos es el PRA, el otro es un Comparador de Corrientes Criogénico para la medición de alta resistencia (HRCCC) [6] y finalmente un Puente Automático de Relación [7], las mediciones llevadas a cabo con los tres sistemas emplearon una corriente de prueba de 1  $\mu$ A. La diferencia máxima entre las mediciones usando los tres sistemas de medición fue de 0.7  $\mu\Omega/\Omega$ . Otra comparación se realizó midiendo un resistor de 1 G $\Omega$  ( $R_x$ ), usando el PRA con corriente de prueba de 100 nA y relación de 10:1 y el HRCCC a 100 nA de corriente de prueba y relación de 100:1, obteniendo una diferencia de 2  $\mu\Omega/\Omega$ .

Hasta Mayo del 2012, se han fabricado 8 resistores patrón de valores nominales de 10 M $\Omega$ , 100 M $\Omega$ , 1 G $\Omega$  y 10 G $\Omega$  (2 de cada valor) con la configuración expuesta en este artículo. La figura 7 muestra el sistema completo del PRA, usando 2 de los resistores patrón que se han fabricado.



**Fig. 7.** Imagen del PRA con 2 Resistores Patrón de Alta Resistencia conectados con Blindaje Aterrizado.

## 5. CONCLUSIONES

La automatización del sistema de medición (PRA) así como la implementación de los nuevos patrones de alta resistencia, con las modalidades de conexión de Blindaje Aterrizado o Guarda Activa, hacen posible disminuir los efectos de las variables que intervienen en la medición de valores altos de resistencia, tales como:  $f_{em}$ 's térmicas, constantes capacitivas, cambios en el valor del resistor debidos a la humedad, efectos por ruido electromagnético y corrientes de fuga formadas con el uso del blindaje.

En mediciones de alta resistencia, es posible disminuir la incertidumbre debida a la corriente de fuga 100 veces, si se hace uso de una Guarda Activa.

El trabajo de caracterización de los resistores patrón que se fabricaron, continúa para conocer su estabilidad y determinar sus coeficientes de temperatura y tensión.

## REFERENCIAS

- [1] Roman H., "Practical Aspects of High Resistance Measurements", The International Journal of Metrology, Jan-Feb-Mar 2010
- [2] Dean G., "Evaluation of Guarded High-Resistance Hamon Transfer Standards", IEEE

Transactions on Instrumentation and Measurements, Vol. 48, No. 2, 1999

- [3] Lesley C A Henderson, "A new technique for the automatic measurement of high value resistors", J. Phys. E: Sci. Instrum. 20, 1996
- [4] Dean G. Jarrett, "Automated Guard Bridge for Calibration of Multimegaohm Standard Resistors from 10 M $\Omega$  to 1 T $\Omega$ ", IEEE Transactions on Instrumentation and Measurements, Vol. 46 No. 2, 1997
- [5] Felipe Hernández Marquez et al. "Puente de Wheatstone Modificado Utilizado en una Comparación Internacional en el valor de 1 G $\Omega$ ". Simposio de Metrología 2008-M2333-1178
- [6] R. E. Elmquist et al. "High resistance scaling from 10 k $\Omega$  and QHR standards using a cryogenic current comparator" in CPEM Dig., Broomfield, CO, Jun. 2008, pp. 268-269.
- [7] A. F. Dunn, "Measurement of Resistance Ratios in the range to 100 Megohms", IEEE Transactions on Instrumentation and Measurements, Vol. 40, No. 2, 1991.

# VALIDACIÓN DEL MÉTODO DE CALIBRACIÓN PARA MULTÍMETROS DE 8 ½ DÍGITOS EN TENSIÓN ELÉCTRICA CONTINUA EN EL INTERVALO DE MEDICIÓN DE 1 mV A 100 mV USANDO UN DIVISOR RESISTIVO.

Marco Antonio Rodríguez Guerrero, Dionisio Hernández Villaseñor.  
Centro Nacional de Metrología.  
Carretera a Los Cués km 4.5 S/N, El Marqués, Querétaro, México. C.P. 76246  
+52-442-2110500, mrodrigu@cenam.mx, dhernand@cenam.mx.

**Resumen:** El sistema se referencia para servicios de calibración en niveles de tensión eléctrica continua menores a 100 mV se basa en un divisor resistivo diseñado, construido y caracterizado en el Laboratorio de Tensión Eléctrica Continua. Recientemente este sistema se transfirió al Laboratorio Multifunciones de la División de Mediciones Electromagnéticas del CENAM. Con esta acción se cumplió el objetivo de ofrecer el servicio de calibración de forma permanente y con trazabilidad al patrón nacional Josephson. Se presenta la validación del servicio de calibración de voltímetros y nanovoltímetros de alta exactitud. La validación consiste en comparar los resultados obtenidos de la calibración de un navoltmetro digital directamente contra el efecto Josephson en el Laboratorio de Tensión Eléctrica Continua y los obtenidos con el divisor resistivo, en el Laboratorio Multifunciones en los puntos de calibración de 1 mV, 5mV, 10 mV y 50 mV. Previo a su utilización como un patrón de referencia, se realizó la evaluación de su desempeño realizando una caracterización metrológica respecto de su estabilidad a largo plazo y la incertidumbre de la relación. Se presentan los resultados obtenidos de la caracterización y la validación del método de calibración implementado en el Laboratorio Multifunciones.

## 1. INTRODUCCIÓN

Los servicios de calibración de multímetros digitales de 8 ½ dígitos y nanovoltímetros en niveles menores a 100 mV de tensión eléctrica continua se realizaban en CENAM utilizando un método de medición directa contra el sistema de medición Josephson en el Laboratorio de Tensión Eléctrica Continua. La finalidad es dar trazabilidad a los valores del patrón nacional de tensión eléctrica continua. Esta tarea de calibración se realizaba directamente contra el patrón nacional dadas las exigentes especificaciones de exactitud de los nuevos instrumentos, ya que además constituyen una parte esencial de otros patrones y sistemas de referencia que definen otras magnitudes físicas y eléctricas, como son tensión eléctrica alterna, corriente eléctrica alterna, potencia y energía eléctrica, medición de temperatura, referencia de bajo nivel al sistema de referencia multifunciones entre otras.

En el laboratorio multifunciones se atienden servicios de calibración para medidores de 8 ½ dígitos de alta exactitud en las cinco magnitudes eléctricas básicas. Para el caso particular de tensión eléctrica continua el intervalo soportado y validado

[1] es de 100 mV a 1000 V, sin embargo, este intervalo no cubre completamente en tensión eléctrica continua las necesidades de calibración de estos instrumentos, los nuevos voltímetros son capaces de medir tensión eléctrica continua desde niveles de 1 mV con especificación de exactitud a un año menor a 100  $\mu$ V/V. Para cubrir esta necesidad en el Centro Nacional de Metrología, se diseñó un divisor resistivo para bajos niveles de tensión eléctrica continua, el cual fue transferido al Laboratorio Multifunciones [2].

En el presente trabajo se muestran los resultados de la caracterización de estabilidad del divisor resistivo, se muestra la incertidumbre derivada de esta caracterización. Adicionalmente se muestra un ejercicio de validación de método para cumplir el punto 5.4.5 de la norma NMX-EC-17025-IMNC-2006 [3], el cual consiste en una comparación entre los Laboratorios de Tensión Eléctrica Continua y el Laboratorio Multifunciones. Se presentan los resultados de esta comparación y una discusión sobre la validez de los resultados obtenidos.

**2. DESARROLLO**

**2.1 Divisor resistivo y método implementado en el laboratorio multifunciones.**

El divisor utilizado fue diseñado, construido y caracterizado en el Centro Nacional de Metrología [2]. La cualidad principal de este divisor es que a partir de un dispositivo Zener, por ejemplo, el Fluke 732B, se pueden obtener tensiones eléctricas de referencia de 1 mV, 10 mV y 100 mV con incertidumbres en la relación 100:1, 1000:1 y 10000:1 de solo unos  $\mu\text{V}/\text{V}$ . En la fig. 1 se muestra una fotografía del divisor utilizado en conjunto con un nanovóltmetro y un Zener 732B.



*Fig. 1. Divisor resistivo utilizado.*

A partir de los resultados de la calibración de la relación  $V_S/V_E$  (donde  $V_S$  es la tensión de salida y  $V_E$  es la tensión de entrada del divisor) la cual se realiza directamente contra el patrón nacional de tensión eléctrica continua, basado en el efecto Josephson. Durante un periodo de tiempo de 5 años se midió la relación del divisor y se encontró que la incertidumbre por estabilidad a largo plazo de la relación de división es suficiente para ser sistema de referencia en la calibración de multímetros de 8 ½ dígitos y nanovóltmetros, utilizando un método de calibración directo. El indicador para esta decisión se basa en obtener relaciones de calibración mejores que dos a uno, en todos los alcances.

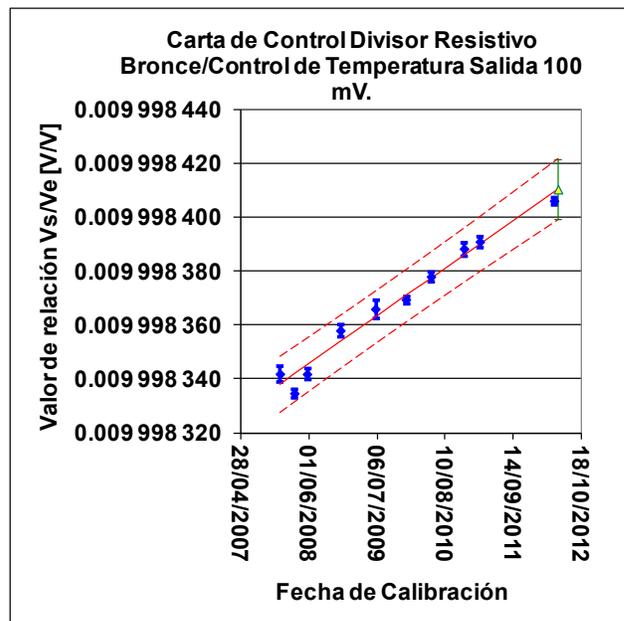
En la tabla 1 se muestran los resultados de la caracterización del divisor resistivo.

El resultado de la estimación de incertidumbre por estabilidad a largo plazo para el divisor resistivo está basado en la estimación para valores futuros en bandas de tolerancia para regresión lineal [4]. La figura 2, muestra el resultado de la estimación para

la salida de 100 mV, la figura 3 para la salida de 10 mV y la figura 4 para la salida de 1 mV.

**Tabla 1. Incertidumbre por estabilidad para las distintas salidas del divisor resistivo con un nivel de confianza del 95 %.**

Salida del divisor resistivo	Incertidumbre por estabilidad a largo plazo [ $\mu\text{V}/\text{V}$ ] con un factor de cobertura de $k = 2.4$	Relación de calibración contra el nanovóltmetro Agilent 34420A
100:1 (100 mV)	1.1	26
1000:1 (10 mV)	12.3	4
10000:1 (1 mV)	41.2	2



*Fig. 2. Estimación de incertidumbre por estabilidad para la relación 100:1.*

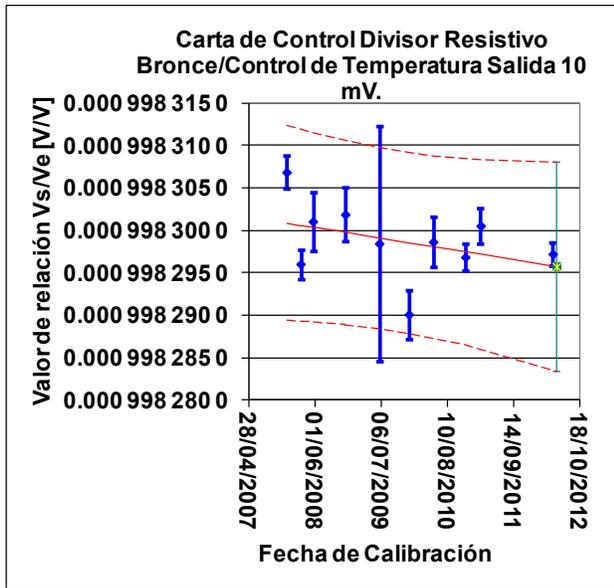


Fig. 3. Estimación de incertidumbre por estabilidad para la relación 1000:1.

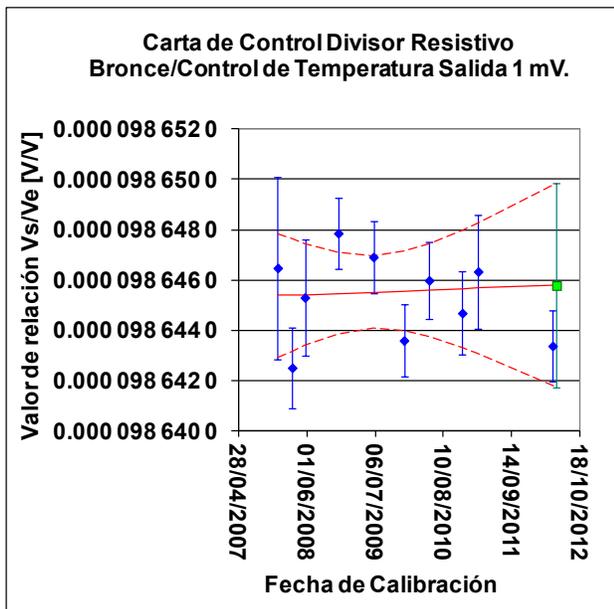


Fig. 4. Estimación de incertidumbre por estabilidad para la relación 10000:1.

**2.2 Diseño de la comparación entre laboratorios.**

El instrumento bajo calibración para el ejercicio de validación fue un nanovóltmetro Agilent 34420, el cual está en control del Laboratorio Multifunciones.

Para cada uno de los niveles de tensión propuestos en el ejercicio de validación (1 mV, 5 mV, 10 mV, 50

mV), se realizó la calibración de un nanovóltmetro mediante el método directo usando el divisor resistivo implementado en el Laboratorio Multifunciones y mediante un método alterno en el Laboratorio de Tensión Eléctrica Continua.

Debido a que el patrón nacional de tensión eléctrica continua basado en el efecto Josephson permite generar niveles de tensión entre -10 V y 10 V, se utilizó un método de calibración directo contra el efecto Josephson para validar el método de calibración utilizado en el Laboratorio Multifunciones para niveles de tensión eléctrica continua de 1 mV a 50 mV, es decir, se calibró directamente el nanovóltmetro contra el patrón nacional, siendo este el método de referencia en el ejercicio de validación. Para ambos métodos en ambos laboratorios se utilizó la técnica de inversión de polaridad para la minimización de posibles efectos termoeléctricos y de tensión de "offset".

Las condiciones ambientales en el Laboratorio de Tensión Eléctrica Continua fueron:

1. Temperatura controlada de 23 °C ± 0.1 °C.
2. Humedad relativa controlada de 45 % ± 10 %.
3. Tensión eléctrica de línea de 120 V con distorsión armónica menor al 0.1 %.

Las condiciones ambientales en el Laboratorio Multifunciones fueron:

1. Temperatura controlada de 23 °C ± 1 °C.
2. Humedad relativa controlada de 30 % ± 15 %.
3. Tensión eléctrica de línea de 120 V con distorsión armónica menor al 0.1 %.

Se realizaron 3 rondas de medición, la primera en el Laboratorio Multifunciones. Después de esta se calibro el nanovóltmetro en el Laboratorio de Tensión Eléctrica Continua, siendo la tercera ronda de mediciones en el laboratorio multifunciones nuevamente. Antes de iniciar cada ronda de mediciones el nanovóltmetro fue estabilizado térmicamente con al menos 48 horas previas a su calibración. La figura 5, muestra de manera grafica este ciclo de mediciones.

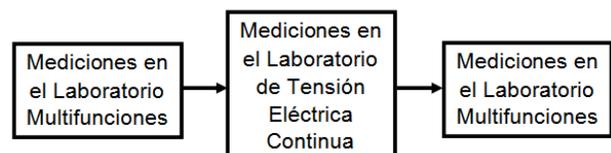


Fig. 5. Ciclo de mediciones en el ejercicio de validación para el servicio de calibración de bajos niveles de tensión eléctrica continua.

Con este ejercicio se incluyen los posibles cambios debido al cambio de ambiente y de transporte.

Se usó el análisis del error normalizado como criterio para cuantificar la equivalencia entre los resultados obtenidos en ambos laboratorios.

### 3. RESULTADOS

A continuación se muestran los resultados de la calibración del nanovóltmetro obtenidos por los dos laboratorios involucrados, en los niveles de tensión ya mencionados. Los resultados arrojados por la calibración en el Laboratorio de Tensión Eléctrica Continua se muestran en la tabla 2. Estos valores corresponden al sistema de referencia utilizando el efecto Josephson.

**Tabla 2. Resultados de la calibración del nanovóltmetro contra el efecto Josephson para un nivel de confianza del 95%.**

Alcance nominal	Valor de referencia (Vref)	Valor medido (Vmed)	Error relativo ± Incertidumbre (µV/V)	Factor de cobertura k
10 mV	1.071 108 mV	1.071 124 mV	15 ± 26	2.0
	5.049 508 mV	5.049 493 mV	-3.1 ± 5.6	2.0
	10.099 017 mV	10.098 985 mV	-3.2 ± 2.7	2.0
100 mV	50.036 04 mV	50.037 09 mV	20.9 ± 0.6	2.0

En la tabla 3 se muestran los resultados obtenidos en la primera calibración hecha en el laboratorio multifunciones, en la tabla 4 se muestra la segunda calibración hecha en el laboratorio multifunciones.

**Tabla 3. Resultados de la primera calibración del nanovóltmetro en el laboratorio multifunciones para un nivel de confianza del 95%.**

Alcance nominal	Valor de referencia (Vref)	Valor medido (Vmed)	Error relativo ± Incertidumbre (µV/V)	Factor de cobertura k
10 mV	0.986 426 mV	0.986 416 mV	-10 ± 44	2.0
	4.991 480 0 mV	4.991 588 0 mV	22 ± 14	2.1
	9.982 950 mV	9.982 856 mV	-9 ± 14	2.0
100 mV	49.991 97 mV	49.992 89 mV	18.4 ± 1.8	2.0

**Tabla 4. Resultados de la segunda calibración del nanovóltmetro en el laboratorio multifunciones para un nivel de confianza del 95%.**

Alcance nominal	Valor de referencia (Vref)	Valor medido (Vmed)	Error relativo ± Incertidumbre (µV/V)	Factor de cobertura k
10 mV	0.986 426 mV	0.986 421 mV	-5 ± 45	2.0
	4.991 480 0 mV	4.991 531 0 mV	10 ± 14	2.0
	9.982 950 mV	9.982 838 mV	-11 ± 13	2.1
100 mV	49.991 97 mV	49.992 94 mV	19.3 ± 3.0	2.3

En cada uno de los niveles de tensión (1 mV, 5 mV, 10 mV, 50 mV), se realizaron 3 mediciones. Para el análisis objetivo de los datos se utilizaron solo una medición del Laboratorio Multifunciones y otra del Laboratorio de Tensión Eléctrica Continua. Se expresó el grado de equivalencia mediante el análisis del error normalizado

$$En = \frac{x - X}{\sqrt{U_{lab}^2 + U_{ref}^2}} \quad (1)$$

- Donde  $x$  Valor del mensurando reportado por el laboratorio bajo prueba
- $X$  Valor reportado por el laboratorio de referencia
- $U_{lab}$  Incertidumbre expandida ( $2\sigma$ ) del valor reportado por el laboratorio bajo prueba
- $U_{ref}$  Incertidumbre expandida ( $2\sigma$ ) del valor reportado por el laboratorio de referencia

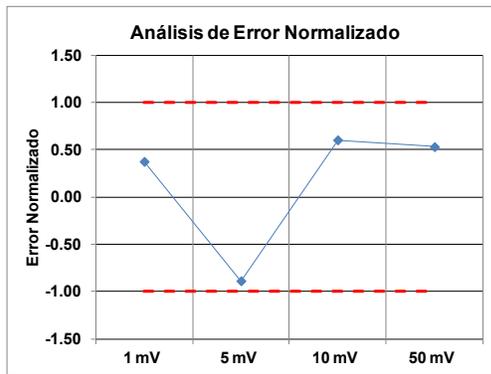
En la tabla 5, se muestran los resultados del análisis del error normalizado para todos los puntos de prueba.

**Tabla 5. Resultados del análisis del error normalizado.**

Tensión bajo prueba	Error Normalizado
1 mV	0.38
5 mV	-0.88
10 mV	0.61
50 mV	0.53

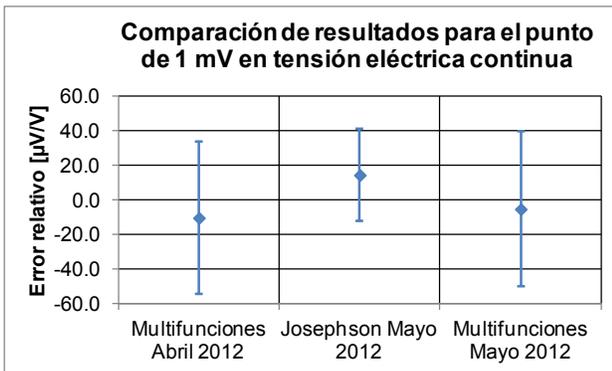
De manera grafica en la figura 6 se muestran los resultados obtenidos en la tabla 5. Este análisis considera que se tienen mediciones equivalentes entre los laboratorios cuando el error normalizado se encuentra entre -1 y 1. En la figura 6 se puede

observar que en todos los casos se obtuvieron resultados dentro de este intervalo.

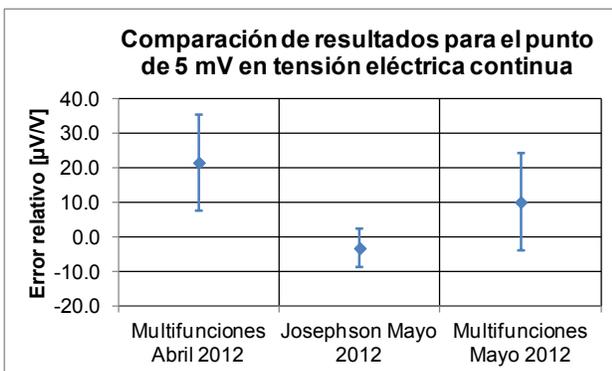


**Fig. 6.** Análisis de error normalizado para el ejercicio de validación propuesto en este trabajo.

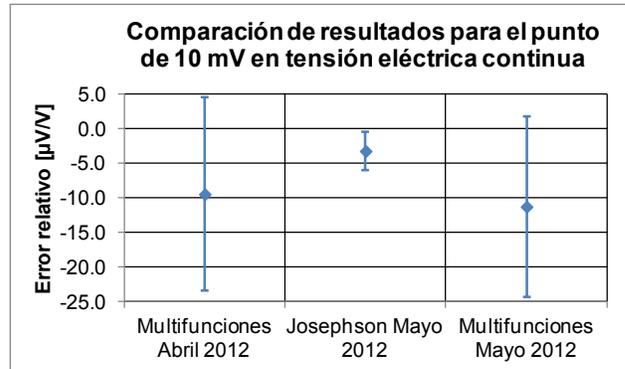
De manera grafica en la figura 7, 8, 9 y 10 se muestran los resultados de las calibraciones realizadas en el laboratorio de tensión eléctrica continua y en el laboratorio multifunciones.



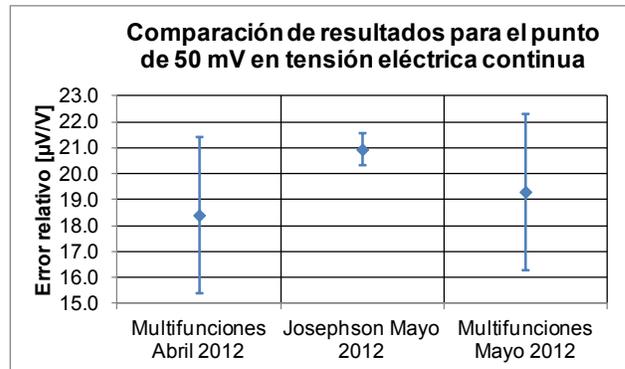
**Fig. 7.** Resultados de la comparación de ambos métodos en ambos laboratorios para el nivel de 1 mV.



**Fig. 8.** Resultados de la comparación de ambos métodos en ambos laboratorios para el nivel de 5 mV.



**Fig. 9.** Resultados de la comparación de ambos métodos en ambos laboratorios para el nivel de 10 mV.



**Fig. 10.** Resultados de la comparación de ambos métodos en ambos laboratorios para el nivel de 50 mV.

Se aprecia una consistencia entre ambos métodos llevados a cabo por los dos laboratorios, validándose así el uso del divisor resistivo para servicios con alcances menores a 100 mV.

**5. CONCLUSIONES**

Se mostró que el método de calibración usando el divisor resistivo es consistente con el método de referencia utilizando el patrón nacional de tensión eléctrica continua. Se utilizó una herramienta objetiva, el error normalizado, el cual arroja resultados confiables al tener niveles de incertidumbres tan bajos como los que se manejan en CENAM.

Para el caso de 1 mV, la incertidumbre de calibración es del orden de 45 nV (ver tablas 3 y 4) y la especificación a un año del nanovóltmetro es de 80 nV (para el intervalo de medición utilizado) por lo que la relación de calibración es de aproximadamente 2, la cual aparentemente no es muy satisfactoria ya que usualmente se considera que una buena relación de calibración es de 4. Sin embargo, en este caso la incertidumbre producida por el ruido del instrumento es de 26 nV (ver tabla 2) por lo que la aportación del método de calibración es de 19 nV. Para este instrumento la mejor relación de calibración que es posible obtener para el punto de 1 mV considerado es de aproximadamente 3, (80 nV / 26 nV), ya que el ruido del instrumento es una fuente de incertidumbre siempre presente, esto suponiendo que el método de calibración aportara una incertidumbre despreciable, por lo que se puede considerar que la contribución del método de calibración es relativamente pequeña.

Se comprobó que el divisor resistivo es suficientemente estable para soportar el servicio de calibración de medidores de bajo nivel en tensión eléctrica continua con relaciones de calibración mejor a dos a uno.

Este trabajo muestra la metodología para validar el método de calibración de vóltmetros en un alcance menor a 100 mV que realiza el Laboratorio Multifunciones del CENAM.

El hecho de que el método directo utilizando un divisor resistivo caracterizado resultara válido para el propósito de ser referencia en los servicios de calibración de bajos niveles de tensión eléctrica continua redundaría en beneficios tangibles para el CENAM, por ejemplo, se podrá contar con una referencia de tensión eléctrica continua en niveles menores a 100 mV durante todo el año, esto permitirá disminuir los costos y los tiempos de espera para este tipo de servicio de calibración en servicios de calibración de catálogo, como para dar mantenimiento a otros sistemas de referencia con los que cuenta el CENAM.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a David Avilés y Enrique Navarrete por los comentarios y observaciones hechas a este trabajo. Adicionalmente agradecen a Eduardo Gutiérrez por sus aportaciones.

## REFERENCIAS

- [1] David Avilés, Enrique Navarrete, Dionisio Hernández, Marco A. Rodríguez, Validación de los métodos de calibración en tensión eléctrica continua del laboratorio multifunciones, Encuentro Nacional de Metrología Eléctrica 2007.
- [2] David Avilés, Dionisio Hernández, Enrique Navarrete, Desarrollo de un divisor resistivo para calibración de Vóltmetros y Nanovóltmetros en los intervalos de mV, Encuentro Nacional de Metrología Eléctrica 2007.
- [3] NMX-EX-17025-IMNC-2006, "Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración", 2006.
- [4] Mary Gibbons Natrella, Experimental Statistics, 1991, NBS, páginas 5-1 a 5-20.
- [5] Manual de instrucciones del Nanovóltmetro Agilent 34420.

# COMPARACIÓN DE PATRONES DE TENSIÓN ELÉCTRICA CONTINUA BASADOS EN EL EFECTO JOSEPHSON EN EL NIVEL DE 10 V ENTRE EL BIPM Y EL CENAM

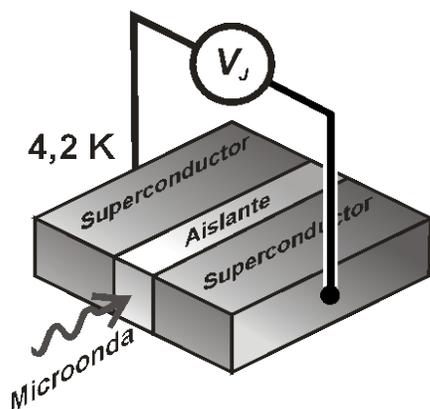
Carlos David Avilés Castro, Enrique Navarrete García, y Dionisio Hernández Villaseñor  
 Centro Nacional de Metrología  
 km. 4.5 carretera a Los Cués. El Marqués, Qro. México. C.P. 76246  
 Correo electrónico: [caviles@cenam.mx](mailto:caviles@cenam.mx)

**Resumen:** En este artículo se describe la comparación de patrones de tensión eléctrica continua basados en el efecto Josephson (JVS) en el nivel de 10 V realizada recientemente entre el Bureau International des Poids et Mesures (BIPM) y el Centro Nacional de Metrología (CENAM). Esta comparación se realizó siguiendo dos procedimientos: en la opción B el BIPM generó con su JVS una tensión de referencia que fue medida por el CENAM mediante su JVS, y en la opción A el CENAM generó la tensión de referencia con su JVS y el BIPM la midió mediante su JVS. Como resultado final se obtuvo una diferencia relativa entre patrones de -6.1 partes en  $10^{11}$  con una incertidumbre estándar relativa combinada de 6.7 partes en  $10^{11}$  en el nivel de 10 V. Este resultado coloca a las mediciones de tensión eléctrica continua realizadas durante esta comparación entre las mejores del grupo de laboratorios nacionales participantes.

## 1. INTRODUCCIÓN

### 1.1. El efecto Josephson

El patrón nacional de tensión eléctrica continua de México se basa actualmente en el efecto Josephson. Este efecto es un fenómeno cuántico que se presenta cuando dos superconductores separados por un aislante delgado (conjunto llamado unión Josephson) se irradian con una señal de microonda (Figura 1)



**Fig. 1** El efecto Josephson.

Bajo este esquema, entre los superconductores se genera una tensión continua cuantizada definida por

$$V_J = \frac{n}{K_J} f \quad (1)$$

donde  $n$  es un número entero,  $K_J$  es la constante Josephson y  $f$  es la frecuencia de la microonda. Esta ecuación muestra que una unión Josephson es básicamente un convertidor de frecuencia a tensión. Al irradiar una unión Josephson con una señal de microonda de 73 GHz se generan niveles de tensión de 151  $\mu$ V. Para generar niveles de tensión mayores se agrupan uniones Josephson en serie en un circuito integrado llamado arreglo Josephson. Para alcanzar su estado de superconductividad, el arreglo Josephson se sumerge en helio líquido a 4.2 K dentro de un criostato o Dewar. El arreglo Josephson del JVS del CENAM contiene 13920 uniones Josephson y permite generar una tensión de referencia en el intervalo de -10 V a +10 V.

### 1.2. Importancia del JVS del CENAM

El JVS del CENAM constituye el patrón nacional de tensión eléctrica continua de México, el cual es la referencia para las mediciones de tensión eléctrica continua que se realizan en nuestro país. Este patrón nacional da trazabilidad a otras magnitudes tales como tensión alterna, corriente continua, corriente alterna, potencia, energía, temperatura, entre otras. La importancia del patrón nacional de tensión eléctrica continua y por lo tanto del JVS del CENAM se hace evidente por la gran cantidad de mediciones de esta magnitud que se hacen en la industria, en la investigación, en el comercio y por la amplia variedad de magnitudes que impacta.

### 1.3. Importancia de la comparación de JVS

Un JVS es un patrón primario, es decir, es el patrón de mayor exactitud que existe para tensión eléctrica continua, por lo que no puede ser calibrado por ningún otro instrumento. Para asegurar el buen desempeño de un JVS se recurre a compararlo contra otro, generalmente el correspondiente al patrón nacional de otro país. Se realizan comparaciones llamadas bilaterales o multilaterales según si se realizan entre dos o más laboratorios nacionales, respectivamente. El BIPM es el laboratorio internacional de referencia del Comité International des Poids et Mesures (CIPM), que es el organismo internacional que busca asegurar la equivalencia entre los patrones nacionales de los países miembros, que actualmente suman 87 [1], entre los que se encuentra México.

### 1.4. Objetivo de este trabajo

La intención principal de este artículo es dar a conocer a la comunidad metrológica los resultados obtenidos durante esta comparación, los cuales son sobresalientes. También se describen los detalles técnicos de los experimentos realizados. La comparación se llevó a cabo del 18 al 25 de septiembre de 2011 siguiendo el protocolo técnico del BIPM que establece los procedimientos Opción B y Opción A para la comparación directa de dos JVS en el nivel de 10 V.

## 2. DESCRIPCIÓN DE LA INSTRUMENTACIÓN

### 2.1. El JVS del BIPM

Para esta comparación, el JVS del BIPM consistió de un arreglo Josephson tipo SIS de 10 V marca Hypres (S/N 2538-7) conectado a una guía de onda metálica, un sistema de microondas y un sistema de polarización del arreglo Josephson. El sistema de microondas incluyó un generador de microondas (diodo *Gunn* y fuente de DC con tensión de salida modulable) y un sistema de medición y estabilización para la microonda generada (contador de microondas EIP 578B y estabilizador ETL/Advantest). El sistema de polarización del arreglo Josephson consistió de una fuente de polarización de manufactura propia y un osciloscopio con entradas aisladas ópticamente para visualizar la característica I-V del arreglo Josephson. Durante la comparación el arreglo Josephson se desconectaba eléctricamente del sistema de microondas y del sistema de

polarización. La resistencia en serie del cableado de medición fue menor a 4  $\Omega$  en total y la resistencia de fuga del aislamiento fue mayor de  $10^{11}$   $\Omega$ . El valor de la fuerza electromotriz (*fem*) térmica en los bornes de salida del patrón fue alrededor de 20 nV.

### 2.2. El JVS del CENAM

Los componentes del JVS del CENAM fueron un arreglo Josephson tipo SIS (Nb/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Nb) de 10 V fabricado por el PTB (S/N JA-162/7) conectado a una guía de onda dieléctrica, un diodo *Gunn* de InP marca Millitech GDM-12-5-171 conectado a otros componentes de microondas, una fuente de polarización JBS 500, un osciloscopio TAS 456 y un contador de microondas EIP 578B. El sistema también incluyó un reloj de cesio HP 5071 que generó la frecuencia de referencia de 10 MHz para el contador de microondas. Esta señal de referencia también se proporcionó al JVS del BIPM durante la comparación.

Previamente a la comparación se realizaron diversas modificaciones al JVS del CENAM con el objeto de mejorar su desempeño, las cuales se describen a continuación. Para los servicios de calibración de referencias *Zener* y otros instrumentos, el JVS se controla con el software NISTVolt asociado a un voltmetro HP 3458A como detector de nulos. Para la comparación se desarrolló en el CENAM un software de medición en ambiente de Labview© que permite usar diferentes detectores: Agilent 3458A, Agilent 34420A, Keithley 2182A, Keithley 2001 + Preamplificador 1801 y EM N11. El software calcula la frecuencia y el número de escalón de tensión, necesarios para producir en el voltmetro un nulo menor a 100 nV, con lo que se reduce la componente de incertidumbre debida a la ganancia y a la linealidad del detector. También se trasladó el laboratorio de tensión eléctrica continua a un edificio nuevo que cuenta con instalaciones que proporcionan condiciones mejoradas como son control de temperatura de 23 °C  $\pm$  0.1 °C, control de humedad relativa de 40 %  $\pm$  10 %, blindaje contra ruido electromagnético de baja frecuencia, resistencia baja al potencial de tierra, alimentación de CA de alta calidad ininterrumpible con filtro de aislamiento e iluminación con LED, entre otras. La inserción de un filtro adicional de baja frecuencia a la salida de tensión del JVS y el cambio al laboratorio nuevo mejoraron la inmunidad del patrón contra el ruido electromagnético, de manera que ajustando convenientemente la potencia de la señal de microondas se puede mantener el nivel de tensión

del arreglo Josephson durante varias horas. Con el objeto de minimizar la deriva de la  $fem$  térmica del JVS durante la medición se agregaron bloques de cobre y capas de aislante térmico en las zonas más sensibles a cambios de temperatura en el circuito de medición. Se hicieron varias modificaciones a la fuente de polarización JBS 500 que permitieron hacer una selección más precisa del escalón de tensión y generar tensiones de polarización positivas y negativas simétricas en el arreglo Josephson. Con estas modificaciones se redujo el tiempo para ajustar un punto de medición, lo que permitió reducir el tiempo en que puede variar la  $fem$  térmica del patrón, lo que se traduce en una reducción de la incertidumbre debida a  $fem$  térmicas no compensadas. También se agregó un interruptor para desconectar del blindaje del JVS la tierra de la fuente de polarización, con lo que se consiguió flotar el patrón respecto al potencial de tierra y eliminar lazos de tierra que pueden introducir errores en la medición. La resistencia en serie del cableado de medición fue de  $0.78 \Omega$  en total y la resistencia de fuga del aislamiento fue mayor de  $2 \times 10^{11} \Omega$  [2]. El valor de la  $fem$  térmica en los bornes de salida del patrón fue alrededor de  $30 \text{ nV}$  con el criostato lleno de helio líquido.

### 3. MEDICIÓN DE LA FRECUENCIA DE MICROONDAS

Se realizó la medición de la frecuencia de microondas usando el método heterodino. Se ajustó un sintetizador a la frecuencia de  $9.213 \text{ GHz}$  y esta señal se introdujo a un mezclador armónico que generó la octava armónica a la frecuencia de  $73.704 \text{ GHz}$ . Esta señal se combinó con la señal de  $74 \text{ GHz}$  (señal de microondas a medir del patrón de efecto Josephson) y se obtuvo la diferencia de  $296 \text{ MHz}$ . Esta diferencia se midió con un contador de frecuencia. Tanto el sistema de generación de microondas como el sintetizador y el contador de frecuencia utilizaron como referencia de frecuencia la señal de  $10 \text{ MHz}$  de un reloj atómico de cesio.

La desviación fraccional de frecuencia medida fue de  $-2 \text{ mHz}$ , la desviación de Allan de las frecuencias medidas fue de  $6 \times 10^{-14}$  para un tiempo de integración de 5 minutos, que es el tiempo necesario para obtener un punto de medición con el patrón Josephson. A partir de estos datos se estimó que la incertidumbre de la frecuencia de microondas del patrón Josephson del CENAM es de  $8.0 \times 10^{-14}$ . La estabilidad del reloj atómico de cesio, que es del orden de  $1 \times 10^{-12}$ , no influye en esta estimación ya que durante la comparación ambos patrones usaron

el mismo reloj de cesio como referencia de frecuencia.

## 4. DESCRIPCIÓN DE PROCEDIMIENTOS

### 4.1. Mediciones preliminares

Después que ambos JVS se ajustaron y se verificó que los arreglos Josephson no tuvieran flujo atrapado, los JVS se operaron a la misma frecuencia de microondas de  $74 \text{ GHz}$ , donde la estabilidad de las tensiones generadas fue apropiada para realizar mediciones preliminares. Los arreglos se conectaron en serie-oposición, como se muestra en la Figura 2, donde  $V_{FEM}$  representa la  $fem$  térmica total del circuito de medición y  $V_{OFFSET}$  es la tensión de *offset* del detector de nullos que mide la diferencia de tensión entre los dos patrones.

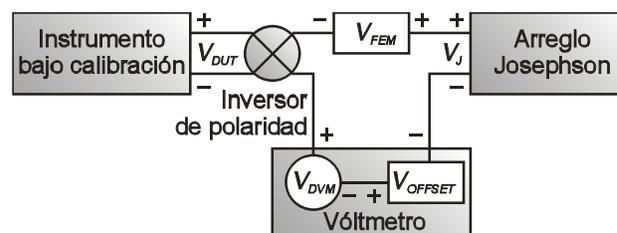


Fig. 2 Medición diferencial con inversión de polaridad.

Se usó el JVS del CENAM como medidor (conjunto de arreglo Josephson, voltmetro e inversor de polaridad en la Figura 2) para determinar la tensión generada por el JVS del BIPM (instrumento bajo calibración), tal como si este último se tratara de una referencia de tensión Zener en una calibración convencional. Se incluyó el inversor de polaridad en el circuito de medición puesto que forma parte del JVS del CENAM, aunque no se operó ya que se invirtió la polaridad de los JVS mediante sus respectivas fuentes de polarización. La inversión de polaridad se realizó manualmente en ambos JVS y se llevó a cabo generalmente en menos de 5 s. En todas las mediciones los arreglos Josephson siempre estuvieron desconectados de sus fuentes de polarización y siempre se polarizaban en el mismo escalón de tensión constante. Se requirió conectar la criosonda y el chasis del JVS del BIPM a la tierra del laboratorio para tener una mayor estabilidad en la tensión de referencia generada. Se usó un voltmetro digital HP 3458A en la escala de  $100 \text{ mV}$  como detector de nullos y se utilizó el software del NISTVolt para realizar la medición.

Se obtuvieron siete puntos de medición bajo este esquema de medición y el resultado de la diferencia relativa entre la tensión medida  $V_{BIPM}$  del JVS del BIPM y la tensión de referencia  $V_{CENAM}$  del JVS del CENAM fue:

$$(V_{CENAM} - V_{BIPM})/V_{BIPM} = 3.7 \times 10^{-10} \text{ con una desviación estándar de la media de } 8.2 \times 10^{-10}.$$

Este resultado mostró una muy buena concordancia entre los dos patrones. Se observó que aún cuando los arreglos se polarizaron individualmente con sus propias fuentes de polarización y que los patrones se encontraban conectados uno al otro, la interferencia mutua fue mínima y la estabilidad entre los dos patrones fue excelente. Por lo anterior, durante el tiempo siguiente se realizaron varios experimentos y se probaron diferentes configuraciones de medición con el objeto de obtener la menor diferencia de tensión posible entre los dos JVS y la menor incertidumbre tipo A.

#### 4.2. Procedimiento de Opción B

Se continuó la comparación ahora bajo el esquema de medición indicado en la Opción B del protocolo [3]. Al igual que en las mediciones preliminares, se usó el JVS del CENAM como medidor para determinar la tensión generada por el JVS del BIPM. Los arreglos Josephson continuaron conectados en serie-oposición pero ahora se usó como detector de nulos un voltmetro digital Keithley 2182A en la escala de 10 mV. Al voltmetro se le desactivó el filtro analógico y el filtro digital, se le monitoreó la temperatura interna ya que la ganancia varía rápidamente con ésta [4], y se deshabilitó la opción LSYNC.

#### 4.3 Procedimiento de Opción A

Se concluyeron las mediciones correspondientes a la Opción B y se continuó la comparación siguiendo el esquema de medición indicado en la Opción A del protocolo [3]. Para esta opción se intercambió la función de los patrones, de manera que se usó el JVS del BIPM como medidor (arreglo Josephson en la Figura 2) para determinar la tensión generada por el JVS del CENAM (instrumento bajo calibración). Nuevamente se eliminó del circuito de medición el inversor de polaridad pues la inversión de polaridad de los patrones se realizó mediante las fuentes de polarización. Se usó como detector de nulos un nanovoltmetro analógico EM N11 en la escala de  $3 \mu\text{V}$ . Se incluyó un divisor de tensión que se accionaba para evitar exponer el sensible

nanovoltmetro analógico a una repentina condición de *overload* en caso de ocurrir algún cambio de nivel de tensión en alguno de los JVS.

Después de cada inversión de polaridad se ajustaba la fuente de polarización del JVS del BIPM para seleccionar el mismo el escalón de tensión y se daba un tiempo de 10 segundos antes de adquirir los siguientes datos para evitar efectos transitorios.

## 5. RESULTADOS

### 5.1. Resultado e incertidumbre en Opción B

Se realizaron 15 mediciones usando la Opción B. Bajo este esquema, el resultado de la comparación, expresado como la diferencia relativa entre el valor medido del patrón del BIPM y el valor de referencia del patrón del CENAM es:

$$(V_{CENAM} - V_{BIPM})/V_{BIPM} = 2.5 \times 10^{-10}$$

con  $u_A/V_{BIPM} = 1.1 \times 10^{-10}$  y  $u_C/V_{BIPM} = 1.3 \times 10^{-10}$

Donde  $u_A/V_{BIPM}$  es la incertidumbre relativa tipo A de la medición y  $u_C/V_{BIPM}$  es la incertidumbre combinada total relativa de la diferencia de tensión medida. Las fuentes de incertidumbre tipo B de la medición son (Tabla 1): la exactitud de la frecuencia del diodo *Gunn*, la resistencia de fuga del circuito de medición y la ganancia y linealidad del detector de nulos [5]. La mayoría de los efectos del ruido del detector y la estabilidad de la frecuencia ya están contenidos en la incertidumbre tipo A. Como la polaridad de ambos arreglos se invirtió durante las mediciones, el efecto de *fem* térmicas no lineales y de interferencias electromagnéticas también se encuentra contenido en la incertidumbre tipo A.

Debido a que ambos JVS se operaron con una frecuencia de referencia de 10 MHz común, solo se incluyó la incertidumbre tipo B de la medición de la frecuencia de microondas medida y controlada por el contador EIP 578B.

Incertidumbre	Tipo	Incertidumbre relativa	
		BIPM	CENAM
Frecuencia $(A)$	B	$8.0 \times 10^{-13}$	$8.0 \times 10^{-14}$
R de fuga	B	$5.0 \times 10^{-11}$	$2.3 \times 10^{-12}$
Detector	B		$3.5 \times 10^{-11}$
Total (RSS)	B	$5.1 \times 10^{-11}$	$3.5 \times 10^{-11}$

**Tabla 1.** Componentes de incertidumbre e incertidumbre relativa tipo B en Opción B.

## 5.2. Resultado e incertidumbre en Opción A

Se realizaron 19 mediciones usando la Opción A. La desviación estándar de las 19 mediciones llevadas a cabo el 24 de septiembre se consideró como la incertidumbre tipo A de la comparación. El resultado es:

$$\begin{aligned} (V_{CENAM} - V_{BIPM})/V_{BIPM} &= -0.61 \times 10^{-10} \\ \text{con } u_A/V_{BIPM} &= 0.45 \times 10^{-10} \text{ y } u_C/V_{BIPM} = 0.67 \times 10^{-10} \end{aligned}$$

Nuevamente la mayor parte de la incertidumbre del detector es el ruido ya contenido en la incertidumbre tipo A. Esta componente solo expresa el efecto de la incertidumbre de la corrección de la no linealidad del detector. Las fuentes de incertidumbre tipo B se muestran en la Tabla 2.

Incertidumbre	Tipo	Incertidumbre relativa	
		BIPM	CENAM
Frecuencia (A)	B	$8.0 \times 10^{-13}$	$8.0 \times 10^{-14}$
R de fuga	B	$5.0 \times 10^{-11}$	$2.3 \times 10^{-12}$
Detector	B	$5.8 \times 10^{-12}$	
Total (RSS)	B	$5.0 \times 10^{-11}$	$2.3 \times 10^{-12}$

**Tabla 2.** Componentes de incertidumbre e incertidumbre relativa tipo B en Opción A.

La Figura 3 muestra una gráfica con los resultados de las comparaciones registradas de patrones Josephson entre el BIPM y otros laboratorios nacionales. Debido a que la comparación del BIPM con el CENAM que se describe en este trabajo se encuentra actualmente en proceso de registro, sobrepusimos con fines ilustrativos un punto a la extrema derecha de la gráfica que representa el resultado obtenido en la comparación del BIPM con el CENAM.

## 6. DISCUSIÓN Y CONCLUSIÓN

El resultado de la comparación soporta ampliamente las CMC (*Calibration and Measurement Capabilities*) de referencias de tensión eléctrica continua que realiza el Centro Nacional de Metrología.

Se usaron tres detectores de nulos diferentes durante la comparación: HP 3458A, K 2182A y EM N11. Se observó un error sistemático de -10 nV con

el voltmetro K 2182A. Después de varias modificaciones del sistema de medición se canceló el error, aunque no fue posible establecer el origen del mismo.

La mejor configuración de medición se obtuvo usando un nanovoltmetro analógico con la Opción A, pues permitió alcanzar el mejor resultado, el cual se definió como el resultado final de la comparación entre el BIPM y el CENAM:

$$\begin{aligned} (V_{CENAM} - V_{BIPM})/V_{BIPM} &= -6.1 \times 10^{-11} \\ \text{con } u_A/V_{BIPM} &= 4.5 \times 10^{-11} \text{ y } u_C/V_{BIPM} = 6.7 \times 10^{-11} \end{aligned}$$

La comparación se llevó a cabo en las nuevas instalaciones de laboratorios especiales del CENAM, donde las condiciones para desarrollar metrología de alta exactitud son excelentes. Desde el principio de la comparación se observó una alta estabilidad en los escalones de tensión generados por ambos JVS. El bajo nivel de interferencia electromagnética contribuyó a la alta estabilidad del sistema de medición (cuando las dos fuentes JVS de baja impedancia se conectaron en serie-oposición) y a la baja dispersión de las mediciones. Las condiciones en las nuevas instalaciones (blindaje del laboratorio, control minucioso de temperatura y humedad, alimentación de CA de alta calidad, iluminación por LED) contribuyeron definitivamente a alcanzar el excelente resultado que se reporta.

## AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen a Jesús Medina Mejía por la elaboración del nuevo programa de automatización de mediciones del JVS del CENAM.

## EXENCIÓN DE RESPONSABILIDAD

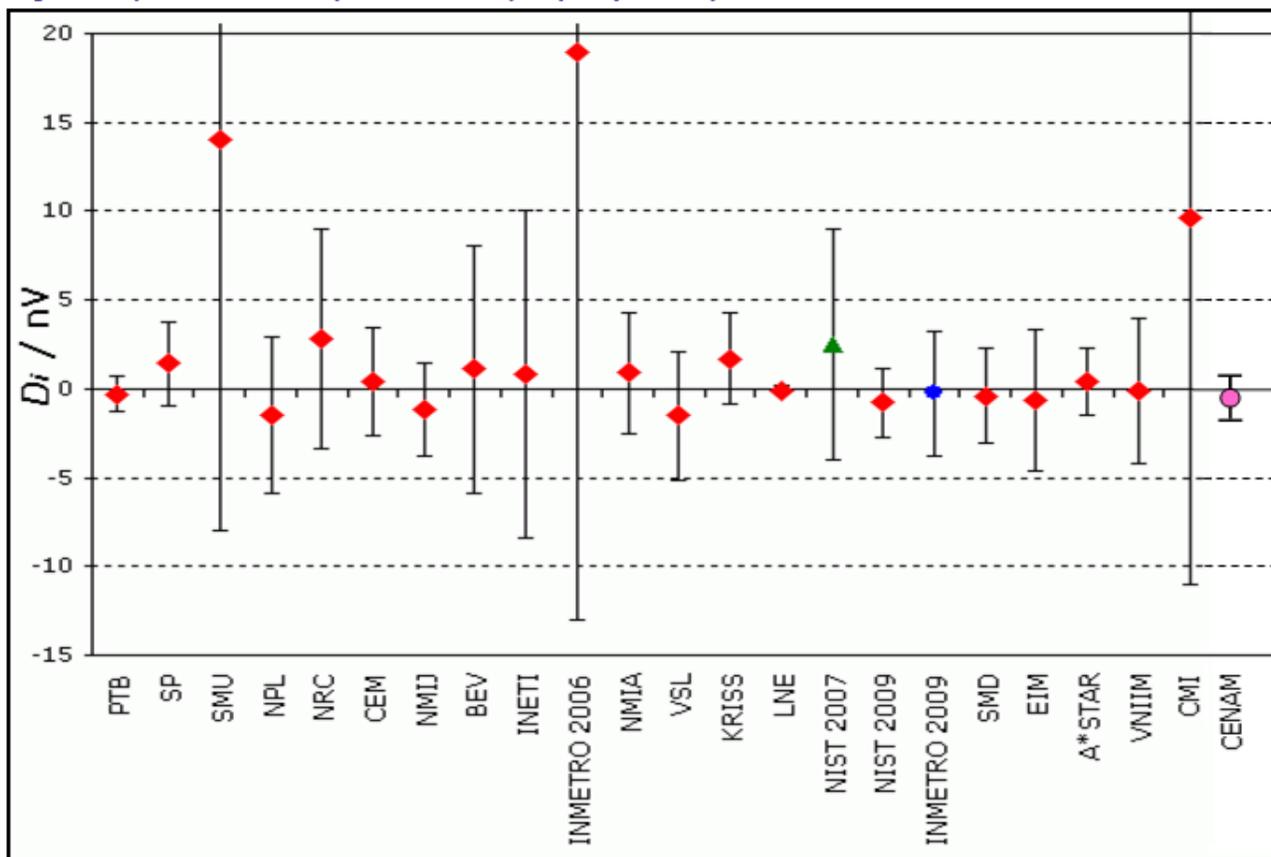
En este trabajo se enuncia la marca y modelo de equipo y *software* diverso por ser información relevante para el tipo de trabajo que se reporta, lo cual no implica ninguna recomendación ni objeción a dicho equipo o *software* por parte de los autores ni de las instituciones a las que pertenecen.

**BIPM.EM-K10.b, SIM.EM.BIPM-K10.b and SIM.EM.BIPM-K10.b.1**

MEASURAND : DC voltage, Josephson standards

NOMINAL VALUE : 10 V

Degrees of equivalence:  $D_i$ ; and expanded uncertainty  $U_i$  ( $k = 2$ ), both expressed in nV



Red diamonds: participants in BIPM.EM-K10.b (chronological order)

Green triangle: participant in SIM.EM.BIPM-K10.b

Blue circle: participant in SIM.EM.BIPM-K10.b.1

**Fig. 3** Resultado de las comparaciones clave de patrones Josephson que organiza el BIPM, a la que se agregó a la extrema derecha un punto que representa el resultado obtenido en el CENAM.

**REFERENCIAS**

[1] BIPM. <http://www.bipm.org/en/cipm-mra/signatories.html>, 2012.

[2] David Avilés, Dionisio Hernández, Enrique Navarrete, 15 años del patrón de tensión eléctrica continua en base al efecto Josephson en el CENAM, Memorias del Simposio de Metrología 2008, Querétaro, México.

[3] BIPM. [http://kcdb.bipm.org/KCDB\\_ApB\\_info.asp?cmp\\_idy=57&cmp\\_cod=BIPM.EM-K10.b&page=](http://kcdb.bipm.org/KCDB_ApB_info.asp?cmp_idy=57&cmp_cod=BIPM.EM-K10.b&page=), 2012.

[4] Solve S., Christian L., et al., Comparison of the Josephson voltage standards of the MSL and the BIPM (part of the ongoing BIPM key comparison BIPM.EM-K10.b) to be published in *Metrologia Tech. Suppl.*

[5] Enrique Navarrete, Dionisio Hernández, David Avilés, Estimación de la incertidumbre del patrón nacional de tensión eléctrica continua basado en el efecto Josephson del CENAM. Memorias del Simposio de Metrología 2006, Querétaro, México.

# DESARROLLO DE UN PATRÓN DE EFECTO JOSEPHSON PROGRAMABLE EN EL CENAM PARA APLICACIONES EN TENSIÓN ELÉCTRICA CONTINUA Y ALTERNA; ESTADO DE AVANCE DEL PROYECTO

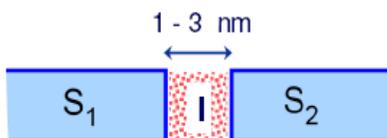
Carlos David Avilés Castro, Jesús Medina Mejía, Enrique Navarrete García, Dionisio Hernández Villaseñor  
Centro Nacional de Metrología  
caviles@cenam.mx

**Resumen:** En este artículo se presenta el estado de avance del proyecto de desarrollo de un patrón de efecto Josephson programable. El patrón funcionará en base a un chip de 10 V hecho en el NIST, el cual opera a una frecuencia de microondas de alrededor de 20 GHz. La fuente de polarización que se desarrolla en el CENAM es un elemento importante del sistema ya que de ella dependen la frecuencia máxima de operación, algunos errores sistemáticos relevantes y las posibles aplicaciones.

## 1. INTRODUCCIÓN

### 1.1. Efecto Josephson

Una unión Josephson se forma con dos superconductores separados por un aislante muy delgado.



*Fig. 1 Unión Josephson.*

Cuando una unión Josephson se radia con microondas, se genera un nivel de tensión eléctrica continua cuyo valor es  $V_n$ .

$$V_n = n \frac{h}{2e} f = n K_J^{-1} f \quad (1)$$

Donde:

- $n$  número natural, que representa un nivel cuántico
- $h$  constante de Planck
- $e$  carga del electrón
- $f$  frecuencia de las microondas
- $K_J$  constante Josephson

Cuando una unión Josephson se radia con una onda electromagnética, con una frecuencia de aproximadamente 75 GHz, genera niveles de tensión de alrededor de 155  $\mu$ V. Para generar niveles útiles del orden de 10 V se requiere conectar alrededor de 20 000 uniones Josephson en serie,

esto se materializa en los chips de efecto Josephson.

### 1.2 El patrón nacional de tensión eléctrica continua en base al efecto Josephson

El patrón nacional de tensión eléctrica continua de México está basado en un sistema de efecto Josephson convencional [1], fue adquirido en el año 1994. El patrón se ha utilizado por 18 años para aplicaciones en tensión eléctrica continua como: calibración de referencias electrónicas basadas en diodos Zener; calibraciones indirectas de pilas patrón; medición de la linealidad de voltímetros y nanovoltímetros; calibraciones de voltímetros y nanovoltímetros a niveles de mV y validación de métodos de escalamiento en tensión eléctrica continua [2]. Para operar el sistema se requiere de un metrólogo experimentado.

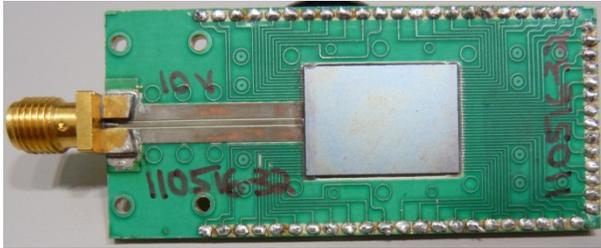
### 1.3. El patrón de efecto Josephson programable

La segunda generación de patrones de efecto Josephson a nivel de 10 V, salió al mercado este año, se trata del patrón de efecto Josephson programable que tiene las ventajas de ser inmune al ruido electromagnético, ser rápidamente ajustable y operarse de manera totalmente automática.

Las ventajas anteriores se traducen en la reducción de la incertidumbre en las mediciones de tensión eléctrica continua, en su facilidad de operación y en nuevas aplicaciones en tensión eléctrica alterna de baja frecuencia ( $f < 1$  kHz) como son: la generación de ondas senoidales de valor RMS calculable, la calibración de voltímetros de muestreo y la

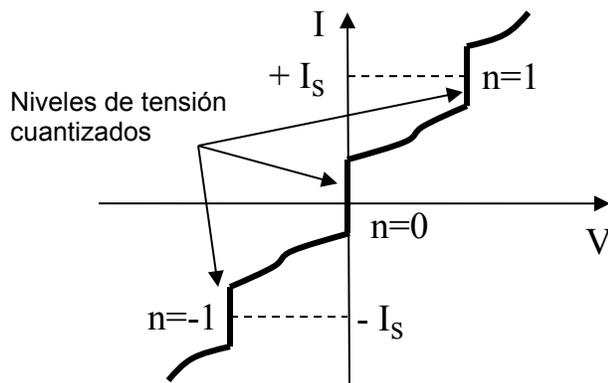
calibración de termoconvertidores CA-CC entre otras [3].

El Chip Josephson programable recién adquirido por el CENAM tiene 265 116 uniones Josephson, agrupadas en 24 arreglos ternarios. El arreglo con menor número de uniones es 6, por lo que a una frecuencia de 20 GHz el chip nos da una resolución en tensión de 0.2 mV y un alcance de - 10 V a + 10 V.



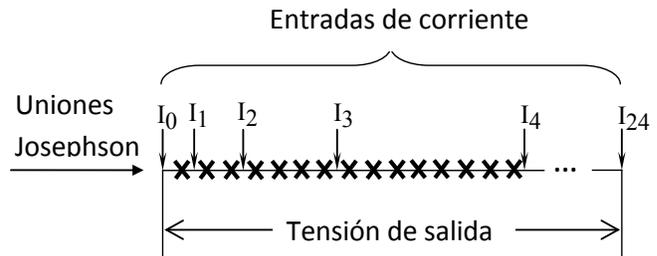
**Fig. 2** Fotografía de un chip de efecto Josephson programable.

En el chip de efecto Josephson programable se utilizan uniones Josephson de baja capacitancia, en las que para obtener un nivel cuántico es necesario polarizar las uniones con una corriente  $-I_s$ , cero o  $+I_s$  que corresponde a los niveles cuánticos  $-1, 0, +1$  como muestra la figura 3.



**Fig. 3** Gráfica Tensión-Corriente de una Unión Josephson de alta capacitancia.

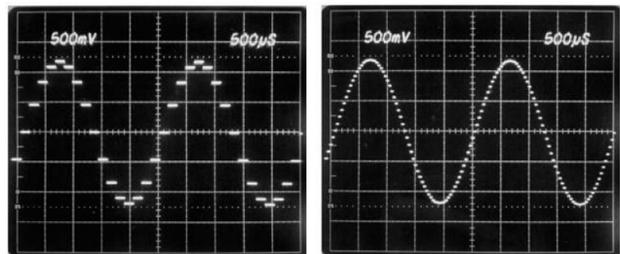
Ya que el chip contiene 24 arreglos ternarios (6,18,54, 162,...) de uniones Josephson conectadas en serie, la fuente de polarización debe tener 24 fuentes de corriente programables que funcionen de manera sincronizada, para alimentar cada nodo del chip y generar las formas de onda deseadas.



**Fig. 4** Diagrama de un chip de efecto Josephson programable que muestra los arreglos de uniones Josephson y las fuentes de corriente programables provenientes de la fuente de polarización.

El patrón de efecto Josephson programable puede generar niveles de tensión constante, o puede ser programado para generar señales de cualquier forma de onda. Manejando de manera sincronizada las fuentes de corriente programables, es posible generar una aproximación escalonada de una onda senoidal, como se muestra en la figura 5, esta forma de onda de tensión tiene un valor RMS calculable y puede ser utilizada como patrón de tensión eléctrica alterna.

El nivel de potencia electromagnética radiado, el valor de las corrientes de polarización, el nivel de sobretiro durante los cambios de nivel, son algunas fuentes de incertidumbre a considerar en el cálculo del valor RMS de la señal generada. Sin embargo, la principal fuente de incertidumbre es la indefinición del valor de la tensión entre las transiciones de escalón. Para tiempos de transición del orden de  $1\mu S$ , la incertidumbre por esta causa, para señales de 100 Hz es del orden de  $1\mu V/V$ . Esta incertidumbre se incrementa con la frecuencia, lo que limita las aplicaciones del patrón a señales de referencia para frecuencias menores a 1 kHz. Con este patrón también es posible generar formas de onda arbitrarias, las aplicaciones de este modo de operación se están apenas desarrollando.

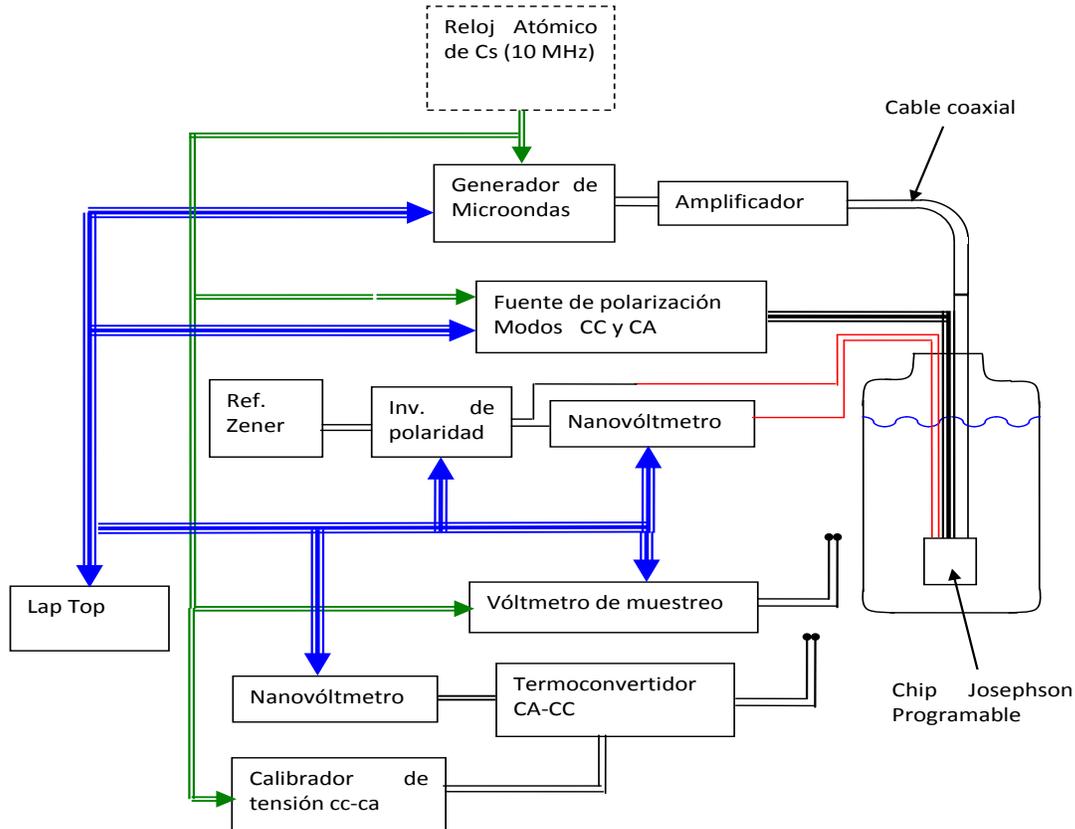


**Fig. 5** Aproximación escalonada de tensiones senoidales generadas con un patrón de efecto Josephson programable.

**2. DESCRIPCIÓN DEL PROYECTO**

La idea de este proyecto es adquirir el chip de efecto Josephson programable hecho con tecnología de circuitos integrados superconductores que no está disponible en nuestro país y desarrollar e integrar el resto de la instrumentación del patrón.

inversión relativamente baja, conocer a fondo el sistema para poder hacer cambios. Con esto se tendrá mayor control sobre el mismo para el desarrollo de nuevas aplicaciones.



**Fig. 6** Diagrama a bloques del patrón de efecto Josephson programable

Un diagrama a bloques del patrón de efecto Josephson programable se muestra en la figura 6. El chip estará contenido en un Dewar con helio líquido ( $T \approx 4K$ ) para producir el efecto superconductor, que es la base del efecto Josephson. El chip se radiará con un generador de microondas (18 GHz - 20 GHz). Un amplificador de microondas permitirá tener el nivel de potencia que requiere el chip para operar correctamente. El amplificador se conectará al chip por medio de un cable coaxial. Para polarizar el chip en el nivel cuántico deseado, se conecta una fuente de polarización que alimenta con fuentes de corriente

programables cada uno de los 24 nodos del chip. La tensión de salida puede ser usada en diversas aplicaciones.

Para la calibración de referencias Zener se requiere además de la referencia a calibrar, un interruptor de cambio de polaridad y un nanovóltmetro. Para la calibración de voltímetros de muestreo, solo se requiere el voltmetro a calibrar. Para la calibración de termoconvertidores multiuniones, se requiere del termoconvertidor a calibrar, un nanovóltmetro y un calibrador, que genere señales de tensión eléctrica continua y alterna.

El desarrollo del patrón permitirá, además de contar con un patrón de segunda generación con una

**2.1. La fuente de polarización**

La fuente de polarización integra 24 fuentes de corriente programable sincronizadas que son controladas por una computadora personal (PC), se requiere una fuente de corriente por cada nodo del chip de efecto Josephson programable.

Deben generar cualquier forma de onda, senoidal, cuadrada, triangular, etc., de 2, 4, 6, 8, 16, 32, 64, 128, 256, 512, 1024 y 2048 escalones.

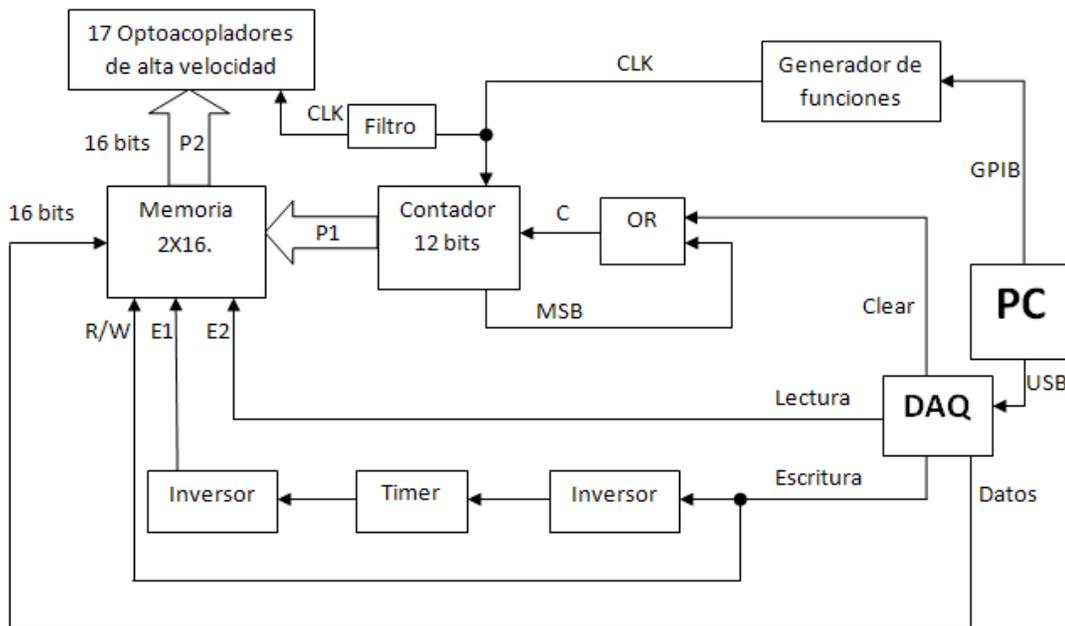
Deben funcionar a frecuencias que van desde mHz hasta 10 kHz con una frecuencia de reloj de hasta 10 MHz.

**2.1.1. Fuente de corriente programable**

Las fuentes de corriente programables deben cumplir con las siguientes especificaciones principales:  
Deben generar niveles de corrientes positivos y negativos de hasta  $\pm 30$  mA.

Los tiempos de conmutación deben ser de 100 ns o menores.

Deben tener una resolución de  $\pm 0.01$  mA y generar una tensión máxima de salida de 10 V.



**Fig. 7** Diagrama a bloques del circuito digital

**2.1.1.1. Parte digital**

La parte digital consiste en una computadora personal (PC) que hace los cálculos, maneja la fuente de polarización y controla los instrumentos periféricos. El generador de funciones, sirve para generar la señal de reloj y su frecuencia es controlada por computadora.

El contador de 12 bits en anillo va desde 0 hasta 2048. Sirve para cambiar las localidades de la memoria y así almacenar o leer los valores contenidos en ella, lo que permite generar señales periódicas de cualquier forma de onda.

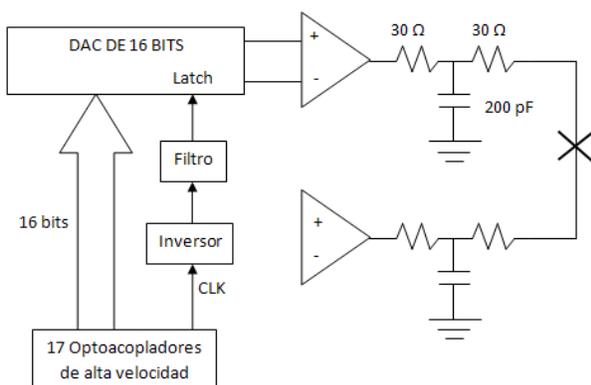
La compuerta "or" sirve para limpiar el contador de 12 bits, desde el mismo contador o con una señal externa desde la PC.

Una tarjeta de adquisición de datos (DAQ) funciona como elemento de comunicación entre la PC y la fuente de polarización, sus funciones son: escribir y leer o limpiar las memorias de las fuentes de corriente, con los códigos que corresponden a cualquier valor de corriente que se quiera programar.

Se tiene un arreglo de inversor- timer -inversor, que sirve para realizar la secuencia de almacenamiento cuando la PC lo requiera.

Optoacopladores de alta velocidad se usan para aislar la parte digital de la parte analógica.

### 2.1.1.2 Parte analógica



**Fig. 8** Diagrama de la parte analógica

En la salida de los optoacopladores se encuentran los datos leídos de la memoria que contienen los códigos de la corriente a generar. Se usa un arreglo Inversor – Filtro en la señal de reloj para sincronizar la memoria con el DAC y filtrar ruido proveniente del reloj.

Se usa un convertidor Digital-Analógico de 16 bits con “Latch” interna, el cual de acuerdo a la combinación binaria en sus entradas genera una señal proporcional de corriente a su salida. Como la salida de corriente de la DAC es muy baja, se colocó un amplificador operacional de alta velocidad para convertir la corriente en tensión y ayudar como buffer de corriente. Para convertir la tensión del amplificador operacional nuevamente en corriente, se usa un arreglo resistor-capacitor-resistor (RCR) que sirve como filtro y convertidor de tensión-corriente.

Todos los elementos utilizados tanto en la parte digital como en la parte analógica son de montaje superficial, esto ayuda a disminuir el ruido y se optimiza el espacio dentro del diseño de la tarjeta.

## 2.2 El Software

El software que se desarrolla tendrá un modo de diagnóstico que permitirá determinar las corrientes óptimas de polarización de cada sub-arreglo de uniones. Se tendrá un modo para aplicaciones en tensión eléctrica continua, pensado para la calibración de referencias electrónicas en base a diodo Zener y otro modo para aplicaciones en tensión eléctrica alterna que permitirá generar señales de tensión eléctrica alterna de referencia.

## 3. APLICACIONES

Las principales aplicaciones del patrón son: Generación y medición de tensión eléctrica continua; calibración de termoconvertidores y calibración de voltímetros de muestreo

### 3.1 Generación y medición de tensión eléctrica continua

El patrón generará niveles de tensión eléctrica continua de alta exactitud, que permitirán la calibración de referencias electrónicas en base a diodo Zener y otras aplicaciones. En la calibración de referencias Zener, se requiere hacer una medición previa de la tensión generada por el Zener, la cual puede ser hecha con un voltmetro de 8 ½ dígitos. Una vez conocida aproximadamente la tensión del Zener a medir, se configura la fuente de polarización en función de la frecuencia de microondas seleccionada y la tensión que se desea generar, la cual será muy próxima a la tensión a medir.

Un detector de nulos mide la diferencia entre la tensión del Zener y la del patrón Josephson programable. Se utiliza la técnica de inversión de polaridad, por lo que se debe manejar de manera automática un interruptor de inversión de polaridad y se debe ajustar el patrón en polaridad positiva y negativa, esto para cancelar las fems térmicas y el offset del circuito de medición.

### 3.2 Calibración de termoconvertidores.

Actualmente las mediciones de tensión eléctrica alterna se derivan de las de tensión eléctrica continua usando termoconvertidores multiuniones. La calibración de termoconvertidores multiuniones con patrones de efecto Josephson programable está en desarrollo en diversos laboratorios nacionales.

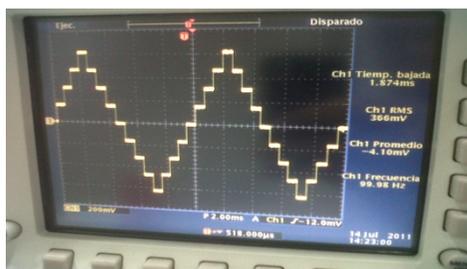
La idea es generar una aproximación escalonada de una señal senoidal de referencia de la cual se calcula su valor RMS, posteriormente se alimenta el termoconvertidor con una señal de tensión eléctrica continua cuyo valor es el mismo que el valor RMS de la señal de tensión eléctrica alterna. Midiendo la diferencia en la salida del termoconvertidor al aplicar la señal de tensión eléctrica alterna y continua es posible determinar la diferencia CA-CC del mismo. En esta aplicación algunos laboratorios utilizan un buffer muy bien caracterizado [4], en nuestro caso la fuente de polarización ha sido diseñada para poder dar corriente al termoconvertidor sin cambiar su estado de polarización.

### 3.3 Calibración de multímetros de muestreo

Para la calibración de multímetros de muestreo, se genera una aproximación escalonada de una señal senoidal, de manera que se conoce con alta exactitud el nivel de cada uno de los escalones generados. Se sincronizan las mediciones del multímetro de manera a evitar medir durante las transiciones de escalón, donde se encuentra la principal fuente de incertidumbre. De esta manera es posible calibrar multímetros de muestreo con alta exactitud. Al generar aproximaciones escalonadas de señales senoidales se generan componentes de frecuencia mucho mayores que la fundamental, es importante configurar el multímetro para filtrar estas componentes de alta frecuencia.

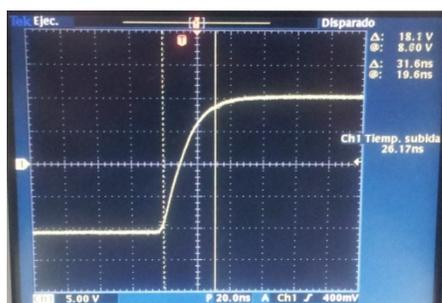
## 4. RESULTADOS

Hasta la fecha las fuentes de corriente programables están funcionando de manera satisfactoria cumpliendo las especificaciones de diseño.



**Fig. 9** Señal triangular generada por una de las fuentes de corriente programables con 16 escalones.

Se ha logrado tener tiempos de transición entre escalones del orden de 26 ns, como se muestra en la siguiente figura.



**Fig. 10** Medición del tiempo de transición entre escalones.

### 4.1 Trabajo por hacer

Se está diseñando una fuente de alimentación para la fuente de polarización, con límites máximos de corriente y con un circuito de detección de secuencias de corriente erróneas, para proteger al chip de efecto Josephson programable.

Se espera en los meses siguientes integrar toda la instrumentación para hacer las pruebas preliminares del patrón. El desarrollo de las aplicaciones descritas en el artículo y otras será el trabajo del grupo en los próximos años.

## 5. CONCLUSIONES

El patrón de efecto Josephson programable del CENAM está en desarrollo, está por concluirse la fuente de polarización. Este patrón permitirá hacer mediciones automáticas de referencias Zener. Este patrón permitirá hacer calibraciones de termoconvertidores multiuniones y voltímetros de muestreo, con lo que se dará trazabilidad a las mediciones de tensión eléctrica alterna. Debido a que la fuente de polarización se ha diseñado y construido en el CENAM, es factible hacer cambios a la misma que permitan el desarrollo de otras aplicaciones, como la generación de señales senoidales de referencia con un contenido de armónicas calculable entre otras.

## REFERENCIAS

- [1] C.A. Hamilton, "Josephson voltage standards", *Rev. Sci. Instrum.* vol. 71, pp. 3611-3623, Oct. 2000.
- [2] David Avilés Castro, Dionisio Hernández Villaseñor, Enrique Navarrete García, "15 años del patrón nacional de tensión eléctrica continua en base al efecto Josephson en el CENAM", Memorias del Simposio de Metrología 2008, Querétaro, México, Octubre 2008.
- [3] C. J. Burroughs, A. Rufenacht, P. D. Dresselhaus, S. P. Benz, and M. M. Elsbury, "A 10 Volt "Turnkey" Programmable Josephson Voltage Standard for DC and Stepwise-Approximated Waveforms", *NCSL International Measure*, vol. 4, pp. 70-75, Sept. 2009.
- [4] Oliver Séron, Sophie Djordjevic, Ilya Budovsky, et al., "Precision AC-DC Transfer Measurements with a Josephson Waveform Synthesizer and Buffer Amplifier", *IEEE Trans. on Instr. and Meas.*, vol 61, No. 1, January 2012.

## ASEGURAMIENTO DE LAS MEDICIONES EN LABORATORIOS DE PRUEBAS DE EMC Y TELECOMUNICACIONES

Israel Garcia-Ruiz

CENAM, División de Mediciones Electromagnéticas  
Carretera a Los Cués km 4.5, 76246 El Marqués, Qro., México  
Tel: (442) 2110500 Ext 3451, e-mail: igarcia@cenam.mx

**Resumen:** En este artículo se describen varios aspectos que es necesario considerar en los laboratorios de pruebas de EMC y telecomunicaciones con el fin de garantizar la confiabilidad de las mediciones. Estos aspectos son importantes debido a que la confiabilidad del resultado de las pruebas, el cual es la determinación de la conformidad o no conformidad de un servicio o producto respecto de las normas o regulaciones aplicables, depende en buena medida de la calidad de los resultados de las mediciones.

### 1. INTRODUCCIÓN

Las señales eléctricas con frecuencia en el alcance desde unos cuantos kHz hasta decenas o incluso centenas de GHz, juegan un papel primordial en la vida moderna. Esto, debido principalmente a su empleo para la transmisión de información en sistemas de radiocomunicación por medio de campos electromagnéticos de radiofrecuencia emitidos intencionalmente y también a que, por otra parte, los campos electromagnéticos son emitidos de manera no intencional por prácticamente cualquier componente, equipo o sistema que en su operación utilice energía eléctrica.

De acuerdo con [1], la Compatibilidad electromagnética es la capacidad de cualquier aparato, equipo o sistema para funcionar de forma satisfactoria en su entorno electromagnético sin provocar perturbaciones electromagnéticas sobre cualquier cosa de ese entorno. Anteriormente, los campos de aplicación y normalización de los sistemas de radiocomunicación y los de los sistemas eléctricos y electrónicos estaban un tanto separados; las normas de telecomunicaciones se encargaban de especificar las características de equipos y sistemas de radio con el fin de prevenir posibles efectos de interferencias entre ellos. Esto ha ido cambiando, en buena medida debido a la proliferación de una gran cantidad de aparatos que operan con energía eléctrica, los cuales emiten señales que representan una amenaza a la calidad de las comunicaciones y a la limpieza del espectro radioeléctrico, pero también debido a la convergencia tecnológica, ya que actualmente muchos equipos eléctricos y electrónicos incorporan sistemas de radiocomunicación.

La medición de las características de las señales eléctricas de radiofrecuencias, la caracterización de las propiedades de reflexión y transmisión de ondas electromagnéticas en componentes, equipos y sistemas (incluidos los medios de propagación), así como la interacción electromagnética entre estos elementos y la interacción entre los campos electromagnéticos con la materia (viva o inerte), ha dado lugar a varios campos de trabajo e investigación dentro de la metrología eléctrica y los aspectos que tienen que ver con la compatibilidad electromagnética de equipos y sistemas no son la excepción.

La confiabilidad de productos y servicios depende fuertemente del grado de robustez de las mediciones que se realicen a lo largo de las diferentes etapas, desde el diseño hasta la puesta en operación o colocación en el mercado de un servicio o producto. Estas mediciones deben estar sustentadas en un conjunto de elementos que incluyen los patrones e instrumentos de medida, trazabilidad correctamente establecida a los valores de los patrones que materializan las unidades del Sistema Internacional (SI), instalaciones adecuadas, buenas prácticas de medición y la aplicación correcta de métodos de medición y prueba, que incluye la competencia técnica del personal, entre los aspectos más importantes. La determinación de la conformidad o no de un producto o servicio con las especificaciones de la norma aplicable correspondiente, depende no solamente del valor medido sino también de su incertidumbre, por lo que es necesario que esta incertidumbre tenga un nivel que permita hacer una determinación sin ambigüedades y que el resultado de la medición sea reproducible en cualquier otro laboratorio de pruebas que busque corroborar la conformidad con la norma.

En este artículo, se describen cada uno de estos elementos que contribuyen al aseguramiento de las mediciones en laboratorios de pruebas de EMC y telecomunicaciones debido a la gran relevancia que actualmente tienen estas mediciones en México, no sólo por las normas y regulaciones técnicas de la que son objeto los productos colocados en el mercado nacional o internacional, sino por la participación de nuestro país en el Acuerdo de Reconocimiento Mutuo de Norteamérica para la evaluación de la conformidad de equipos de telecomunicaciones (ARM-T).

## 2. EVALUACIÓN DE LA CONFORMIDAD

### 2.1 Marco normativo.

En la actualidad existen en nuestro país 15 normas oficiales mexicanas (NOM), de observancia obligatoria, en materia de telecomunicaciones y radiodifusión [2]. De este conjunto, 7 de ellas forman parte del Acuerdo de Reconocimiento Mutuo para la evaluación de la conformidad de equipos de telecomunicaciones de Norteamérica (ARM-T) [3] suscrito a mediados del 2011, que implica que cumplidos los requerimientos establecidos en el Acuerdo, la autoridad de nuestro país se obliga a aceptar los informes de pruebas para estas NOM's emitidos por laboratorios de pruebas designados por la autoridad de los EEUU. Por su parte, existen un total de 23 regulaciones técnicas de telecomunicaciones, 22 del Código de Regulaciones Federales (CFR) de los EEUU mas la TIA-968-B, para los que la autoridad de los EEUU aceptaría informes de pruebas realizados por laboratorios designados por la autoridad mexicana.

En el ámbito de las normas voluntarias, existen 12 normas de telecomunicaciones y compatibilidad electromagnética desarrolladas por NYCE [4], en tanto que ANCE dispone en su catálogo de 26 normas sobre métodos de prueba orientadas fundamentalmente a la compatibilidad electromagnética de equipos y sistemas eléctricos, así como 10 normas sobre calidad de la energía eléctrica [5].

La aplicación de estas normas implica la existencia no sólo de organismos de normalización y certificación, sino también de otros actores que participan en el proceso de evaluación de la conformidad, entre los que se encuentran la autoridad reguladora, la entidad de acreditación, las unidades de verificación, los laboratorios de calibración, los laboratorios de pruebas, así como un laboratorio nacional que le de coherencia a las

mediciones que se realizan en el país y que garantice la equivalencia de las mediciones realizadas en diferentes países.

La evaluación de la conformidad es el proceso mediante el cual un producto, proceso, persona, servicio o sistema, es evaluado con respecto a una norma. Tanto los organismos de certificación, como las unidades de verificación, así como los laboratorios de calibración y de pruebas deben demostrar su competencia técnica y su confiabilidad ante un organismo de acreditación. Entre los aspectos que se evalúan para tal acreditación están a) la provisión de instalaciones adecuadas, b) manejo apropiado de la información, c) el uso de métodos confiables e incertidumbre adecuada, d) empleo de instrumentos calibrados y trazabilidad conocida, e) la existencia de una sistema de gestión de la calidad con planes de mejora continua y auditorías periódicas, f) personal calificado con la competencia técnica requerida. La norma aplicable depende de la actividad del organismo a acreditar, en el caso de los laboratorios de pruebas y los de calibración esta es el equivalente nacional de la norma ISO/IEC 17025 [6].

En este artículo se abordan los aspectos a), c) y d).

### 2.2. Instrumentos calibrados y trazabilidad.

De acuerdo con [6], la trazabilidad es *la propiedad del resultado de una medición o del valor de un patrón, tal que éstos puedan ser relacionados con referencias determinadas, generalmente patrones nacionales o internacionales, por medio de una cadena ininterrumpida de comparaciones teniendo todas ellas incertidumbres determinadas*. Generalmente, los laboratorios intentan cubrir este requerimiento enviando sus instrumentos a calibración a un laboratorio acreditado. El resultado de una calibración está compuesto básicamente por 2 elementos:

a) el error de medición o generación del instrumento (esto es, qué tan es cercano es el valor que mide o genera el instrumento con respecto al valor de referencia del patrón), o el valor de la magnitud física que reproduce el instrumento (por ejemplo, el Factor de antena de una antena)

b) la incertidumbre asociada al error de medición o generación del instrumento, o la incertidumbre con la que se determinó el valor de la magnitud física que reproduce el instrumento, expresada esta incertidumbre como un intervalo (el intervalo de valores razonablemente atribuibles al mensurando).

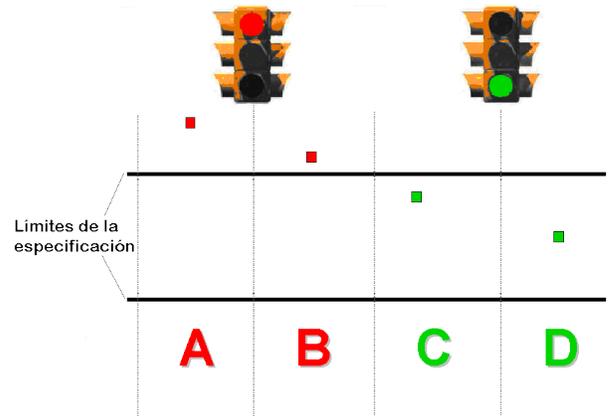
No obstante, debido a que la trazabilidad es un atributo del resultado de una medición y no del instrumento, enviar a calibrar instrumentos no garantiza del todo la trazabilidad de las mediciones. Para que esto sea así, es necesario además asegurar que:

- 1) El laboratorio de pruebas haga calibrar su instrumento en las magnitudes y valores que sean necesarios dentro de los alcances relevantes a su aplicación. Por ejemplo, en los puntos de frecuencia, potencia, tensión, etc., usados normalmente en las pruebas.
- 2) Usar, invariablemente, la información contenida en el informe de calibración del instrumento utilizado para llevar a cabo las operaciones de medición y generación. Esto es, asegurar que el resultado de la medición tenga aplicadas las correcciones que sean necesarias de acuerdo al error del instrumento obtenido en su calibración.
- 3) Calibrar el medidor o generador en un laboratorio cuyas mediciones sean trazables a patrones nacionales, que sea técnicamente competente de acuerdo a la política respectiva del organismo acreditador y cuya incertidumbre de calibración no sea mayor a la especificación de exactitud del instrumento a calibrar.

**2.3 Uso de métodos confiables e incertidumbre adecuada,**

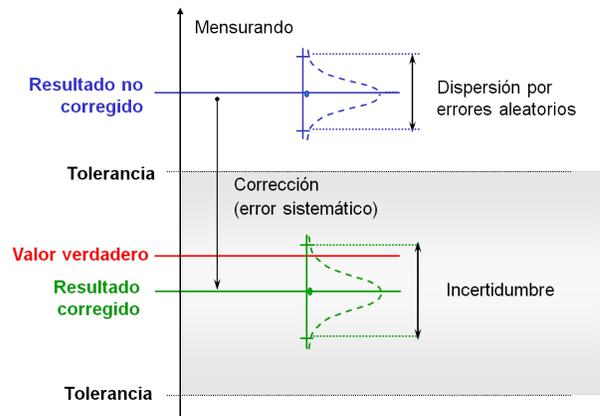
De acuerdo con el VIM [7] un método es una sucesión lógica de las operaciones, descritas de una forma genérica, utilizadas en la ejecución de las mediciones. Asimismo, la norma IEC/ISO 17025 indica que, por su origen, los métodos normalizados son aquellos que se encuentran documentados en las normas, textos, guías u otros documentos relevantes. En este sentido, el empleo de estos métodos representa la mejor opción para los laboratorios de prueba. Los métodos de prueba normalizados indican las condiciones físicas (ambientes, suministro eléctrico, ambiente electromagnético, etc.), así como el tipo y calidad de equipamiento, conexiones, y configuraciones con que deben realizarse las pruebas. Los métodos normalizados han sido estudiados y se consideran los adecuados para obtener resultados de medición con la incertidumbre suficiente que permita determinar conformidad con la norma. Las tolerancias o especificaciones de las normas son lo suficientemente amplias de tal forma que incluyen la incertidumbre de los instrumentos de medición, así como otras variables tales como la repetibilidad y la reproducibilidad de las mediciones. El no aplicar los

métodos como se indica en la norma puede dar lugar a resultados que conduzcan a determinaciones erróneas de conformidad, como se muestra en la figura 1. Es por ello que de existir discrepancias en los métodos, se exige que estos sean validados.



**Fig. 1.** Diferentes resultados de una misma característica evaluada puede dar lugar a determinaciones erróneas de conformidad.

Como se mencionó en el apartado anterior, la información del certificado de calibración debe aplicarse en el resultado de la medición corrigiendo, por ejemplo, el error de medición o generación de los instrumentos. El no hacerlo, puede significar la diferencia entre uno u otro de los valores A, B, C, D que se muestran en la figura 1 y, entonces, dar lugar a determinaciones erróneas de conformidad. En este mismo sentido, es necesario enfatizar que todos los elementos que intervienen en una configuración de medición deben ser analizados, y si son relevantes, sus características deben de considerarse dentro del modelo de medición.



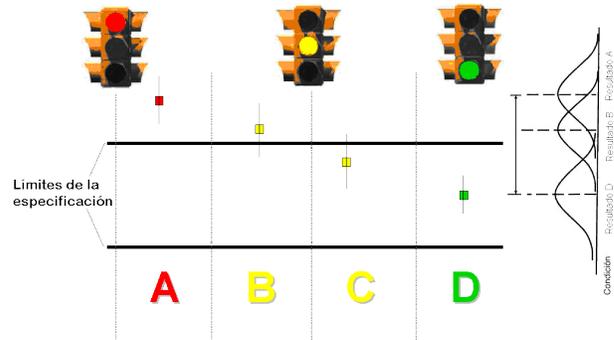
**Fig. 2.** Para establecer o mantener la trazabilidad del resultado de una medición, este debe tener aplicadas las correcciones necesarias.

La incertidumbre de medición describe un intervalo de valores que pueden ser razonablemente atribuibles al mensurando (la magnitud particular objeto de la medición), o dicho en otras palabras, ya que ninguna medición es perfecta, el resultado correcto estaría ubicado dentro de dicho intervalo. Debido al impacto de la incertidumbre en la determinación de la conformidad, las ediciones recientes de las normas exigen que se evalúe la incertidumbre de medición; el documento técnico por excelencia es el [7]; no obstante, para facilitar la aplicación de las normas, en ellas se incluye material informativo, complementado con ejemplos, sobre cómo estimar la incertidumbre de una medición.

En el ámbito de algunos laboratorios, es posible apreciar la confusión de los términos tolerancia, error e incertidumbre. A este respecto, es necesario clarificar que la tolerancia está asociada a una especificación, sea esta dada por una norma o por el fabricante de un producto. Una especificación es fija y tiene límites, el objetivo de la conformidad en un fabricante es fabricar un producto que cae dentro de esos límites, el objetivo de la evaluación de la conformidad de un laboratorio de pruebas es verificar que efectivamente esto es así. En tanto que, el error está generalmente asociado a la aplicación de un instrumento de medición o generación e indica la proximidad de ese valor con respecto a un valor de referencia dado por un patrón. El error de medición de un instrumento puede ser grande o pequeño dependiendo de la calidad, exactitud, o estado de desajuste del instrumento; no obstante, ese error se puede corregir como producto de la calibración del instrumento. Un instrumento calibrado no significa que está ajustado o dentro de especificaciones. Los fabricantes de instrumentos los ajustan para que estos estén dentro de las especificaciones publicadas y además los calibran para ofrecerle al usuario una evaluación cuantitativa del error del instrumento y de la calidad o exactitud de los mismos.

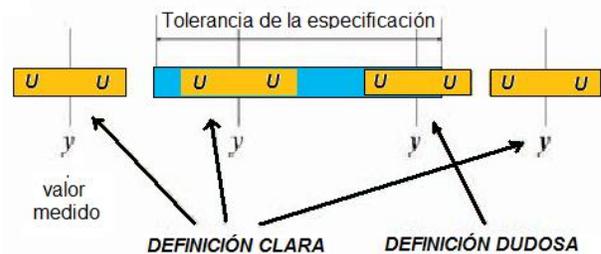
La incertidumbre está asociada al resultado de un proceso de medición e indica el grado de desconocimiento que se tiene sobre ese resultado de medición; puede ser grande o pequeña, dependiendo de los elementos que intervienen en dicho proceso. Los errores que no puedan o que por simplicidad no quieran ser corregidos, deben incorporarse como fuentes de incertidumbre; esto es permisible, por ejemplo, cuando la tolerancia de la especificación de la norma es muy holgada.

Generalmente, se recomienda que la relación entre la especificación y la incertidumbre de medición sea entre 3 y 10 veces. La gráfica de la Figura 1 muestra cuatro diferentes resultados de medición en los que, a una primera vista, A y B son no conformes y C y D sí lo son. No obstante, si ahora introducimos la incertidumbre de la medición, tenemos la situación de la Fig. 3, en la que hay un resultado claro sólo en los casos A y D, en tanto que en B y C puede o no haber conformidad.



**Fig. 3.** La incertidumbre de medición es determinante en el proceso de evaluación de la conformidad.

Esta misma situación se ilustra en la Fig. 4 en la que, al considerar la incertidumbre, 2 resultados están claramente fuera de la especificación, uno más está dentro de la especificación, pero un resultado podría estar fuera o dentro de la especificación.



**Fig. 4.** Para eliminar la ambigüedad es necesario contar con la menor incertidumbre posible y utilizar un criterio uniforme de conformidad.

Las figuras 3 y 4 nos muestran no sólo el rol que juega la incertidumbre, sino que el que esta sea grande o pequeña, dificulta o facilita determinar la conformidad. Incertidumbres razonablemente bajas, permiten determinaciones más sencillas. Para los casos en que hay duda sobre la conformidad debido a la inclusión de la incertidumbre de la medición, es necesario aplicar algún criterio uniforme.

Las normas CISPR utilizan un criterio basado en comparar la incertidumbre lograda por el laboratorio de pruebas contra una incertidumbre propuesta por CISPR para una medición típica. Si la incertidumbre del laboratorio es menor que la de CISPR, entonces simplemente son conformes todos los casos cuyo valor medido cae dentro, y son no conformes todos los que caen fuera de la especificación. Si la incertidumbre del laboratorio es mayor que la de CISPR, entonces el laboratorio debe primeramente incrementar (“penalizar”) el valor medido por una cantidad igual a la diferencia entre las dos incertidumbres. Hecho esto, todos los valores que caen dentro del límite de la especificación son conformes y los que caen fuera no lo son.

En el ejemplo ilustrado en la Fig. 2, si la incertidumbre del laboratorio es menor que la de CISPR, A y B serían claramente no conformes, C podría ser o no conforme dependiendo de la diferencia de incertidumbres y el caso D tiene alta probabilidad de ser conforme. Si la incertidumbre del laboratorio fuera mayor que la de CISPR, nuevamente A y B serían claramente no conformes, C tendría alta probabilidad de ser no conforme y en ese caso, aun D podría convertirse en no conformidad si el laboratorio tuviese una incertidumbre tan grande que el valor medido tuviera que ser desplazado hasta caer fuera de los límites de la especificación.

Esto también muestra la importancia de que los laboratorios refinen y mejoren sus procesos de medición de tal forma que logren incertidumbres pequeñas.

#### 2.4. Instalaciones adecuadas.

Finalmente, un aspecto más del aseguramiento de las mediciones se refiere a las instalaciones de prueba. Una vez que se cuenta con métodos normalizados, instrumentos calibrados que permitan resultados de medición que tengan trazabilidad establecida e incertidumbre de medición estimada, es necesario que las pruebas se realicen en las condiciones establecidas por la norma. 8 de las NOM's de telecomunicaciones y radiodifusión están enfocadas principalmente a describir las características de estos sistemas y la verificación de estas características en campo, por lo que no requieren de instalaciones especiales de laboratorio.

Las normas referentes a equipos de telefonía analógica y digital (-151 y -152) tampoco requieren de instalaciones con características

electromagnéticas especiales. Sin embargo, 5 de estas NOM's (de la -83 a la -121, exceptuando la -111 y la -112) describen un conjunto de pruebas que podrían clasificarse en 2 tipos: emisiones guiadas y emisiones radiadas. Las emisiones “guiadas” no representan un fenómeno de EMC propiamente dicho, sin embargo, la norma -121 especifica un tipo de prueba a equipo de telecomunicaciones a las que llama “conducidas”. Para evitar confusión con la medición de emisiones conducidas típicas del campo de la EMC, en este artículo se les refiere como emisiones guiadas.

Las emisiones guiadas se miden en puertos de pruebas coaxiales tales como las terminales de algunos equipos de radiocomunicación, salida de etapas de amplificación, así como en los puertos de antena. A pesar de que se tienen campos electromagnéticos de alta frecuencia, estos campos están confinados por las líneas de transmisión y por los conectores coaxiales de los instrumentos y equipos, por lo que si estos tienen la calidad suficiente y se asegura una buena conexión, en principio no existen campos electromagnéticos radiados que exijan una instalación adicional especial. Sólo deben garantizarse un buen sistema de tierras, suministro eléctrico de buena calidad y las condiciones ambientales indicadas por la norma.

Para la medición de emisiones radiadas de equipos de telecomunicaciones las normas especifican sitios de prueba que cumplan los requerimientos de Atenuación de Sitio Normalizada de CISPR 16-1-4 [9] o ANSI C63.4 [10], por lo que este caso se aborda en el siguiente párrafo.

Las normas de EMC básicas, genéricas, de familia de producto y de producto, describen fenómenos que pueden clasificarse en 6 tipos: fenómenos conducidos de baja frecuencia, fenómenos radiados de baja frecuencia, fenómenos conducidos de alta frecuencia, fenómenos radiados de alta frecuencia, fenómenos de descargas electrostáticas, y pulso electromagnético nuclear de alta intensidad el cual por ser muy especial está fuera de los alcances de este artículo.

En los fenómenos de descargas electrostáticas las normas requieren probar la inmunidad de equipos de mesa y de piso ante descargas por contacto y descargas a través del aire. No se especifican instalaciones especiales salvo el empleo de una mesa no conductora colocada sobre una placa metálica que sirve como plano de tierra de referencia para las pruebas del equipo de mesa. El

equipo de piso se coloca sobre un soporte aislante ubicado también sobre un plano de tierra de referencia [11].

Los fenómenos conducidos de baja frecuencia se refieren básicamente a fenómenos de variaciones de tensión, de frecuencia, presencia de armónicos, etc., que afectan la calidad de la energía y a los sistemas de potencia. En este caso tampoco se requieren instalaciones con características electromagnéticas especiales, sino sólo aquellas que permitan la operación con tensiones altas, manteniendo un buen sistema de tierras, suministro eléctrico de muy buena calidad y las condiciones ambientales indicadas por la norma.

Los fenómenos conducidos de alta frecuencia (en este caso con frecuencia menor a 30 MHz) se deben a perturbaciones en forma de tensiones o corrientes directamente conducidas hacia y desde los puertos de entrada y salida de los equipos, incluyendo los de suministro eléctrico, puertos de control y de comunicaciones, etc. Además de la instrumentación formada por redes de filtrado, de acoplamiento y desacoplamiento, de estabilización de impedancia, etc. se recomienda el uso de recintos blindados para reducir la presencia de campos eléctricos y magnéticos hacia y desde el exterior de la zona de pruebas.

Los fenómenos de emisiones radiadas de baja frecuencia (frecuencia menor a 30 MHz) se refieren a perturbaciones en forma de campo eléctrico (capacitivo) y de campo magnético (inductivo) que se propagan a través del aire cuando la distancia de propagación es corta y aun se encuentra dentro de la región de campo cercano en la que no ocurre propiamente la radiación en forma eficiente (como en una antena). Estos campos eléctrico y magnético producen tensiones y corrientes perturbadoras. Al igual que en las emisiones conducidas de alta frecuencia, además del equipo recomendado, condiciones ambientales y de calidad de suministro eléctrico según la norma, es recomendable el empleo de recintos blindados. Un recinto blindado actúa proveyendo una trayectoria conductora de baja resistencia que lleva a las corrientes inducidas a tierra evitando que del otro lado de la pared conductora se vuelvan a generar líneas de campo eléctrico. La especificación básica que debe cumplir un recinto blindado es la efectividad del blindaje tanto para campos magnéticos como campos eléctricos, como ejemplo se muestra la Tabla I.

**Tabla 1** Valores de efectividad de un buen blindaje

Parámetro	Efectividad
Campo magnético (baja frecuencia)	20 dB a 1 kHz, 56 dB a 10 kHz, 100 dB a 200 kHz
Campo eléctrico (baja frecuencia)	100 dB de 200 kHz a 30 MHz
Campo electromagnético (alta frecuencia, ondas planas)	100 dB de 30 MHz a 30 GHz

Los fenómenos radiados de alta frecuencia representan uno de los desafíos más importantes para un laboratorio tanto de pruebas de equipo de telecomunicaciones como de equipo eléctrico y electrónico en el que se verifica el cumplimiento con normas de EMC. Esto se debe a que, en ambos casos, las normas exigen el uso de instalaciones especiales que cumplan con características electromagnéticas definidas en las normas. Para el caso de emisiones radiadas estas instalaciones pueden ser sitios de área abierta (OATS por su acrónimo en inglés), así como recintos blindados semianecoicos y muy recientemente se ha discutido el uso de recintos completamente anecoicos (FAR, *Full anechoic room*). Las pruebas de EMC para fenómenos radiados se realizan a frecuencias por arriba de 30 MHz. En un sitio abierto se crean condiciones de propagación en las que se combina un fenómeno controlado de reflexión especular sobre un plano de tierra altamente conductor, así como propagación directa de campo cercano y de ondas planas entre dos puntos del espacio sobre el sitio (cuasi-espacio libre de reflexiones (NFSF, *Near Free Space Field*). Un recinto semianecoico emula un sitio de pruebas abierto por medio de materiales absorbentes de campo electromagnético colocados en las paredes laterales y en el techo, por lo que algunas de las especificaciones de este recinto son, además de la efectividad del blindaje electromagnético de las paredes exteriores, el volumen dentro del recinto donde se recrean las condiciones de cuasi-espacio libre de reflexiones (llamado también "zona quieta"). En cualquiera de estos 2 casos (sitio abierto o cerrado), para que estos sitios puedan utilizarse en pruebas de emisiones conforme a las normas, estos deben cumplir con la Atenuación Normalizada de Sitio (NSA por su acrónimo en inglés) indicada en las normas. La acreditación de un laboratorio de pruebas con esta capacidad debe verificar el cumplimiento de este requisito. Un sitio que cumple la NSA de la norma se conoce como un COMTS (Compliance Test Site, Sitio de pruebas de

conformidad). Las normas especifican la NSA para frecuencias de hasta 1 GHz. Debido a que en la actualidad, se requieren que los laboratorios realicen pruebas a frecuencias aun más altas, es posible demostrar la calidad del recinto de pruebas mediante una característica eléctrica que se conoce como VSWR del sitio.

Par el caso de pruebas de inmunidad radiada, estas no pueden realizarse en un sitio abierto ya que se generan campos electromagnéticos intensos que pueden contaminar el ambiente circundante por lo que estas deben realizarse dentro de un recinto semianecoico. En este caso, la norma exige que en la zona de pruebas dentro del recinto semianecoico se determine cuantitativamente la uniformidad del campo eléctrico y se cumplan los valores indicados por las normas.

### 3. DISCUSIÓN Y CONCLUSIÓN FINAL

En este artículo de divulgación se han presentado y discutido algunos elementos que son de gran relevancia para los laboratorios de pruebas de compatibilidad electromagnética (EMC) y de equipos de telecomunicaciones. Sin bien es cierto que es responsabilidad de los laboratorios cuidar el cumplimiento de varios de estos aspectos, lo que en principio hacen para ser acreditables, también es responsabilidad de la entidad de acreditación y sus evaluadores técnicos vigilar que esto se haga satisfactoriamente. Esto es relevante sobre todo si se considera que los resultados de la evaluación de la conformidad de un producto trascienden más allá de las fronteras de nuestro país, ya sea por la necesidad de los fabricantes ubicados en nuestro país de acceder a mercados internacionales altamente regulados, lo cual les da ventajas competitivas, sino también como parte de la participación de nuestro país en acuerdos intergubernamentales con otros países como lo es el de reconocimiento mutuo para la evaluación de la conformidad de equipos de telecomunicaciones de Norteamérica.

### REFERENCIAS

- [1] IEC/TR61000-1-1 Electromagnetic compatibility (EMC) - Part 1: General - Section 1: Application and interpretation of fundamental definitions and terms.
- [2] COFETEL, Normas oficiales mexicanas vigentes en materia de telecomunicaciones y radiodifusión, [http://www.cft.gob.mx/en/Cofetel\\_2008/Cofe\\_normas\\_oficiales\\_mexicanas\\_vigentes\\_en\\_materia](http://www.cft.gob.mx/en/Cofetel_2008/Cofe_normas_oficiales_mexicanas_vigentes_en_materia)
- [3] “Acuerdo de reconocimiento mutuo entre el gobierno de los Estados Unidos Mexicanos y el gobierno de los Estados Unidos de América para la evaluación de la conformidad de equipos de telecomunicaciones”. Publicado en el DOF el 28 de julio de 2011.
- [4] NYCE, Catálogo de publicaciones, en la liga <http://www.nyce.org.mx/publicaciones/normasNyce.pdf>.
- [5] ANCE, Catálogo de productos, en la liga <http://www.ance.org.mx/imagenes/imgNormanet/PRODUCTOS.pdf>, Pág. 14-16.
- [6] NMX-EC-17025-IMNC-2006 “Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y de calibración”.
- [7] NMX-Z-055:1996 IMNC Metrología – Vocabulario de términos fundamentales y generales; equivalente al documento *International Vocabulary of Basic and General Terms in Metrology*, BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP, OIML, 1993..
- [8] NMX-CH-140-IMNC-2002 Guía para la expresión de incertidumbre en las mediciones.
- [9] CISPR-16-1-4 “Specification for radio disturbance and immunity measuring apparatus and methods - Part 1-4: Radio disturbance and immunity measuring apparatus - Antennas and test sites for radiated disturbance measurements.
- [10] ANSI C63.4 American National Standard for Methods of Measurement of Radio-Noise Emissions from Low-Voltage Electrical and Electronic Equipment in the Range of 9 kHz to 40 GHz.
- [11] IEC 61000-4-2 Electromagnetic Compatibility, Testing and measurement techniques – Electrostatic discharge immunity tests.

# SOPORTE TÉCNICO PARA UNA COMPARACIÓN INTERNACIONAL DE PATRONES DE AUTOINDUCTANCIA

José A. Moreno Hernández, Felipe Hernández Márquez  
División de Mediciones Electromagnéticas, Centro Nacional de Metrología,  
Carr. a Los Cués km 4.5, El Marqués, Querétaro, México  
Teléfono: (442) 211-05-00 al 04, jmoreno@cenam.mx, ffernand@cenam.mx

**Resumen:** Desde 1995 el Centro Nacional de Metrología (CENAM) ha mantenido patrones de autoinductancia que forman el actual Patrón Nacional. Con el sistema de medición que lo soporta, conocimientos y experiencia adquirida en su mantenimiento, el CENAM ha formado una base técnica sólida para fungir como laboratorio piloto de una comparación internacional de patrones de autoinductancia dentro del Sistema Interamericano de Metrología (SIM). En este artículo se presentan las características técnicas del sistema de medición y de patrones disponibles en el CENAM para soportar esta importante actividad metrológica internacional.

## 1. INTRODUCCIÓN

Los Institutos Nacionales de Metrología (NMI) firmantes del Acuerdo de Reconocimiento Mutuo (MRA) del Comité Internacional de Pesas y Medidas (CIPM), están sujetos a los procesos especificados en tal acuerdo para lograr los objetivos del mismo. Dos de los tres procesos establecidos en el MRA están relacionados con la realización de comparaciones internacionales de medición que permiten el reconocimiento del grado de equivalencia existente entre los NMI firmantes del MRA [1].

Los distintos Comités Consultivos del CIPM realizan las llamadas Comparaciones Clave, en las cuales participan los NMI con mayor capacidad técnica del área metrológica correspondiente. Los resultados de estas comparaciones internacionales permiten reconocer el grado de equivalencia existente entre sus participantes y definen un valor de referencia para las llamadas Comparaciones Suplementarias, que son realizadas por las distintas Organizaciones Regionales de Metrología (RMO) del mundo.

En Junio de 2001 se publicaron los resultados de la Comparación Clave CCEM-K3 de Patrones de Autoinductancia de 10 mH a 1 kHz, cuyo laboratorio piloto fue el Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB) de la República Federal Alemana. Posterior a esta comparación clave se han registrado dos comparaciones suplementarias en el mundo, y solo la realizada por EUROMET dispone de resultados aprobados para reconocer el grado de equivalencia de sus participantes [3, 4].

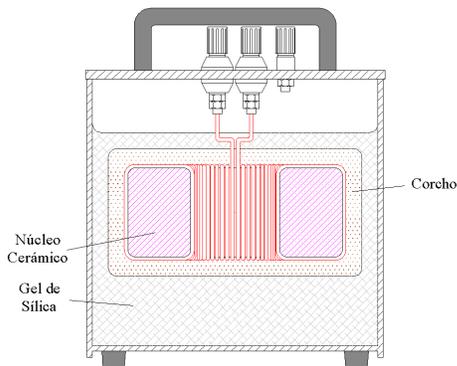
El SIM es el RMO en el que participa la gran mayoría de NMI del continente americano. Desde hace varios años, distintos NMI del SIM se han preocupado por propiciar la realización de una comparación internacional de patrones de autoinductancia. Debido a la naturaleza de esta magnitud y a las dificultades técnicas que representa una actividad de este tipo en el SIM, principalmente las originadas por el transporte de patrones a todo lo largo del continente, no se ha logrado concretar con éxito una comparación de este tipo.

Actualmente, el CENAM cuenta con patrones y un sistema de medición de autoinductancia que puede brindar el soporte técnico necesario para la realización de una comparación internacional en el SIM, contando además con experiencia en el manejo de patrones viajeros que puede contribuir a la realización exitosa de esta comparación.

## 2. SISTEMA DE MEDICIÓN, PATRONES Y TRAZABILIDAD

El CENAM ha mantenido la unidad de autoinductancia desde el año de 1995, conformando el Patrón Nacional de Autoinductancia (PNA). Este se compone de un grupo de cuatro inductores patrón y su valor lo define el inductor más estable del grupo, el cual es conocido a una corriente de 3.2 mA a 1 kHz. Los inductores tienen un núcleo cerámico 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. Cada inductor cuenta con un soporte

compuesto por gel de sílica y corcho, vaciado en un chasis cúbico de aluminio que en conjunto previene esfuerzos mecánicos. Adicionalmente, el chasis de cada inductor está sellado para evitar cambios en su valor debidos al ingreso de humedad. La constitución física de estos inductores se ilustra esquemáticamente en la figura 1.



**Fig. 1.** Constitución física de un inductor patrón del PNA.

Los inductores del PNA actualmente son calibrados y medidos periódicamente empleando un puente Maxwell-Wien (PMW), construido en el CENAM en 2005. A través de este puente las mediciones de autoinductancia tienen trazabilidad al Patrón Nacional de Capacitancia, que es calibrado en el Bureau International des Poids et Mesures (BIPM), y al Patrón Nacional de Resistencia Eléctrica, cuyo valor se determina en términos del efecto Hall Cuántico reproducido en el CENAM.

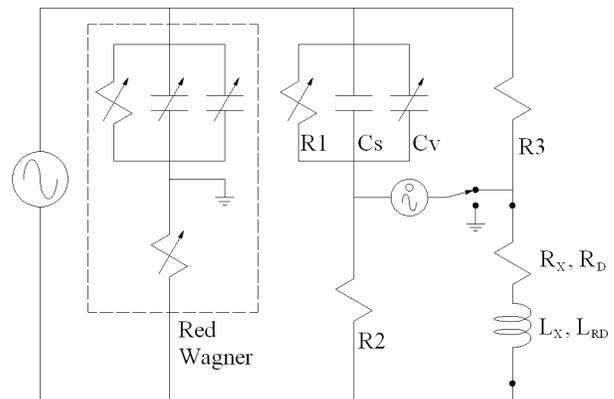
El PMW no solo ha permitido la calibración de los inductores del PNA con trazabilidad a Patrones Nacionales mantenidos en el CENAM. Mediante el sistema de mantenimiento de este patrón, realizado con el apoyo del PMW de manera mensual y permanente, se ha logrado la obtención de información muy valiosa acerca del comportamiento y estabilidad a largo plazo de cada uno de los inductores del PNA desde 2005. Es por ello que el PMW se ha convertido en la pieza clave del sistema de medición de autoinductancia del CENAM. Un aspecto general del PMW se muestra en la figura 2.

Tal como se ha explicado con suficiente detalle en [5], el PMW fue diseñado y optimizado para medir inductores de bajo factor de calidad a 1 kHz, particularmente los pertenecientes al PNA, siguiendo la teoría clásica.



**Fig. 2.** Aspecto general del puente Maxwell-Wien.

El puente es un circuito eléctrico coaxial que permite la medición de un inductor  $L_X$  empleando como referencia un capacitor  $C_S$  y dos resistores  $R_2$  y  $R_3$ . Su configuración eléctrica se muestra en la figura 3.



**Fig. 3.** Diagrama eléctrico simplificado del puente Maxwell-Wien (Blindaje eléctrico no mostrado).

El capacitor  $C_S$  es un capacitor con dieléctrico cerámico con valor nominal de 10 nF, con un coeficiente de temperatura de  $2 \mu\text{F}/\text{F}$  por  $^\circ\text{C}$ . Los resistores  $R_2$  y  $R_3$  tienen un valor nominal de 1 k $\Omega$ , con un coeficiente de temperatura de  $1.8 \mu\Omega/\Omega$  por  $^\circ\text{C}$ , así como una diferencia entre su valor en corriente continua y a 1 kHz de  $0.2 \mu\Omega/\Omega$ .

La técnica de medición se realiza en dos pasos:

- 1)  $L_X$  se conecta al puente, y su balance se obtiene mediante el capacitor variable  $C_V$  y el resistor variable  $R_1$ . Tras el balance del puente, el valor de  $C_V$  es medido ( $C_{V1}$ ) empleando un puente digital de capacitancia.

- 2)  $L_X$  y  $C_S$  son retirados del circuito, y un resistor variable  $R_D$ , con valor similar al valor de resistencia  $R_X$  del inductor, se conecta en la posición donde originalmente se coloca  $L_X$ . El balance del puente se obtiene mediante  $C_V$  y  $R_D$  exclusivamente, y  $C_V$  vuelve a ser medido ( $C_{V2}$ ).

En ambos pasos, se realizan balances auxiliares usando una Red Wagner para proporcionar un potencial al blindaje del circuito que evite fugas de corriente a tierra en las terminales del detector.

El valor del inductor se determina mediante la ecuación 1, donde se incluyen los efectos ocasionados por las impedancias parásitas internas del puente y de los elementos de balance ( $R'_2$ ,  $R'_3$  y  $L_{RD}$ ), así como una corrección por temperatura a 23 °C mediante el coeficiente de temperatura  $\alpha_X$  del inductor y la temperatura  $T_X$  a la cual es medido.

$$L_X = \frac{R_2 R_3 (C_S + C_{V1} + C_{V2}) + C_S (R_2 R'_3 + R_3 R'_2) + L_{RD} + \alpha_X (23^\circ C - T_X)}{(1)}$$

Las características del circuito y de su balance, así como las condiciones ambientales del laboratorio donde se realizan las mediciones, permiten lograr la calibración de inductores de 10 mH con una incertidumbre expandida de 16  $\mu$ H/H teniendo  $C_S$ ,  $R_2$  y  $R_3$  recién calibrados, lo cual puede conseguirse en cualquier momento gracias a las facilidades que otorgan los laboratorios de Impedancia y de Resistencia Eléctrica del CENAM.

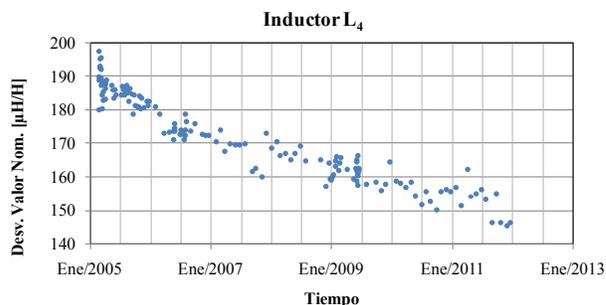
### 3. ESTABILIDAD DE PATRONES

El historial acumulado de calibraciones del capacitor y resistores de referencia del PMW, así como de medición de los inductores del PNA, permite estimar la contribución de incertidumbre por estabilidad a largo plazo, principalmente para efectos de la realización de servicios de calibración y de mantenimiento del PNA.

Se ha encontrado que las referencias utilizadas en el PMW tienen una deriva lineal menor a 3.5  $\mu$ F/F por año para el caso del capacitor  $C_S$ , y menor a 1  $\mu\Omega/\Omega$  por año para los resistores  $R_2$  y  $R_3$ . Tomando en consideración estas derivas se estima que el valor de cualquiera de los inductores que forman el PNA no cambia más allá de 7  $\mu$ H/H por año, lo cual representa una contribución de incertidumbre que

se toma en cuenta en tanto las referencias del PMW son calibradas nuevamente.

Adicionalmente, se ha encontrado que en dos de los inductores del PNA la deriva tiende a ser menor, tal como se ilustra en la figura 4 como ejemplo. Empleando estos inductores es posible minimizar la contribución de incertidumbre por estabilidad a largo plazo, logrando mediciones de menor incertidumbre.



**Fig. 4.** Gráfica del Historial de Mediciones del Inductor  $L_4$  del PNA.

Resulta particularmente importante observar la estabilidad a largo plazo de los inductores, no solo para evaluar la contribución de incertidumbre que representa, sino además para poder identificar claramente cambios abruptos en el valor de cualquiera de los inductores o incluso del sistema de medición mismo. En caso de suceder estos cambios es posible evaluarlos y realizar las correcciones necesarias en cada caso.

En la práctica, esto último ha sido muy bien aprovechado por el CENAM durante los ejercicios de validación de las mediciones del PMW, particularmente en la evaluación de los efectos originados por el transporte.

### 4. VALIDACIÓN DE LAS MEDICIONES DEL PMW

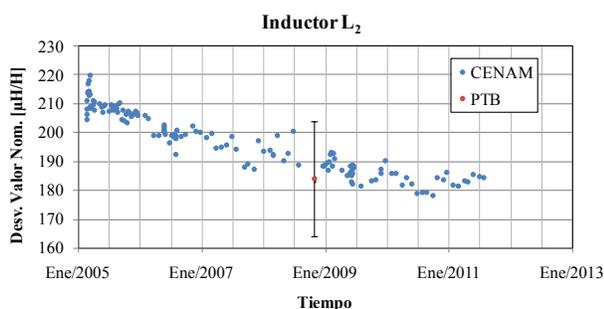
Durante el establecimiento del sistema de medición de autoinductancia basado en el PMW, se han realizado mediciones, evaluaciones y experimentos para determinar posibles errores sistemáticos presentes en la medición y fuentes adicionales de incertidumbre.

Se determinó que una de las evaluaciones más importantes a realizar consistiría en la calibración de uno de los inductores del PNA en un NMI extranjero

para comparar el resultado con las mediciones realizadas en el CENAM. Se eligió para ello al PTB, considerando no solo la buena relación que existe con este instituto sino además por haber sido el laboratorio piloto de la comparación clave CCEM-K3.

Por experiencia, a pesar de los cuidados que se tienen en su construcción, se sabe que los inductores son sensibles a efectos mecánicos y ambientales durante su transporte, por ello el uso de un solo patrón viajero en este tipo de evaluaciones implica un alto riesgo de no obtener resultados concluyentes. Para disminuir este riesgo se tomó la decisión de enviar dos inductores al PTB para su calibración en Octubre de 2008.

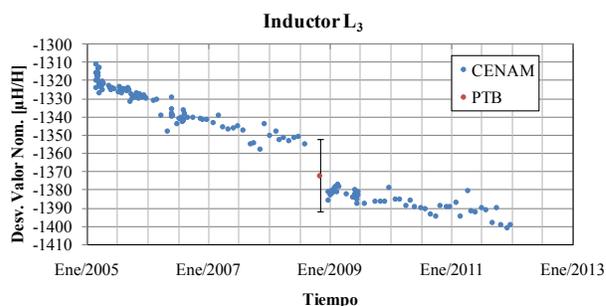
En la figura 5 se muestran las mediciones realizadas por el CENAM de 2005 al 2011 y el resultado de calibración del PTB con una incertidumbre expandida de 20  $\mu\text{H}/\text{H}$  para uno de los inductores enviados.



**Fig. 5.** Mediciones de la evaluación del desempeño del puente Maxwell-Wien empleando el inductor  $L_2$  del PNA.

Como se observa, para este inductor no se detectó ningún cambio significativo en su valor durante el transporte. Con ello fue posible evaluar de manera simple que el valor certificado por el PTB difiere solo 6  $\mu\text{H}/\text{H}$  de las mediciones realizadas por el CENAM, lo cual se encuentra dentro de la incertidumbre estimada de ambas instituciones.

Para el caso del segundo inductor, se observó un cambio de aproximadamente 25  $\mu\text{H}/\text{H}$  durante el ciclo completo de transportación. Como se observa en la figura 6, es muy probable que este inductor haya tenido no solo un cambio de valor durante su transporte de México a Alemania, sino además un cambio adicional tras su regreso a México.



**Fig. 6.** Mediciones de la evaluación del desempeño del puente Maxwell-Wien empleando el inductor  $L_3$  del PNA.

Empleando las mediciones reportadas por el PTB de los dos inductores calibrados y las mediciones de todos los inductores del PNA disponibles, fue posible estimar los cambios de valor sucedidos de este inductor durante el transporte. Con esto, se confirmó satisfactoriamente que las mediciones del PTB y del CENAM difieren solo 6  $\mu\text{H}/\text{H}$ .

Con estos resultados, se tiene plena confianza no solo en las mediciones que se realizan con el PMW, sino también en las evaluaciones de estabilidad de los inductores que conforman el PNA, y que soportan las Capacidades de Medición y Calibración del CENAM. Con ello se brinda un sólido soporte técnico a las mediciones de autoinductancia trazables a este patrón que se realizan en el país.

## 5. COMPARACIÓN INTERNACIONAL DE PATRONES DE AUTOINDUCTANCIA

El Grupo de Trabajo de Metrología en Electricidad y Magnetismo del SIM (SIM-EM-MWG), realizó su más reciente reunión en Brasil en Septiembre de 2011. En esta reunión se revisaron algunos aspectos sobre la realización de una comparación de patrones de autoinductancia de 10 mH con un soporte técnico adecuado.

Dos de los aspectos de mayor importancia que fueron revisados se relacionan con la disponibilidad de suficientes patrones viajeros y con la necesidad de tener un enlace adecuado con el valor de referencia de la comparación clave CCEM-K3.

En cuanto a la disponibilidad de patrones viajeros, tras la reunión del SIM-EM-MWG, el National Research Council (NRC) de Canadá y el National Institute of Standard and Technology (NIST) de los

Estados Unidos de Norteamérica, pusieron a disposición un total de 3 patrones viajeros para la realización de esta comparación internacional, mientras que el CENAM podría proporcionar un patrón más, teniendo adicionalmente el respaldo del historial de mediciones de 7 años del grupo de inductores del PNA.

En relación al enlace con el valor de referencia de la comparación clave CCEM-K3, el CENAM dispone de un sistema de medición robusto, patrones caracterizados y experiencia para poder realizar exitosamente este enlace, además de tener la disposición de coordinar las actividades necesarias para la realización de una comparación internacional.

El SIM-EM-MWG tendrá su próxima reunión en Julio de 2012 durante la Conference on Precision Electromagnetic Measurements en la ciudad de Washington de los Estados Unidos de Norteamérica. En esta reunión, el CENAM tiene previsto presentar una propuesta para ser el laboratorio piloto de una comparación de patrones de autoinductancia, con la colaboración del NRC y del NIST en cuanto a la provisión de patrones viajeros.

Entre otros aspectos, se propondrá el empleo de tres patrones viajeros para esta comparación. Estos serán caracterizados en cuanto a su estabilidad a largo plazo para poder realizar posibles correcciones por efectos de transporte. Así mismo, se evaluará el coeficiente de temperatura de cada patrón viajero para que los NMI participantes puedan realizar las debidas correcciones por efectos de temperatura de sus propios laboratorios y emitan un resultado de medición a una sola temperatura nominal.

Para esta comparación se espera la participación de 7 NMI, cuya ubicación geográfica cubre todo el continente americano, más un NMI participante de la comparación clave CCEM-K3, que muy probablemente estará localizado en el continente europeo. Esto lleva a considerar importantes aspectos metrológicos y logísticos alrededor del transporte de los patrones viajeros. Algunos de ellos están relacionados con la determinación de ciclos cortos de comparación teniendo en cuenta la ubicación geográfica y nivel de incertidumbre de los NMI participantes de cada ciclo, aspectos de embalaje, tiempo de traslado, e incluso trámites aduanales de cada país. Estos y otros aspectos, principalmente aquellos relacionados con los

requisitos formales de una comparación internacional, de acuerdo con los lineamientos establecidos por el CIPM [6], deberán quedar establecidos en el protocolo de la propia comparación una vez que esta sea acordada por el SIM-EM-MWG.

Se espera que la propuesta del CENAM con la colaboración del NRC y el NIST sea bien recibida en la reunión del SIM-EM-MWG de 2012. Con ello, se tiene la expectativa de realizar la preparación técnica y administrativa de la comparación durante el último semestre de 2012, para iniciar los ciclos de comparación durante los primeros meses de 2013.

## 6. CONCLUSIONES

El CENAM dispone de los elementos técnicos para mantener en México el PNA a un alto nivel técnico y brindar soporte sólido a las mediciones del país trazables a este patrón. Con esta base, el CENAM puede también apoyar importantes actividades orientadas al reconocimiento internacional de certificados de calibración y de medición.

Con las características técnicas del sistema de medición y de los patrones de autoinductancia disponibles en el CENAM, la experiencia que se tiene en este ámbito, y la colaboración material de otros NMI, será posible impulsar una propuesta para realizar una comparación internacional de patrones de autoinductancia de 10 mH para integrantes del SIM, cuyo laboratorio piloto sea el CENAM.

## REFERENCIAS

- [1] CIPM, "Mutual recognition of national measurement standards and of calibration and measurement certificates issued by national metrology institutes", 1999, [http://www.bipm.org/utis/en/pdf/mra\\_2003.pdf](http://www.bipm.org/utis/en/pdf/mra_2003.pdf), 2012-05-09.
- [2] 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), 2012-05-09.
- [3] BIPM-KCDB, "List of key comparisons", [http://kcdb.bipm.org/appendixD/KCDB\\_ApD\\_search\\_result.asp?search=1&met\\_idy=3&bra\\_idy=12&cmt\\_idy=0&ett\\_idy=0&epo\\_idy=0&lab\\_idy=0](http://kcdb.bipm.org/appendixD/KCDB_ApD_search_result.asp?search=1&met_idy=3&bra_idy=12&cmt_idy=0&ett_idy=0&epo_idy=0&lab_idy=0), 2012-05-09.

- [4] EUROMET, "Comparison of a 10 mH Inductance Standard at 1 kHz EUROMET.EM-K3 Final Report", 2011, [http://www.bipm.org/utis/common/pdf/final\\_reports/EM/K3/EUROMET.EM-K3.pdf](http://www.bipm.org/utis/common/pdf/final_reports/EM/K3/EUROMET.EM-K3.pdf), 2012-05-09.
- [5] J. Angel Moreno, "Desarrollo De Un Puente Maxwell-Wien Para El Mejoramiento Del Patrón Nacional Inductancia", Simposio de Metrología 2006, <http://www.cenam.mx/memsimp06/Trabajos%20Aceptados%20para%20CD/Octubre%2025/Blogue%20B/B3-ELECTRICA%20II-Impedancia/B3-3.pdf>, 2012-05-09.
- [6] CIPM, "Measurement comparisons in the CIPM MRA, CIPM MRA-D-05 Version 1.1", [http://www.bipm.org/utis/common/CIPM\\_MRA/CIPM\\_MRA-D-05.pdf](http://www.bipm.org/utis/common/CIPM_MRA/CIPM_MRA-D-05.pdf), 2012-05-09.

# CORRECCIÓN DE FUGA ESPECTRAL AL UTILIZAR LA TRANSFORMADA DISCRETA DE FOURIER CON DIGITALIZACIÓN INCOHERENTE

René David Carranza López Padilla, Sergio Antonio Campos Montiel,  
Adrián de Jesús Castruita Romero y Marco Antonio Rodríguez Guerrero  
Centro Nacional de Metrología  
Los Cués, Querétaro, México  
rcarranz@cenam-mx

**Resumen:** Se presenta un método de corrección de errores de magnitud y fase cuando se aplica la Transformada Discreta de Fourier (TDF) al estudio espectral de señales multi-frecuencia con digitalización incoherente. El método estima los valores correctos de magnitud y fase a partir de las componentes de máxima energía que proporciona la TDF sin que resulte necesario ocupar aproximaciones analíticas de la respuesta espectral de las señales bajo estudio. Se compara este método contra otros propuestos en la literatura y se aplica en la medición espectral de señales eléctricas no-sinusoidales.

## 1. INTRODUCCIÓN

En el análisis de componentes de frecuencia de una señal continua, frecuentemente se aplica la Transformada de Fourier sobre una serie de datos que provienen de la digitalización de la señal de interés. Esta aplicación se conoce como la Transformada Discreta de Fourier (TDF) de las muestras digitalizadas de la señal continua.

La digitalización incoherente de señales continuas se presenta cuando la frecuencia de digitalización no es un múltiplo entero de la frecuencia fundamental de la señal continua y no es posible observar periodos completos de la señal continua [1-10]. Adicionalmente, la digitalización resulta incoherente cuando el periodo de observación de las muestras digitalizadas no corresponde a un múltiplo entero de periodos de la frecuencia fundamental de la señal continua. A su vez, la fuga espectral causa otros problemas como el efecto de reja, identificado como fuga espectral de corto alcance. Independientemente si la digitalización es o no coherente, es práctica generalizada utilizar un filtro analógico de paso bajo para prevenir que frecuencias de ruido que puedan estar presentes en la señal continua de interés, se observen en el espectro de frecuencias que produce la TDF cuando la frecuencia de digitalización es menor que dos veces la frecuencia mayor en la señal continua.

Se conocen diversos trabajos sobre la mitigación de efectos de fuga espectral de corto y largo alcance [1-10]. Grandke [5] utiliza la ventana de Hanning para reducir la fuga de largo alcance y una aproximación analítica para estimar la frecuencia de referencia y amplitud de las frecuencias de interés,

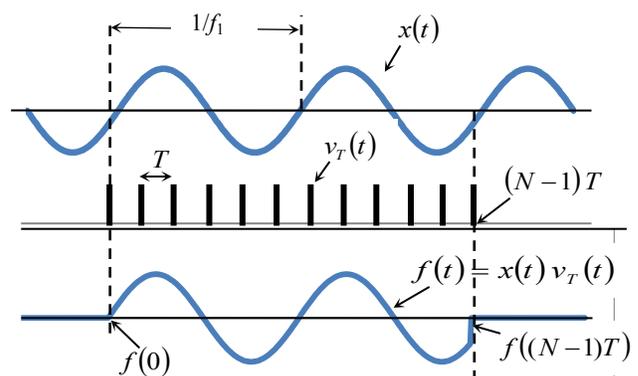
además de reducir la fuga de corto alcance. Shoukens [9] aporta mayor información de estas investigaciones.

En este trabajo se presentan resultados experimentales de medición de magnitud y fase de señales eléctricas continuas cuya digitalización es incoherente. Se contrasta el desempeño de la técnica propuesta contra la aproximación analítica de Grandke. La técnica propuesta es aplicable para medir el contenido espectral de señales continuas en estado casi-estacionario (Papoulis [11]).

## 2. ANÁLISIS DE LA TÉCNICA PROPUESTA

### 2.1 Digitalización incoherente.

En la Figura 1 se muestra una señal continua que es digitalizada con una frecuencia de muestreo que no es un múltiplo entero de la frecuencia fundamental de la señal de interés.



**Fig. 1** Digitalización de una señal continua  $x(t)$ .

La Figura 1 muestra la digitalización de una señal continua  $x(t)$ , cuya frecuencia fundamental es  $f_1$ . La función  $f(t) = x(t)v_T(t)$ , corresponde al producto en el tiempo de  $x(t)$  con una ventana de digitalización  $v_T(t)$ , que tiene  $N$  pulsos de amplitud  $\delta(t - NT)$ , los cuales están separados en el tiempo por el periodo de digitalización  $T$ .

En la Figura 1 también se observan los problemas característicos de la digitalización incoherente: A) la ventana de observación  $v_T(t)$  trunca la señal de interés  $x(t)$ ; esto sucede porque los  $N$  pulsos de la ventana  $v_T(t)$  no cubren ciclos completos de  $x(t)$ ; B) la frecuencia de digitalización  $1/T$  no es un múltiplo entero de la frecuencia  $f_1$  de la señal continua.

La ventana de observación  $v_T(t)$  es del tipo rectangular, es continua, tiene duración finita  $NT$  y ganancia unitaria dentro del periodo de observación  $0 < t < T$ ; es discontinua en  $t = 0$  y en  $t = T$ , y es igual a cero para  $t < 0$  y  $t > T$ .

Como se aprecia en la Figura 1 y, conforme a las características de la ventana de observación, los extremos inicial  $f(0^+)$  y final  $f(T)$  de la función  $f(t)$  existen, por lo cual, se tiene que  $f(0) = f(0^+)$ .

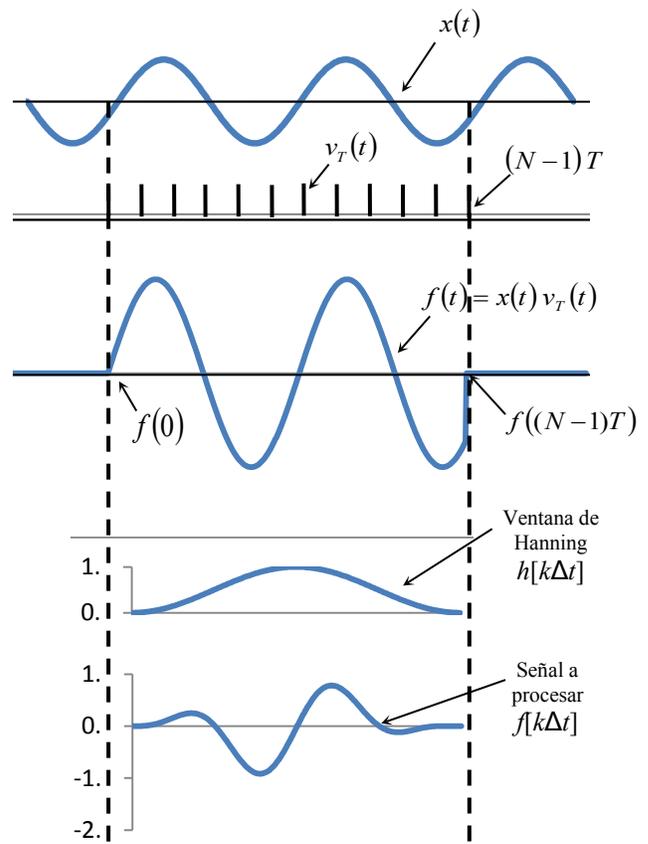
**2.2 Mitigación de fuga espectral utilizando la ventana de Hanning.**

Las referencias [2-3] muestran las aportaciones de Harris y otros investigadores sobre las propiedades de las ventanas del tipo  $\cos^n(X)$ , como la ventana de Hanning ( $v(n) = \cos^2(n\pi/N)$ ), las cuales minimizan los efectos de fuga espectral de largo alcance causada por digitalización incoherente.

Rife y Vincent [1] investigan sobre la capacidad de selectividad espectral efectiva de estas ventanas al utilizarlas con la TDF.

En el presente trabajo se utiliza la ventana de Hanning para mitigar los efectos que resultan por el truncamiento de  $x(t)$ . Estos efectos se conocen como "fuga espectral de largo alcance".

En la Figura 2 se muestra el proceso de digitalización de la señal  $x(t)$  y el uso de la ventana de Hanning. La digitalización se realiza con una ventana de tipo rectangular que tiene  $N$  pulsos. La duración de la ventana rectangular resulta en el truncamiento de la señal  $x(t)$ . Ya digitalizada la señal de interés, se le multiplica con la ventana de Hanning.



**Fig. 2. Reducción de fuga espectral de largo alcance usando la ventana de Hanning.**

Como se muestra en la Figura 2, la señal a procesar es:

$$f[k\Delta t] = x[k\Delta t]h[k\Delta t], \tag{1}$$

en donde  $h[k\Delta t]$  son los coeficientes de la ventana de Hanning:

$$h[k\Delta t] = \frac{1}{2} \left( 1 - \cos \left( \frac{2\pi k\Delta t}{N} \right) \right), \tag{2}$$

para  $k = 0, 1 \dots N-1$ .

**2.3 Interpolación espectral para corrección de magnitud y fase de la TDF después de usar una ventana de mitigación de fuga espectral.**

La ventana de Hanning ayuda a mitigar los efectos espectrales de largo alcance causados por el truncamiento de la señal  $x(t)$ . Sin embargo, cuando

se aplica la TDF se obtienen componentes espectrales con errores de magnitud y fase, que describen un segundo fenómeno conocido como “fuga espectral de corto alcance”. En la literatura también se conoce como efecto de rejilla.

La ecuación 1 muestra el producto en el dominio del tiempo de  $x[k\Delta t]$  y  $h[k\Delta t]$ , el cual resulta en una convolución en el dominio de la frecuencia de sus respuestas espectrales. Para una señal continua compuesta de  $M$  frecuencias armónicas que ha sido digitalizada:

$$f[k\Delta t] = \sum_{m=0}^M A_m \sin(2\pi f_m k\Delta t + \phi_m), \quad (3)$$

para  $k = 0, 1 \dots N-1$ . Cuando se aplica una ventana de Hanning con  $N$  coeficientes, la TDF muestra la convolución en el dominio de la frecuencia:

$$F_{Han}(n\Delta f) = \sum_{m=0}^M A_m H_N((n\Delta f - f_m)T), \quad (4)$$

en donde, la respuesta espectral de Hanning es:

$$H_N(\beta) = \frac{1}{2} \left[ D_N(\beta) - \frac{1}{2} (D_N(\beta+1) + D_N(\beta-1)) \right] \quad (5)$$

en donde  $D_N(\beta)$  es el kernel de Dirichlet y su argumento, los cuales están definidos como:

$$D_N(\beta) = \frac{\sin(\pi\beta)}{N \sin\left(\frac{\pi\beta}{N}\right)} e^{-j\pi\beta \frac{N-1}{N}}, \quad (6)$$

$$\beta = (n\Delta f - f_m)T. \quad (7)$$

Si la frecuencia de digitalización no es un múltiplo entero de la frecuencia fundamental  $f_m$  de la señal de interés, al momento de aplicar la TDF, la respuesta en frecuencia  $F_{Han}(n\Delta f)$ , como se muestra en la ecuación 4, resultará en un error de la magnitud de los armónicos  $A_m$ , de la frecuencia  $f_m$  y de la fase  $\phi_m$ .

En la ecuación (4), el argumento del kernel de Dirichlet resulta en impulsos unitarios en el dominio de la frecuencia, los cuales se pueden identificar y cuantificar correctamente únicamente cuando el índice  $n$  es un entero. Esta condición se cumple si la frecuencia de digitalización es un múltiplo entero de la frecuencia fundamental  $f_1$  de la señal de interés.

Esta fenomenología describe el concepto de “fuga espectral de corto alcance”.

Para el caso de una señal multicomponente sin ruido aditivo, tal como lo muestra la ecuación 3 anterior, en el trabajo de investigación de Granke [5], que está apoyado en los trabajos de Rife-Vincent [1] y de Papoulis [11], se utiliza la ventana de Hanning para reducir la fuga espectral de largo alcance. Adicionalmente, Granke propone un modelo analítico para minimizar la fuga espectral de corto alcance para determinar aproximadamente la magnitud, frecuencia y fase de la señal continua bajo estudio. En su técnica de interpolación, Grandke [5] encuentra primeramente la componente de mayor energía del espectro discreto  $F_{Han}(n\Delta f)$  de la señal digitalizada y atenuada con la ventana de Hanning, y de ello obtiene la frecuencia  $f_m$  del kernel de interés:

$$f_m = (l_m + p_m)\Delta f, \quad (8)$$

en donde  $0 \leq p_m \leq 1$  y  $l_m = n\Delta f$  es un múltiplo entero de la frecuencia básica (bin en inglés) de la TDF. En las ecuaciones 9a y 9b del trabajo de Grandke [5], se presenta un modelo analítico aproximado de la respuesta espectral de la señal de interés cuando es asistida por la ventana de Hanning. A partir de estas ecuaciones, Grandke obtiene un valor aproximado para la fracción de frecuencia  $p_m$ :

$$p_m = \frac{2\alpha - 1}{\alpha + 1}, \quad (9)$$

en donde,

$$\alpha = \frac{|F_{Han}(l_m + 1)|}{|F_{Han}(l_m)|}. \quad (10)$$

Al utilizar la ventana de Hanning, Grandke resuelve el problema de fuga espectral de largo alcance (primer problema de la digitalización incoherente). La fuga espectral de corto alcance la resuelve al utilizar el valor de la frecuencia básica estimada  $f_m$ , (ver ecuaciones 9a y 9b en la referencia [5]). La propuesta de Grandke permite determinar aproximadamente las magnitudes y fases de componentes espectrales de la señal continua bajo estudio, siempre y cuando esta señal se pueda modelar analíticamente como en la ecuación 3 anterior.

**2.4 Propuesta de interpolación espectral para señales multi-frecuencias con ruido aditivo.**

Otros investigadores [3, 8] han presentado técnicas de interpolación espectral parecidas a la de Grandke, orientadas a obtener una representación aproximada de la respuesta espectral de  $F_{Han}(n\Delta f)$ . Considerando que  $F_{Han}(n\Delta f)$  es un modelo analítico del espectro de frecuencias de una señal continua como la representa la ecuación 3, se podría inferir que sería necesario encontrar una aproximación como la de Grandke para cada tipo de señales continuas.

En el presente trabajo se propone determinar la frecuencia básica  $f_m$  con el método de Grandke y utilizarla directamente en la Transformada Discreta de Fourier que es aplicada sobre la señal digitalizada y atenuada con la ventana de Hanning.

**3. RESULTADOS**

**3.1. Comparación de técnicas de interpolación**

Se evaluó la técnica de interpolación espectral que se propone, aplicándola a una señal continua con ruido aditivo basada en la siguiente expresión:

$$x(t) = A_0 + A_1 \text{seno}(2\pi f_1 t + \phi_1) + A_2 \text{seno}(2\pi f_2 t + \phi_2) + r_{\text{aditivo}}(t) \tag{11}$$

en donde  $A_0=0.1$ ,  $A_1=1.0$ ,  $A_2=0.0001$ ,  $f_1 = 59.9982$  Hz y  $f_2 = 119.9964$  Hz. Las fases son  $\phi_1 = -35^\circ$  y  $\phi_2 = 60^\circ$ . El ruido aditivo es  $r(t) = 0.001$ . La frecuencia de digitalización es de 1 000 muestras por segundo; el número de muestras es de 2048.

En esta evaluación, los parámetros de la señal continua y del proceso de digitalización indican claramente que se está realizando un proceso de digitalización incoherente: truncamiento y falta de sincronización de la frecuencia de digitalización. En la Tabla 1 se muestran los resultados.

	Método 1	Método 2	Método 3
$A_0$	0.100 050 5	0.100 050 1	0.100 050 5
$A_1$	0.990 172 6	0.999 999 94	1.000 000 039
$\phi_1$	-57.263°	-35.000°	-35.000°
$A_2$	0.000 962	0.001 000 7	0.001 000 92
$\phi_2$	15.509 °	59.943	60.031°

Tabla 1. Comparación de los tres métodos

Método 1: TDF con ventana Hanning y sin interpolación

Método 2: TDF con Hanning e interpolación de Grandke.

Método 3: TDF con ventana Hanning e interpolación espectral propuesta

En la Tabla 1, el método 1 ilustra el uso de la ventana de Hanning sin interpolación espectral: se mitiga la fuga espectral de largo alcance, pero no se corrige la fuga espectral de corto alcance. El método 1 falla en estimar la magnitud de la segunda armónica y las fases de la primera y segunda armónicas. El método 2 basado en el trabajo de Grandke muestra errores menores a partes en  $10^6$ . El método 3 con la técnica propuesta en este trabajo, muestra equivalencia con la técnica de Grandke y errores menores a partes en  $10^6$ . Las diferencias pequeñas en la estimación de la fase de la segunda armónica entre el método segundo y el tercero, son causadas por el fuerte efecto de truncamiento de la digitalización y por la presencia del ruido aditivo.

**3.2. Mediciones experimentales en una señal eléctrica con alta distorsión armónica.**

Utilizando un generador de señales no-sinusoidales Fluke 6105A, se reprodujo una señal eléctrica que contiene 3 frecuencias armónicas, en donde la frecuencia fundamental está centrada a 57 Hz. El generador Fluke 6105A genera un tren de pulsos eléctricos, cuya frecuencia es un múltiplo entero de la frecuencia fundamental de la señal eléctrica generada. El inicio de este tren de pulsos se sincroniza con el cruce por cero de la señal eléctrica generada. Esta capacidad operativa del Fluke 6105A permite eliminar el problema de truncamiento en la digitalización de la señal generada, por lo que se aplica la transformada discreta de Fourier a la señal digitalizada sin producir efectos de fuga espectral. La aplicación de la DTF a una señal digitalizada en modo de sincronía, se puede tomar como referencia de desempeño del algoritmo que se presenta en este artículo.

En este experimento, la frecuencia fundamental de la señal generada es 57 Hz. La frecuencia de muestreo es 58 368 Hz (57 Hz x 1 024). El número de muestras es 10 240.

NOTA: la referencia en este artículo a medidores de tipo comercial, es para fines del experimento únicamente.

La Tabla 2 muestra los valores programados de tres armónicas en el 6105A y los valores medidos utilizando la técnica de interpolación espectral propuesta en este artículo. Respecto de la amplitud medida, la Tabla 2 presenta el error relativo entre el valor medido y el valor programado, expresado en  $\mu\text{V/V}$ .

Armónico	Valor armónico	Valores medidos	
		Error de amplitud ( $\mu\text{V/V}$ ) y fase ( $^\circ$ )	
		Algoritmo CENAM	Sincronía 6105A
$f_1$	16 V/ $0^\circ$	0.3 ppm 0.000 $^\circ$	-2.5 ppm 0.000 $^\circ$
$f_7$	5 V/ $0^\circ$	-8.7 ppm -0.010 $^\circ$	-22.5 ppm -0.005 $^\circ$
$f_{15}$	5 V/ $-25^\circ$	-78.5 ppm -25.002 $^\circ$	-90.7 ppm -25.001 $^\circ$

Tabla 2. Medición de amplitud y fase de tres armónicas. Se contrasta el método propuesto en este trabajo contra el método de TDF y sincronía.

El convertidor analógico-digital es un multímetro Agilent 3458 utilizado en la función de digitalización con un tiempo de digitalización (APER) de 6  $\mu\text{s}$ . Este digitalizador es utilizado en el intervalo de 100 V. Se corrigió la respuesta de amplitud y fase del digitalizador respecto de la frecuencia.

#### 4. DISCUSIÓN

El beneficio principal de la técnica de interpolación que se propone, reside en que no requiere aproximaciones analíticas de la convolución en el dominio de la frecuencia, entre la señal de interés y la ventana de Hanning para mitigar el efecto de fuga espectral de corto alcance, tal como sucede en otras investigaciones, como Grandke. Lo anterior resulta en que la técnica propuesta se puede utilizar confiablemente en procesos de digitalización incoherente.

De las tablas 1 y 2 se puede apreciar el desempeño de la técnica propuesta en este artículo. En la presencia de ruido aditivo y una alta incoherencia en digitalización, la técnica propuesta estima correctamente magnitud y fases de los armónicos de interés sin necesidad de usar las aproximaciones analíticas de Grandke. En la tabla 2, la técnica propuesta resuelve satisfactoriamente la

identificación de magnitud y fase de varios armónicos como lo confirman los resultados de la técnica de digitalización sincronizada apoyada en el generador de señales distorsionadas.

#### 5. CONCLUSIONES

La técnica propuesta mitiga satisfactoriamente los problemas de fuga espectral de corto y largo alcance que produce la digitalización incoherente, sin recurrir a aproximaciones analíticas de la respuesta de la ventana de Hanning y fuga espectral de corto alcance, ni a modelos analíticos aproximados de las señales bajo estudio.

El trabajo que se presenta puede servir de apoyo para el estudio de armónicos, inter-armónicos y sub-armónicos que presenta la guía IEC 61000 parte 4-7 [12], la cual recomienda el uso de ventanas de tipo rectangular para la mitigación de la fuga espectral de largo alcance, y no recurre a las investigaciones reportadas sobre las técnicas de interpolación espectral para corregir la fuga espectral de corto alcance.

#### REFERENCIAS

- [1] D. C. Rife y G. A. Vincent, Use of the discrete Fourier transform in the measurement of frequencies and levels of tones, *The Bell System Technical Journal*, pp. 197-228, Feb. 1970.
- [2] F. Harris, On the use of windows for harmonic analysis with the discrete Fourier transform, *Proc. IIE*, Vol. 66, pp. 51-83, Enero. 1978.
- [3] V. Jain, W. L. Collins y D. C. Davis, High-accuracy analog measurements via interpolated FFT, *IEEE Trans. en Instrumentación y Medición*, Vol. IM-28, No. 2, pp. 113-122, Jun. 1979.
- [4] G. Andria, M. Savino y A. Trotta, Windows and interpolation algorithms to improve electrical measurement accuracy, *IEEE Trans. en Instrumentación y Medición*, Vol. 38, No. 4, pp. 856-863, Ago. 1989.
- [5] T. Grandke, Interpolation algorithms for discrete Fourier transforms of weighted signals, *IEEE Trans. en Instrumentación y Medición*, Vol. IM-32, No. 2, pp. 350-355, Jun. 1983.
- [6] D. Agrez, Interpolation in the frequency domain to improve phase measurement, *Measurement* 41, pp. 151-159, 2008.

- [7] D. Agrez, Weighted multipoint interpolated DFT to improve amplitude estimation of multifrequency signal, IEEE Trans. en Instrumentación y Medición, Vol. 51, No. 2, pp. 287-292, Abr. 2002
- [8] J. Shoukens, R. Pintelon y H. Van hamme, The interpolated fast Fourier transform: a comparative study. IEEE Trans. en Instrumentación y Medición, Vol. 41, No. 2, pp. 226-232, Jun. 1979.
- [9] A. Ferrero, S. Salicone y S. Toscani, A fast, simplified frequency-domain interpolation method for the evaluation of the frequency and amplitude of spectral components, IEEE Trans. en Instrumentación y Medición, Vol. 60, No. 5, pp. 579-587, May. 2011.
- [10] A. Papoulis, The Fourier Integral and its Applications, McGraw-Hill Electronic Sciences Series, New York, 1962.
- [11] A. Papoulis, Probability, Random Variables and Stochastic Processes, Tercera edición, McGraw-Hill International Editions, Electrical & Electronic Engineering Series, New York, 1991.
- [12] IEC 61000-4-7 Segunda edición 2002-2008. Testing and measurement techniques- General guide on harmonics and interharmonics measurements and instrumentation, for power supply systems and equipment connected thereto.

# CALIBRACIÓN DE TERMÓMETROS ÓTICOS CON UN SISTEMA DESARROLLADO EN CENAM

Daniel Cárdenas García, Edgar Méndez Lango  
Centro Nacional de Metrología  
km 4.5 Carretera a Los Cués, 76246, Querétaro, México  
Tel. (442) 211 05 00 ext.3468 Fax. (442) 215 39 04  
[dcardenas@cenam.mx](mailto:dcardenas@cenam.mx)

**Resumen:** Con los termómetros óticos (TO) se mide la temperatura del oído interno aprovechando la alta emisividad efectiva del canal auditivo. Para calibrar o verificar los TO, se diseñó un sistema de medición con una cavidad dentro de un horno de pozo seco y un termómetro de resistencia de platino como referencia. La emisividad efectiva estimada de la cavidad es mayor que 0.999. Con el sistema se calibraron tres TO y se encontró que en los tres casos el error es positivo, aún tomando en cuenta el error de diseño debido a que el canal auditivo no es una cavidad esférica.

## 1. INTRODUCCIÓN

La medición de la temperatura corporal es parte del examen médico general y se utiliza como indicador de la salud del paciente. El valor de temperatura medido es función del sitio donde se mide: la boca, las axilas, el recto, etc.

La temperatura interna corresponde a la temperatura de la sangre que circula en la parte central del cuerpo y se puede medir en la arteria pulmonar y otras regiones internas, con procedimientos quirúrgicos [1].

También se ha reconocido que la temperatura de la membrana del tímpano proporciona una buena aproximación a la temperatura interna debido que el canal auditivo está cerca del hipotálamo (el órgano que regula la temperatura del cuerpo humano) y a las arterias que alimentan el cerebro [2].

La membrana del tímpano es muy delicada por lo que para medir su temperatura se ha preferido un método sin contacto. Para esto se desarrollaron los termómetros óticos (TO). Muchos investigadores han presentado información sobre los TO [1-3], y como cada día más TO se utilizan para hacer diagnósticos y evaluar tratamientos, se requieren fuentes de radiación de referencia para calibrarlos y verificarlos. Dichas fuentes de radiación deben ser prácticas y fáciles de usar.

Existen varias propuestas y comparaciones de fuentes de radiación de referencia para los TO [4-6]. Generalmente se han propuesto cavidades de

cuerpo negro para la calibración de TO debido a que la emisividad de la piel y el tejido humano es muy alta para longitudes de onda en la región alrededor de 10  $\mu\text{m}$ , y cuando con estos se forma una cavidad natural, como en el caso del canal auditivo, la emisividad efectiva se aproxima a la de un cuerpo negro [3].

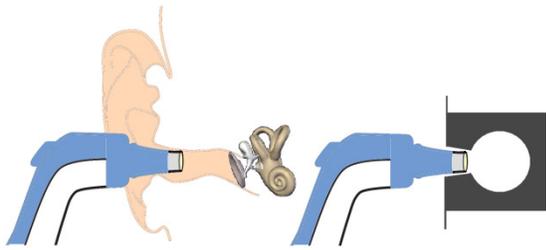
El objetivo de este trabajo es presentar los resultados de la calibración de tres TO comerciales con un sistema de medición basado en una cavidad esférica de alta emisividad construida en CENAM. En la sección siguiente se describe brevemente el sistema de medición, posteriormente se presentan los resultados de la calibración de los tres TO y un ejemplo del análisis de incertidumbre.

## 2. SISTEMA DE MEDICIÓN

El sistema de medición consiste de tres componentes principales: una cavidad de cuerpo negro diseñada y fabricada en CENAM, un termómetro de resistencia de platino como termómetro de referencia, y un horno de bloque seco comercial.

### 2.1. Cavidad de cuerpo negro

En el diseño se buscó que la cavidad tuviera dimensiones compatibles con las del canal auditivo.



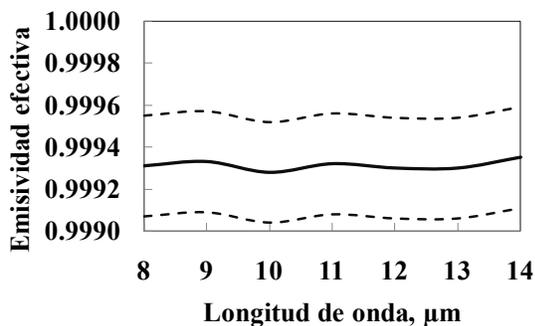
**Fig. 1** Esquema de medición de la temperatura de la membrana del tímpano (izquierda) y de una cavidad esférica (derecha) con un TO.

Se escogió una cavidad esférica debido a que su emisividad efectiva  $\epsilon_{ef}$  se estima conociendo la emisividad de sus paredes  $\epsilon$ , su radio  $R$ , y el radio  $r$  de su apertura [7], como se muestra en la ec. 1.

$$\epsilon_{ef} = \frac{2\epsilon}{\epsilon \left( 1 + \sqrt{1 - \frac{r^2}{R^2}} \right) + 1 - \sqrt{1 - \frac{r^2}{R^2}}} \quad (1)$$

La cavidad esférica se fabricó de aluminio debido a su alta conductividad térmica y sus paredes se cubrieron con pintura para aumentar su emisividad. Más detalles se pueden encontrar en la referencia [8].

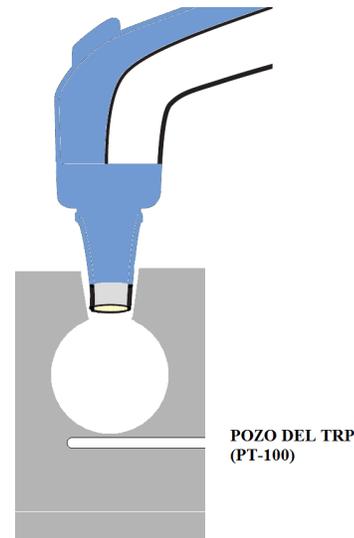
En la figura 2 se muestra la emisividad efectiva de la cavidad de cuerpo negro, en el intervalo de longitudes de onda de 8 a 14  $\mu\text{m}$ , calculada con los datos experimentales de emisividad de la pintura sobre aluminio que fueron obtenidos con un espectrómetro infrarrojo de transformada de Fourier [8].



**Fig. 2** Emisividad efectiva estimada de la cavidad esférica de cuerpo negro para TO.

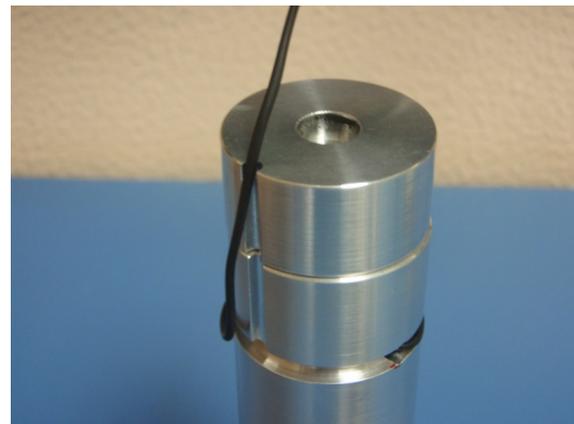
**2.2. Termómetro de referencia**

Como termómetro de referencia se usó un termómetro de resistencia de platino (TRP) del tipo PT-100. El TRP tiene una longitud de 15 mm, un diámetro de 3 mm, cuatro alambres y una resolución de 1mK. El TRP se introdujo en un pozo en el bloque de la cavidad, aproximadamente a 2 mm de la pared opuesta a la apertura de la cavidad, figura 3.



**Fig. 3** Situación del pozo para el TRP (PT-100) cerca de la pared del fondo de la cavidad.

Para mejorar el contacto térmico se colocó grasa en el pozo donde se introdujo el TRP, y se enrollaron los alambres del TRP alrededor del bloque donde se encuentra la cavidad, figura 4.

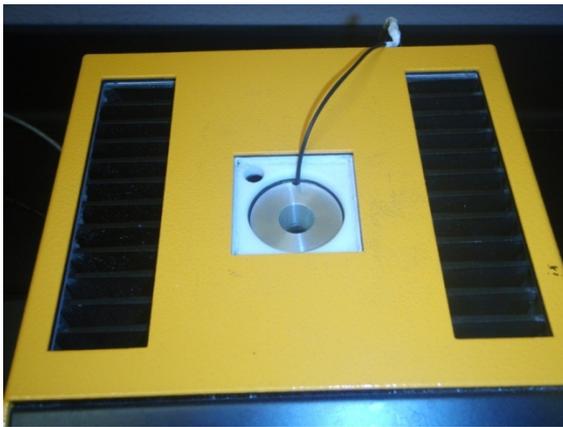


**Fig. 4** Colocación de los alambres del TRP alrededor del bloque donde se encuentra la cavidad.

El TRP se calibró en tres puntos: 20 °C, 40 °C y 60 °C, y se verificó en el punto del hielo antes y después de las mediciones.

**2.3. Horno de pozo seco**

La cavidad de cuerpo negro, con el TRP de referencia ya colocado, se insertó verticalmente en un horno de pozo seco comercial, figura 5, con un volumen de calibración de 35 mm de diámetro por 160 mm de profundidad, capaz de cubrir el intervalo de temperaturas desde -55 °C hasta 140 °C con una estabilidad nominal de ± 0.03 °C en 30 minutos.

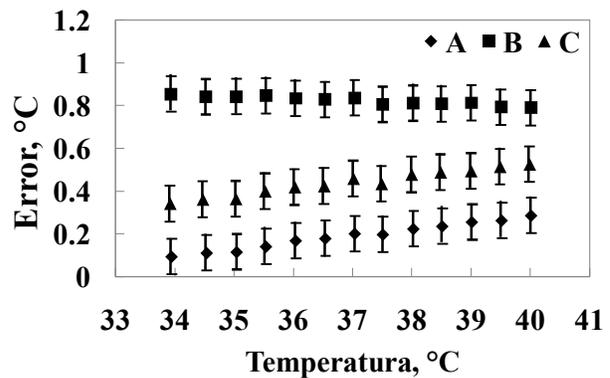


*Fig. 5 Cavidad de cuerpo negro insertada en el pozo del horno de pozo seco.*

**3. CALIBRACIÓN DE TO**

Se calibraron tres TO nuevos, de diferentes fabricantes (identificados como A, B y C) en el intervalo de temperatura de 34 °C a 40 °C, con una temperatura ambiente de 22.5 °C ± 2 °C.

La figura 6 muestra el error definido como la diferencia entre el valor de temperatura desplegado por el TO y el valor de temperatura del termómetro de referencia. En el resultado se incluyó el error de diseño debido a que el canal auditivo no es una cavidad esférica. Este error de diseño se estimó con un modelo cilíndrico para la cavidad auditiva, una emisividad de la piel de 0.98 y resultó menor que 0.06 °C.



*Fig. 6 Error para los tres TO.*

Como se puede observar en la figura 6, para los tres TO, el error mostró un comportamiento lineal como función de la temperatura: dos con pendiente positiva y uno con pendiente negativa. Se encontraron discrepancia de 0.2 °C a 0.8 °C entre sus lecturas.

Aunque no se piensa que los TO calibrados sean una muestra representativa, no se esperaba que en los tres casos, la lectura de los TO fuera mayor que la temperatura de referencia, aún con la corrección debida al error de diseño considerado. Por esto resulta de interés realizar más mediciones con otros TO.

**3.1. Análisis de incertidumbre**

En el análisis de incertidumbre se consideraron las variables de influencia que aparecen en la tabla 1, donde se muestran los valores estimados para la calibración de un TO a una temperatura de 42 °C.

**Tabla 1. Estimación de incertidumbre al calibrar un TO a una temperatura de 42 °C.**

Variable de influencia	mK
Temperatura mostrada por el TO	33
Temperatura de referencia	6
Emisividad efectiva	16
Radiación reflejada del medio ambiente	10
Pérdidas de calor	1
Uniformidad del fondo de la cavidad	15
Condiciones ambientales	2
Incertidumbre expandida (k = 2)	83

Todas las contribuciones se expresan como incertidumbres estándar en temperatura.

La incertidumbre de la temperatura mostrada por el TO fue de 33 mK y provino de las incertidumbres en la variación en las lecturas y la resolución del instrumento. No se consideró el efecto de tamaño de fuente debido a que el TO se coloca en la apertura de la cavidad de tal forma que toda la radiación que recibe proviene de las paredes de la cavidad.

La incertidumbre de la temperatura de referencia fue de 6 mK y se debió a las incertidumbres en la variación en las lecturas, la resolución y la calibración del termómetro de referencia.

La incertidumbre en la emisividad efectiva se estimó con las contribuciones por emisividad isotérmica y no-isotérmica [8]. Se estimó que la máxima contribución en incertidumbre era de 16 mK con la cavidad a 42 °C de temperatura.

Una pequeña parte de la radiación que recibe el TO proviene de la radiación que el mismo emite y que sale de la cavidad después múltiples reflexiones. Se estimó una contribución menor que 10 mK suponiendo que la radiación que emite el TO corresponde a la de un radiador a temperatura ambiente.

Se consideraron dos fuentes de pérdida de calor de la cavidad: pérdidas por radiación y por convección. Para ambas, se estimó un efecto menor que 1 mK debido a que (i) la pérdida radiativa es muy baja al estar la cavidad a una temperatura muy cercana a la del medio ambiente [9], y (ii) no se observó variación en la temperatura de la cavidad al cubrir y destapar la apertura de la cavidad con un tapón de hule de baja conductividad térmica, por lo que no se encontró efecto significativo de pérdida de calor por conexión.

La uniformidad de la temperatura en el fondo de las cavidades radiantes depende principalmente del diseño de las mismas. Se hizo un estimado de su contribución a la incertidumbre con base a lo establecido en la referencia [9].

Como la temperatura del laboratorio se controló en el intervalo de 22.5 °C  $\pm$  2 °C, se estimó una contribución de 2 mK debida a la influencia de las condiciones ambientales.

Con las contribuciones de las variables de influencia mencionadas, la incertidumbre expandida ( $k = 2$ ) fue de 83 mK a 42 °C.

#### 4. CONCLUSIONES

Se presentaron los resultados de la calibración de tres TO de diferentes fabricantes con un sistema de medición basado en una cavidad esférica de alta emisividad construida en CENAM.

En los tres casos de calibración, los TO arrojaron valores de temperatura mayores que la temperatura de referencia, aún tomando en cuenta un error en diseño debido a que el canal auditivo no es una cavidad esférica.

Se mostró un ejemplo de estimación de incertidumbre para uno de los TO a una temperatura de 40 °C. Para este caso, se encontró una incertidumbre expandida de 83 mK, con un factor de cobertura  $k = 2$ , y con trazabilidad a la EIT-90.

#### AGRADECIMIENTOS

Nuestro cordial agradecimiento a los revisores por sus valiosos comentarios.

#### REFERENCIAS

- [1] Brengelmann, G.L., "Dilemma of body temperature measurement", in *Man in Stressful Environments: Thermal and Work Physiology*, edited by K. Shiraki and M.K. Yousef, Springfield, Ill: Charles C. Thomas, 1987, pp. 5-22.
- [2] Fraden, J., "Medical infrared thermometry: review of modern techniques," in *Temperature; Its Measurement and Control in Science and Industry*, Vol. 6, edited by J.F. Schooly, NY: American Institute of Physics, 1992, pp. 825-830.
- [3] Ring, E.F.J., Hartmann, J., Ammer, K., Thomas R., Land, D. and Hand J.W., "Infrared and Microwave Medical Thermometry", in *Experimental Methods in Physical Sciences* vol. 43: Radiometric Temperature Measurements II Applications, chap. 7., edited by Z.M. Zhang, B.K. Tsai, G. Machin, USA, Academic Press, 2010, pp.394-458.
- [4] Ishii, J., Fukuzaki, T., Kojima, T., Ono, A., "Calibration of Infrared Ear Thermometers" in *Tempmeko 2001 Proceedings: 8th International Symposium on Temperature and Thermal Measurements in Industry and Science*, Vol. 2, edited by B. Fellmuth, J. Seidel, G. Scholz, PTB & VDI/VDE-GMA, Berlin, 2002, pp. 729-734.

- 
- [5] Pusnik, I., van der Ham, E., Drnovsek, J., "Comparison of blackbody cavities for calibration of infrared ear thermometers", in Tempmeko 2004 Proceedings: 9th International Symposium on Temperature and Thermal Measurements in Industry and Science, Vol. 2, edited by D. Zvizdic, L. Bermanec, T. Stasic, T. Veliki, LPM/FSB, Zagreb, 2005, pp. 823-826.
- [6] Ishii, J., Fukuzaki, T., McEvoy, H.C., Simpson, R., Machin, G., Hartmann, J., Gutschwager, B. and Hollandt, J., "A Comparison of the blackbody cavities for infrared ear thermometers of NMIJ, NPL and PTB", in Tempmeko 2004 Proceedings: 9th International Symposium on Temperature and Thermal Measurements in Industry and Science, Vol. 2, edited by D. Zvizdic, L. Bermanec, T. Stasic, T. Veliki, LPM/FSB, Zagreb, 2005, pp. 1093-1098.
- [7] Bedford, R.E., "Effective Emissivity of Cavity Sources", in Theory and Practice of Radiation Thermometry, chap. 12, ed. by D.P. DeWitt, G.D. Nutter, John Wiley & Sons, New York, 1989, pp. 657-767.
- [8] Cárdenas-García, D., Méndez-Lango, E., "Blackbody For Metrological Control of Otic Thermometers", ITS9 (2012).
- [9] Saunders, P., Fisher, J., Sadli, M., Battuello, M., Park, C. W., Yuan, Z., Yoon, H., Li, W., Van der Ham, E., Sakuma, F., Ishii, J., Ballico, M., Machin, G., Fox, N., Hollandt, J., Matveyev, M., Bloembergen, P., and Ugur, S., *Int. J. Thermophys.* 29, 1066-1083 (2008).

## CONSTRUCCIÓN DE CELDA PARA EL PUNTO DE SOLIDIFICACIÓN DEL COBRE

David Licea Panduro y Edgar Méndez Lango  
Centro Nacional de Metrología  
km 4.5 carretera a Los Cués, El Marqués, Qro. C.P. 76246, México  
(442) 211 0500 Ext. 3412 dlicea@cenam.mx

**Resumen:** Para la calibración de termómetros de contacto por puntos fijos en alta temperatura, el CENAM cuenta hasta el punto de solidificación de la plata (961.78 °C) en termometría de contacto. Actualmente existe la demanda para calibración de estos termómetros hasta 1100 °C, en principio esto podría ser atendido con termometría de radiación; pero también se puede ofrecer la calibración por puntos fijos, con el punto de solidificación del cobre (1084.62 °C). En este trabajo se presenta el proceso de construcción de una celda de cobre y los resultados obtenidos en la calibración de termopares tipo S.

### 1. INTRODUCCIÓN

La escala internacional de temperatura de 1990 (EIT-90) [1], se define mediante una serie de puntos fijos de temperatura, siendo el de mayor temperatura el punto de solidificación del cobre y tiene asignado por definición el valor de 1084.62 °C. En principio este punto está propuesto para la calibración del pirómetro monocromático, pues de acuerdo a la definición de la EIT-90, a partir de 961.78 °C (PS Ag), la temperatura se define en términos de la ley de radiación, es decir es cubierto por termometría de radiación y por debajo del PS Ag, la temperatura está definida por con termometría de resistencia de platino.

Para la medición de una temperatura aproximada a la EIT-90, existen diversas técnicas, para mediciones a alta temperatura se propone el uso del termopar noble calibrado por puntos fijos, de esta manera calibrado hasta el punto de solidificación del cobre es posible usarse hasta 1100 °C, considerando la incertidumbre por extrapolación.

### 2. CONSTRUCCIÓN Y LLENADO DE LA CELDA

Para la construcción de la celda del cobre, se usó el diseño para celdas de puntos fijos de metal que se propone en el documento "Supplementary information for ITS-90 [2]". Las partes del crisol de grafito para la celda se presentan en la figura 1, para la fabricación de estas piezas se empleó grafito de alta pureza (10 ppm).

Las dimensiones del crisol para una celda de tamaño convencional son para un volumen de 120 cm<sup>3</sup> aproximada [2]. Para la construcción de esta celda se propuso para el crisol un diámetro interior

de 26 mm y una profundidad de 23 cm y para el termopozo un diámetro externo de 15 mm y 22 cm de largo, con estas dimensiones se tiene un volumen de 68 cm<sup>3</sup> de contenido de muestra y un espacio de 6.5 cm<sup>3</sup> para evitar un desborde la muestra.



Figura 1. Piezas de grafito para la construcción de la celda del punto de solidificación del cobre.

Para el llenado de la celda se empleó 540 gramos de cobre de alta pureza (99.9999 %) en presentación de granalla.

Esta pureza es necesaria para una incertidumbre de unos milikelvin en la reproducción del punto de solidificación del cobre.

El llenado de la celda se realizó con el siguiente proceso:

- Las piezas de grafito se limpian con acetona, se colocan en una funda de cuarzo y se hornean a 400 °C durante un par de horas,
- A temperatura ambiente, se deposita la granalla de cobre en el crisol como se muestra en la figura 2a,
- Se realizó una purga con argón en el interior de la funda de cuarzo, con una válvula se mantiene una presión ligeramente positiva,
- Se colocó la funda en el horno a 400 °C y se abre la válvula,
- El horno se lleva a una temperatura de 1080 °C, una vez que se estabiliza se cambia la temperatura a 1090 °C,
- Después de 4 horas, una vez que toda la muestra de cobre está fundida se empuja el termopozo de cuarzo hasta el fondo y se apaga el horno, como se observa en la figura 2b.
- Después de una media hora, cuando la muestra de cobre está solidificada se retiró la celda del horno.

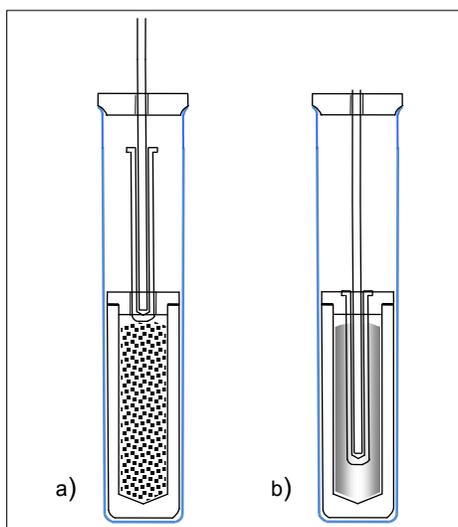


Figura 2. Proceso de llenado de celda de punto fijo; a) antes de fundirse la muestra, b) muestra fundida con el termopozo insertado.

### 3. REPRODUCIBILIDAD DE LA CELDA

Para asegurar que la celda que se construyó reproduce la temperatura que tiene definida la EIT-

90 para este punto fijo (1084.62 °C), se realizan varias pruebas, que a continuación se describen, los resultados de estas pruebas se usan para evaluar la incertidumbre con que se reproduce el valor de temperatura de este punto fijo.

#### 3.1 Intervalo de fusión

Consiste en obtener una gráfica del proceso de fusión de la muestra que contiene la celda; para ello la celda se lleva a una temperatura de 1 °C a 4 °C por encima del punto fijo, en la figura 3 se presenta una curva de fusión de la celda de cobre Cu11-1.

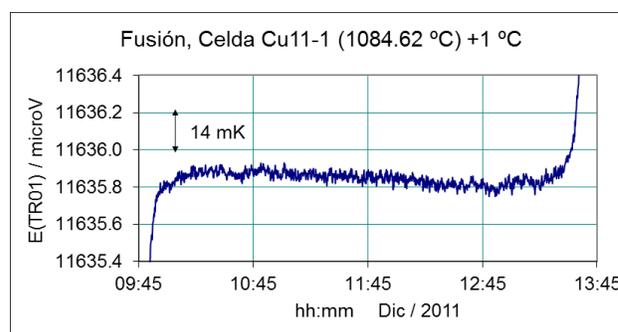


Figura 3. Curva de fusión de la celda Cu11-1

Para obtener esta gráfica se utilizó un termopar tipo R con un multímetro con resolución de 10 nV, el intervalo de fusión resulta de la diferencia de temperatura que se observa del inicio y final de la fusión, de esta curva de fusión se determina un intervalo de fusión de 10 mK.

#### 3.2 Coherencia de resultados

Se comparan los resultados de calibración en puntos fijos de un termopar de metal noble respecto a los valores de referencia y se espera que la desviación observada en el punto fijo bajo prueba siga una tendencia normal que el resto de los puntos donde se calibró el termopar [3], en la figura 4 se presenta los resultados de calibración de dos termopares tipo S calibrados en los puntos fijos de Sn, Zn, Al, Ag y Cu, donde para el punto de cobre se utilizó la celda Cu11-1 y para los otros puntos se utilizaron celdas que forman parte del patrón nacional de temperatura.

En la gráfica de la figura 4 se muestra la desviación entre el valor medido en el punto de cobre y una curva de segundo orden que ajusta a los demás puntos de calibración y se extrapola hasta el punto del cobre.

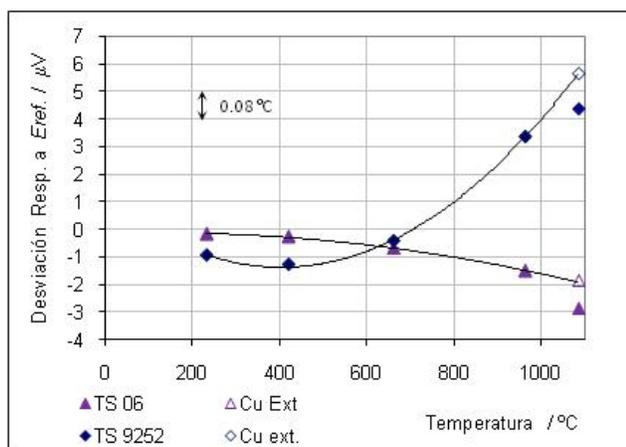


Figura 4. Resultados de calibración de dos termopares tipo S por puntos fijos.

Las mediciones obtenidas con los termopares TS-06 y TS 9252 indican que la celda Cu11-1 reproduce un valor aproximado de 0.1 °C por debajo de la temperatura del PS Cu.

### 3.3 Prueba de Inmersión

En la medición de un termómetro en un punto fijo de temperatura es necesario asegurarse que la fuga térmica a través del vástago no deprime el valor medido.

La prueba consiste en observar el cambio de temperatura por presión hidrostática, para ello se coloca un termómetro de resistencia de platino en celda a distintas inmersiones. El perfil térmico medido con el termómetro debe corresponder a lo estimado con el factor de temperatura por presión hidrostática ( $dT/dl = 2.6 \text{ mK/m}$ ) de la EIT-90 [1].

Esta prueba aún no se ha realizado, los resultados de esta prueba nos ayudaran a identificar el origen de la desviación observado en la anterior prueba.

### 3.4 Estimación de incertidumbre

Como fuentes de incertidumbres que se asocian a la reproducción del PS Cu con la celda Cu11-1, se tienen los datos de las pruebas anteriores y aplicando el siguiente modelo, tenemos:

$$U_{PSCu} = 2\sqrt{u_{IF}^2 + u_{CR}^2} \quad (1)$$

Donde:

$u_{IF} / \text{°C} = 0.01/\sqrt{12}$  es la incertidumbre por intervalo de fusión,

$u_{CR} / \text{°C} = 0.1/\sqrt{3}$  es la incertidumbre que resulta de la prueba de coherencia de resultados.

Con estos valores, se encuentra un valor de incertidumbre de 0.12 °C con factor de cobertura de igual a 2.

En una calibración de un termopar tipo S por puntos fijos, la propagación de la incertidumbre para una extrapolación a 1100 °C [4], se incrementa menos del 5 % de 1064 °C (PS Au) a 1100 °C.

## 4. CONCLUSIONES

La incertidumbre para una celda del PS Cu típicamente es del orden de 0.01 °C, el valor estimado para la celda que se construyó resultó mucho mayor.

Es posible que con la prueba de inmersión, los resultados nos indiquen la falta de anclaje térmico para reducir la fuga de calor y de esta manera las mediciones resulten con valor cercano a lo esperado. Esto se respalda con el valor del intervalo de fusión obtenido, que resultó cercano al valor típico para este tipo de celda.

Para asegurar la confiabilidad de las mediciones con esta celda, es importante realizar una comparación contra otra celda de cobre, por lo que se tiene contemplado la construcción de una segunda celda con mayor contenido de muestra.

## REFERENCIAS

- [1] H. Preston-Thomas, The International Temperature Scale of 1990 (ITS-1990), Metrologia 27, 3-10, 1990.
- [2] BIPM, Supplementary Information for the International Temperature Scale of 1990 (ITS-1990), Sevres, 1990.
- [3] J. Ancsin, Concerning the consistency of fixed points of the temperature scale, Metrologia 32, 295-300, 1996.
- [4] D. Ripple, G. W. Burns, M. G. Scroger, Assessment of Uncertainties of Thermocouple Calibrations at NIST, NISTIR 5340, 1994.

# ENSAYO DE APTITUD INTERLABORATORIO EN LA CALIBRACIÓN DE TERMÓMETROS DE LÍQUIDO EN VIDRIO ENTRE LOS LABORATORIOS SECUNDARIOS DE CALIBRACIÓN DE PANAMÁ

Rubén Ortega C.<sup>1</sup>, José Muñoz V.<sup>1</sup>, José Lopez<sup>2</sup>, Epifania de Rotar<sup>3</sup>, Braulio Girón<sup>4</sup>, Tatiana Guevara<sup>1</sup>  
 CENAMEP AIP<sup>1</sup>, CalinHouse<sup>2</sup>, LMB-PROMED<sup>3</sup>, LM-CEI-UTP<sup>4</sup>  
 Edificio 215, Ciudad del Saber, Clayton, Panamá, Panamá  
 (507) 517 - 3100 y rortega@cenamep.org.pa

**Resumen:** Una de las herramientas empleadas para identificar las posibles fuentes de error, corroborar la capacidad, la competencia técnica y la calidad de los resultados emitidos por los laboratorios de calibración; son los ensayos de aptitud. Se presentan los resultados de un ensayo de aptitud organizado por el CENAMEP AIP, dirigido a los Laboratorios Secundarios de Calibración que realizan calibraciones de Termómetros de Líquido en Vidrio en el intervalo de -8 °C a 100 °C. El análisis de los resultados fue realizado mediante dos herramientas estadísticas: el Error Normalizado y los Diagramas de Youden.

## 1. INTRODUCCIÓN

Parte de los objetivos del Centro Nacional de Metrología de Panamá AIP (CENAMEP AIP) es mantener una red de Laboratorios Secundarios con la suficiente capacidad técnica, que permita diseminar las unidades de medida de acuerdo al Sistema Internacional de Unidades (S.I.), específicamente y para este caso en el área de temperatura.

Como parte integral de este objetivo, fue desarrollado por CENAMEP AIP, el primer ensayo de aptitud para la calibración de termómetros de líquido en vidrio. Se describen en este trabajo las disposiciones y criterios acordados para el desarrollo de este ensayo.

El Error Normalizado y los Diagramas de Youden, fueron las herramientas estadísticas empleadas para conocer la equivalencia entre las mediciones realizadas por los participantes e identificar los posibles errores aleatorios o sistemáticos.

## 2. DESARROLLO DEL ENSAYO

Este ensayo de aptitud contempla la evaluación de los resultados de calibración emitidos por cada laboratorio participante según su capacidad de medición, para el conjunto de termómetros de líquido en vidrio que cubren el intervalo de -8 °C a 100 °C.

Este ensayo de aptitud, enfocado a la calibración de Termómetros de Líquido en Vidrio contó con la participación de cinco Laboratorios de calibración: El Laboratorio Primario de Termometría de CENAMEP

AIP (Laboratorio Piloto), EL Laboratorio Secundario de Termometría de CENAMEP AIP, El Laboratorio Calibraciones in House, El Laboratorio de Metrología Biomédica-PROMED y El Laboratorio de Metrología-Centro Experimental de Ingeniería de la Universidad Tecnológica de Panamá.

### 2.1. Característica de los termómetros

Se proporcionaron por parte del Laboratorio Piloto, un conjunto de seis (6) termómetros para el desarrollo del ensayo de aptitud. Las características de cada uno de ellos se describen en la Tabla 1.

**TABLA 1.** Características metroológicas de los termómetros.

Modelo	Número de serie	Minima división [°C]	Tipo de inmersión
ASTM 63C	7871	0,1	Total
ASTM 63C	7884	0,1	Total
ASTM 64C	6218	0,1	Total
ASTM 64C	6332	0,1	Total
ASTM 65C	2629	0,1	Total
ASTM 66C	2812	0,1	Total

Los Termómetros modelo ASTM 63C y 64C, fueron seleccionados de forma doble para poder utilizar la herramienta estadística Diagramas de Youden.

### 2.2. Procedimiento de calibración

Cada laboratorio participante realizó las mediciones de los termómetros de acuerdo como lo establecen sus procedimientos internos, sin embargo, criterios adicionales para conocer la estabilidad y el

comportamiento de los termómetros durante el ensayo fueron considerados para los momentos de recepción – entrega por cada participante del ensayo; entre estos: las mediciones a la temperatura de 0 °C antes y después de realizadas las calibraciones y el período para ambientar dentro del laboratorio los termómetros antes de iniciar las pruebas .

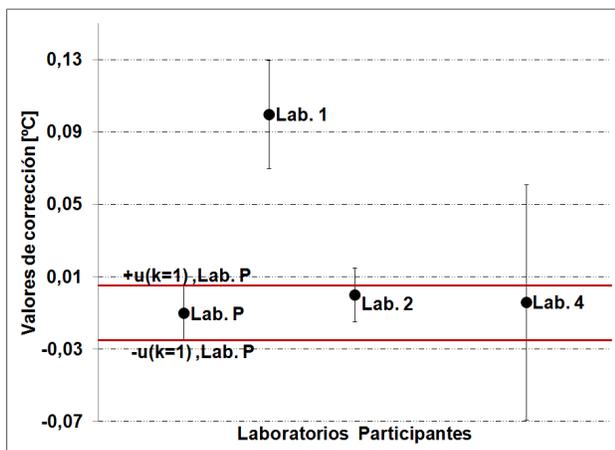
**2.3. Resultados de calibración**

El mensurando de las calibraciones fue la corrección de las lecturas de los termómetros bajo calibración. Cada participante presentó sus resultados en informes o certificados de calibración.

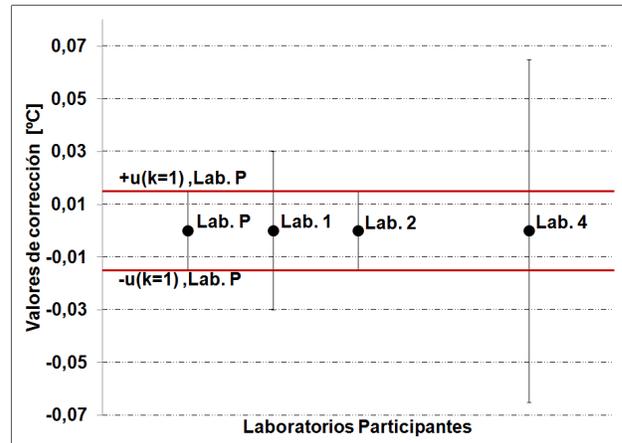
Los gráficos mostrados entre las figuras 1 y 11 describen los resultados de calibración emitidos por cada laboratorio participante según el termómetro y la temperatura de calibración considerada para el desarrollo del ensayo. Estos gráficos fueron construidos considerando los valores de corrección y de incertidumbre combinada (k=1), reportados por cada laboratorio.

Los trazos horizontales y continuos alrededor del valor reportado por el Laboratorio Piloto “+u(k=1),Lab. P y -u(k=1), Lab. P” en cada una de las figuras, indican los límites superior e inferior de la incertidumbre combinada declarada por el laboratorio piloto (Lab. P).

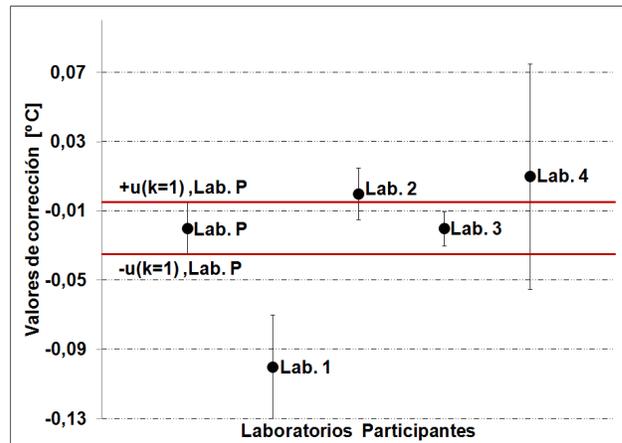
**Nota: El orden asignado en los gráficos ha sido considerado aleatoriamente, para mantener la confidencialidad, respecto a la identificación de los laboratorios secundarios participantes (Lab.1, Lab.2, Lab.3, Lab.4).**



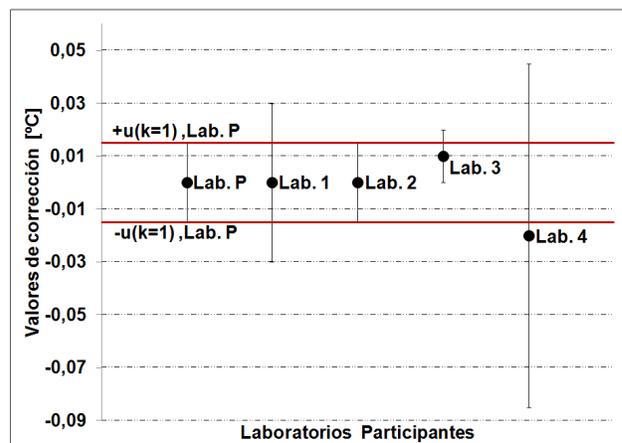
**Fig. 1. Resultados de calibración para el termómetro con N/S 7871 a -8 °C.**



**Fig. 2. Resultados de calibración para el termómetro con N/S 7884 a -8 °C.**



**Fig. 3. Resultados de calibración para el termómetro con N/S 7871 a 0 °C.**



**Fig. 4. Resultados de calibración para el termómetro con N/S 7884 a 0 °C.**

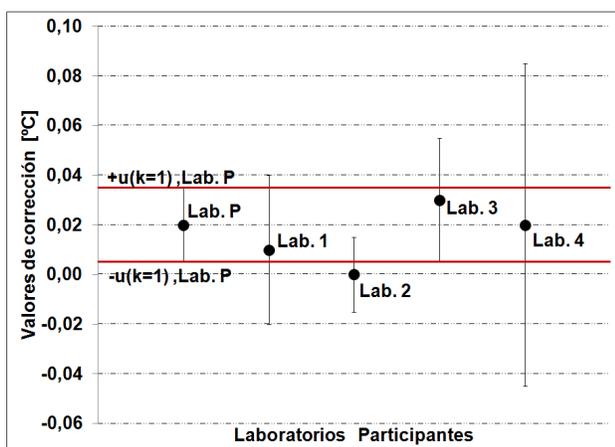


Fig. 5. Resultados de calibración para el termómetro con N/S 7871 a 20 °C.

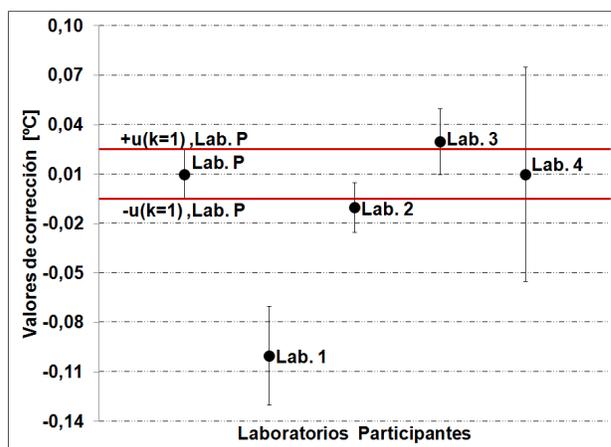


Fig. 8. Resultados de calibración para el termómetro con N/S 6332 a 40 °C.

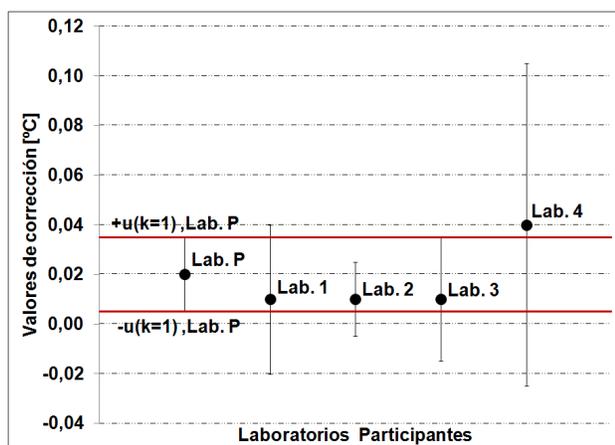


Fig. 6. Resultados de calibración para el termómetro con N/S 7884 a 20 °C.

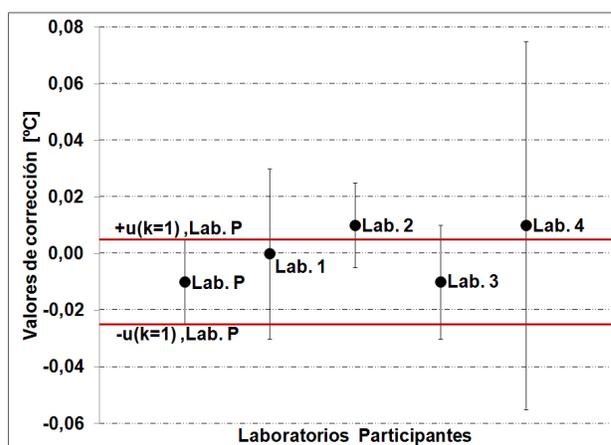


Fig. 9. Resultados de calibración para el termómetro con N/S 2629 a 60 °C.

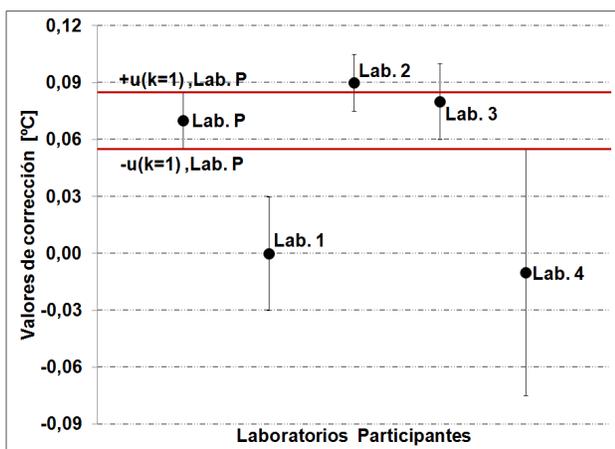


Fig. 7. Resultados de calibración para el termómetro con N/S 6218 a 40 °C.

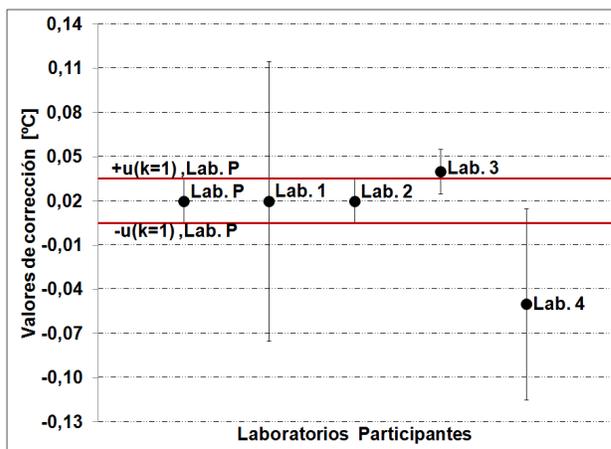


Fig. 10. Resultados de calibración para el termómetro con N/S 2812 a 80 °C.

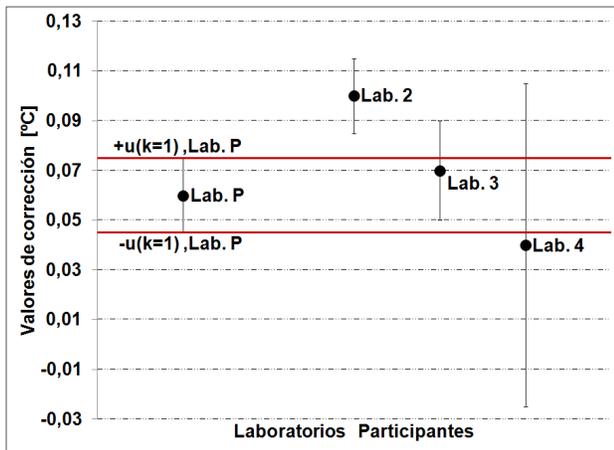


Fig. 11. Resultados de calibración para el termómetro con N/S 2812 a 100 °C.

### 3. EVALUACIÓN DE RESULTADOS

El objetivo principal de este ensayo de aptitud es buscar la equivalencia de los resultados entre los laboratorios participantes. Para ello fueron utilizadas las siguientes herramientas:

1. Diagramas de Youden.
2. Error Normalizado.

#### 3.1. Diagramas de Youden

Los diagramas de Youden [1,2] fueron realizados para las siguientes temperaturas: -8 °C, 0 °C, 20 °C y 40 °C. Estos diagramas fueron construidos al graficar los valores de error de cada par de instrumentos.

Los diagramas de Youden para las temperaturas antes mencionadas, se describen entre las figuras 12 y 15. El punto correspondiente a cada laboratorio fue graficado con el valor de error obtenido en un termómetro contra el valor de error obtenido con el otro termómetro.

Si el punto graficado correspondiente a un laboratorio se encuentra según [1,2]:

- Alejado de ambos ejes esto indica resultados erráticos.
- Cercano a un eje pero alejado del otro más allá de las líneas de 95 %, indica resultado bastante buenos en un instrumento pero bastante malos en el otro.
- En el cuadrante inferior izquierdo o superior derecho pero alejados del origen más allá de las líneas de 95 %, reflejan una tendencia de resultados altos o bajos en ambos instrumentos.

- En el cuadrante inferior derecho o superior izquierdo pero alejados del origen más allá de las líneas de 95 %, indican que los errores del laboratorio tienen signos contrarios lo cual puede indicar que el proceso de calibración del laboratorio esta fuera de control.
- Cercanos a la línea de 45 ° pero alejados del origen más allá de las líneas a 95 %, indican errores sistemáticos importantes.
- Puntos alejados de la línea de 45 ° más allá de las líneas a 95 %, indican errores aleatorios grandes y son clara evidencia de desviación importante con el método de calibración utilizado.
- Fuera del cuadro de confianza al 95 % indica errores totales grandes.

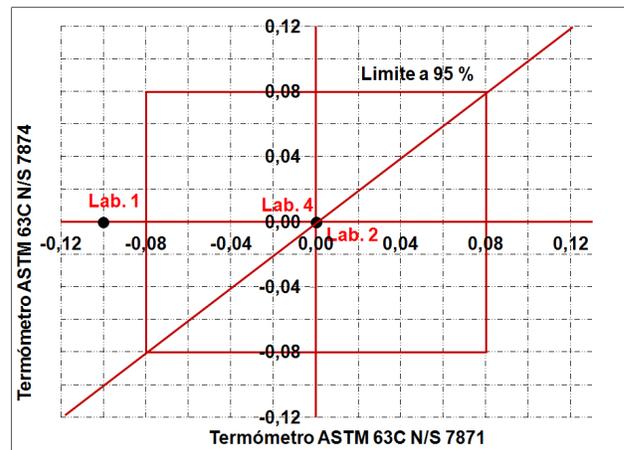


Fig. 12. Diagrama de Youden para resultados a -8 °C.

El diagrama mostrado en la Figura 12, indica los puntos correspondientes al par de resultados emitidos según cada participante para la temperatura de calibración a -8 °C. En este grafico se describe que el Laboratorio 1 obtuvo resultados bastante buenos en uno de los instrumentos y resultados bastante malos en el otro, indicando problemas de reproducibilidad.

En la Figura 13, se indican los puntos correspondientes al par de resultados emitidos según cada participante para la temperatura de calibración a 0 °C. En este diagrama se nota que el Laboratorio 1 obtuvo resultados bastante buenos en uno de los instrumentos y resultados bastante malos en el otro, indicando nuevamente problemas de reproducibilidad para esta temperatura.

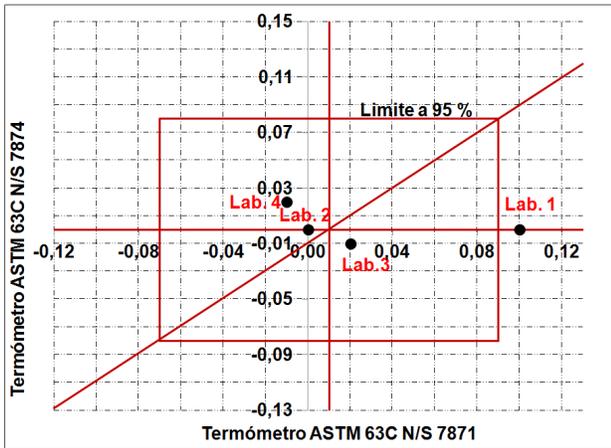


Fig. 13. Diagrama de Youden para resultados a 0 °C.

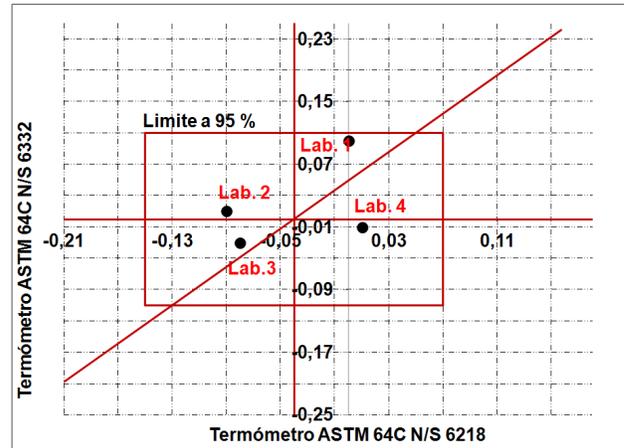


Fig. 15. Diagrama de Youden para resultados a 40 °C.

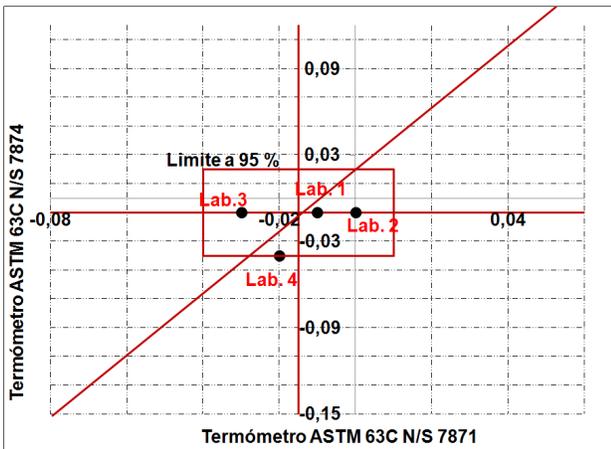


Fig. 14. Diagrama de Youden para resultados a 20 °C.

Los diagramas mostrados en la Figura 14 y la Figura 15, indican los puntos correspondientes al par de resultados emitidos según cada participante para las temperaturas de calibración a 20 °C y 40 °C respectivamente.

En estos diagramas se describe que los resultados emitidos por todos los Laboratorios participantes cumplen con las incertidumbres de medición reportadas, ya que se encuentran los puntos graficados dispersos alrededor del origen y dentro del límite rectangular establecido al 95 %.

### 3.2. Error Normalizado

El error normalizado, fue calculado a través de las diferencias de las medias divididas por la incertidumbre estándar combinada de las mediciones, ver ecuación 1. [3].

$$E_n = \frac{|m_{lab} - m_{ref}|}{\sqrt{u^2_{lab} + u^2_{ref} + u^2_{art}}} \quad (1)$$

Donde:  $E_n$  es el error normalizado;  $m_{lab}$  y  $m_{ref}$ , son los valores de corrección indicados para cada temperatura por el laboratorio participante y el valor de referencia respectivamente;  $u_{lab}$  y  $u_{ref}$ , Son las incertidumbres combinadas ( $k=1$ ) estimadas para el resultado del participante y la del valor de referencia respectivamente;  $u_{art}$ , es la incertidumbre combinada ( $k=1$ ) estimada para el artefacto (termómetro).

La interpretación acordada es:

- Sí  $E_n \leq 1$ , los resultados son aceptables;
- Sí  $1 < E_n \leq 2$ , los resultados son dudosos;
- Sí  $E_n > 2$ , los resultados no son aceptables. [3]

En la Tabla 2 se presentan los valores del error normalizado encontrado para cada laboratorio participante, según el número de serie del termómetro y las temperaturas o puntos de calibración.

Los datos marcados en **negrita** indican, que él  $E_n$  encontrado para estos laboratorios se encuentran en la banda de resultados dudosos ( $1 < E_n \leq 2$ ).

Los datos resaltados indican que el  $E_n$  encontrado para estos laboratorios se encuentra en la banda de resultados no aceptables ( $E_n > 2$ ).

#### 4. DISCUSIÓN

La mayoría de las calibraciones de termómetros de líquido en vidrio realizadas por los laboratorios secundarios de nuestro país, se encuentran en intervalos de -8 °C a 100 °C, razón de la escogencia de este intervalo para el desarrollo del ensayo.

La realización de los diagramas de Youden se limitó hasta 40 °C, debido a que no se contaba con la cantidad de instrumentos para duplicar y alcanzar las temperaturas de 60 °C, 80 °C y 100 °C.

#### 5. CONCLUSIONES

Con la realización de este trabajo se inicia la participación de los Laboratorios Secundarios de nuestro país, en ejercicios de comparación, los cuales ofrecen un medio para evaluar la competencia técnica, la capacidad de trabajo y la calidad de los resultados emitidos por ellos.

Los resultados de este trabajo, contribuyen con el reforzamiento de la infraestructura metrológica a través de: la creación de grupos de trabajo, mejoras en cuanto a equipamiento de los laboratorios y mejoras en la formación del personal técnico de los laboratorios.

Además de obtener las equivalencias estadísticas entre los participantes mediante los errores normalizados, se pudieron obtener los posibles errores aleatorios y sistemáticos cometidos por los participantes mediante un diseño simple y con requerimientos mínimos de análisis.

#### REFERENCIAS

- [1] A. Pérez, "Evaluación estadística, Comparaciones Interlaboratorios – Análisis de Youden. (2004).
- [2] W.J. Youden, "Graphical Diagnosis of Interlaboratory Test Results", extracto del libro Industrial Quality Control, Vol. XV, No. 11, pag. 133-137, 1959.
- [3] A.G. Steele, B.M. Wood and R.J. Douglas, "Quantifying Equivalence for Interlaboratory Comparison of Fixed Points", National Research Council of Canada, Ottawa, Canada, pag. 1-6 (1999).

**Tabla 2.** Errores normalizados por laboratorio.

N/S TLV	Punto de calibración [°C]	Laboratorio 1 $E_n$	Laboratorio 2 $E_n$	Laboratorio 3 $E_n$	Laboratorio 4 $E_n$
7871	-8	3,24	0,46	NP	0,15
	0	2,36	0,92	0,00	0,45
	20	0,29	0,92	0,34	0,00
7884	-8	0,00	0,00	NP	0,00
	0	0,00	0,00	0,53	0,30
	20	0,29	0,46	0,34	0,30
6218	40	2,06	0,92	0,39	1,20
6332	40	3,24	0,92	0,78	0,00
2629	60	0,29	0,92	0,00	0,30
2812	80	0,00	0,00	0,92	1,05
	100	NP	1,84	0,46	0,30

NP: No participo.

# COMPENSACIÓN DE JUNTA FRÍA SIN PUNTO DE HIELO, EN LA CALIBRACIÓN DE INDICADORES PARA TERMOPARES POR SIMULACIÓN ELÉCTRICA

Juan M. Banegas, Franco Marconetti, Javier Acosta  
 Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Santa Fe – Laboratorio de Mediciones y Ensayos  
 Lavaisse 610 – S3004EWB Santa Fe, Argentina  
 +54 (342) 4608585/1570 x 248 – jmbanegas@frsf.utn.edu.ar

**Resumen:** En la calibración de indicadores de temperatura para termopares que incorporan compensación de junta fría (la mayoría de los casos) es necesario corregir esta compensación. Para esto se utiliza una junta fría de referencia (usualmente el punto de hielo) y cables de extensión adecuados a cada tipo de termopar a simular. En este trabajo se propone un método de calibración para corregir la temperatura ambiente sin necesidad del punto de hielo. Como resultado, se obtiene un procedimiento más simple, y que permite reducir significativamente las incertidumbres finales. Este procedimiento se comparó en forma analítica con el método tradicional, y se validó en forma experimental, obteniendo resultados satisfactorios.

## 1. INTRODUCCIÓN

El termopar ó termocupla (en adelante TC) es un elemento capaz de generar, por efecto Seebeck, una tensión ó fuerza electromotriz (fem) que es función de la diferencia de temperatura entre el extremo sometido a la temperatura que se desea medir (junta de medición ó junta caliente) y el extremo en el cual se produce dicha tensión (junta fría). Las tablas de conversión de fem/temperatura para distintos tipos de TC están desarrolladas para una junta fría a 0° [1].

En la mayoría de los casos, las TC se conectan directamente a indicadores de temperatura que convierten la fem generada en unidades de temperatura. No obstante, como el instrumento no está a 0° sino a la temperatura ambiente, la junta fría de la TC tampoco se encuentra a la temperatura de referencia de las tablas de conversión. Por esta razón, prácticamente todos los indicadores cuentan con una “compensación de junta fría” (CJF, ó CJC por sus siglas en inglés), que consiste en medir internamente la temperatura ambiente, y corregir en consecuencia el valor de temperatura indicado.

La calibración de indicadores para TC por simulación eléctrica, consiste en inyectar en sus entradas de medición una tensión equivalente a la fem que generaría el tipo de TC correspondiente, a una determinada temperatura. Si el equipo a calibrar está equipado con CJF, es necesario anular esta compensación utilizando una junta fría de referencia (usualmente el punto de hielo), y cables de extensión adecuados por cada tipo de TC a simular (ver Fig. 1) [2, 3].

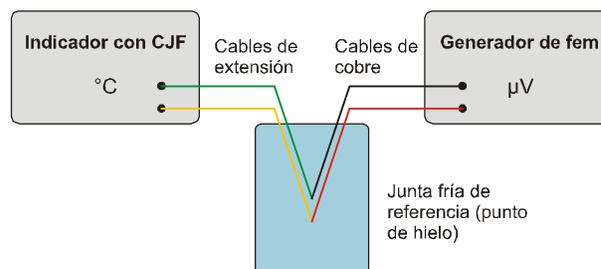


Fig. 1. Arreglo para calibración de indicadores para TC, con CJF mediante punto de hielo

Este método tiene, por lo tanto, dos inconvenientes principales: realizar el punto de hielo cada vez que se efectúa una calibración, y contar con cables de extensión de cada tipo de TC que se desee simular, los cuales además deben estar calibrados. Adicionalmente, la tensión realmente aplicada en los bornes del indicador puede estar afectada por influencias externas, lo que hace necesario ampliar las incertidumbres.

Las incertidumbres totales obtenidas por este método varían según el tipo de TC simulada y el punto de calibración (temperatura simulada). Como ejemplo, las guías de calibración llegan en sus balances de incertidumbre a valores tales como  $\pm 0,2$  °C para una TC tipo K a 100 °C [2], y  $\pm 0,4$  °C para una TC tipo S a 1000 °C [3].

En este último caso, las principales componentes de tal incertidumbre se relacionan con la calibración de los cables de TC y su deriva, y las influencias externas. En este ejemplo, se obtiene dicho

resultado considerando para los cables de TC una incertidumbre de calibración de  $\pm 0,25 \text{ }^\circ\text{C}$  a temperatura ambiente, y una deriva de  $\pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ . No obstante, estos valores pueden ser sensiblemente mayores en la práctica: para una TC tipo S, la incertidumbre expandida de calibración por comparación en medios isotermos es del orden de  $\pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$  [4, 5]; si bien es posible llegar a incertidumbres de  $\pm 0,3 \text{ }^\circ\text{C}$ , esto requiere de calibraciones de más alto nivel metrológico (técnica de puntos fijos) [5].

En el presente trabajo, se propone un método alternativo para la calibración de indicadores de TC con CJF, sin la necesidad de un punto de hielo. Con esto se pretende, en primer lugar, simplificar el proceso, desde el punto de vista de la preparación, el tiempo de calibración, y los equipos necesarios. Adicionalmente, se busca reducir y acotar las fuentes de incertidumbre, mejorando los resultados finales.

## 2. DESARROLLO

### 2.1. Procedimiento propuesto

El procedimiento consiste en inyectar en el indicador una fem equivalente a la TC a simular (corregida por la temperatura ambiente), mediante un generador (calibrador), utilizando un par de cables de cobre. La fem en bornes del indicador se mide con un par adicional de cables, utilizando un multímetro digital calibrado (ver Fig. 2), que brinda parcialmente la trazabilidad.

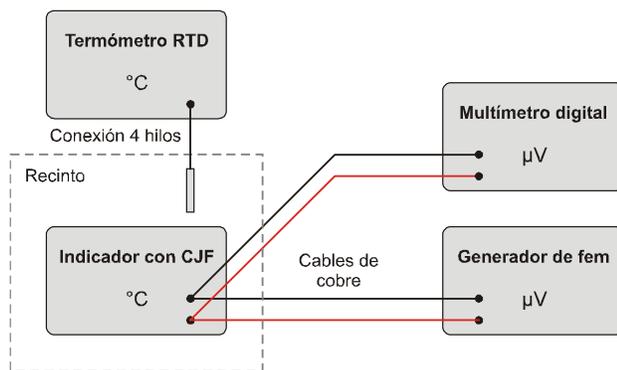


Fig. 2. Arreglo para calibración de indicadores para TC, con CJF sin uso del punto de hielo

Para contrarrestar la CJF del indicador, la temperatura ambiente se mide con un sensor de termorresistencia de platino (RTD) de referencia,

conectado a un indicador para RTD (termómetro RTD) con conexión a 4 hilos. Ambos equipos deben estar calibrados, completando la trazabilidad.

Para asegurar una correcta compensación, es necesario que el indicador esté en equilibrio térmico con el ambiente, y la RTD brinde mediciones suficientemente estables. Para lograr esto, el equipo se coloca en un pequeño recinto (ver Fig. 3), que evita corrientes de aire y limita las influencias externas transitorias, tales como las que podría provocar el operador al desplazarse en las inmediaciones del instrumental.



Fig. 3. Recinto para calibración, incluye soporte para la RTD y conexiones para los equipos.

Finalmente, la temperatura de referencia simulada en bornes del indicador, se obtiene mediante:

$$t_{ref} = t_{90} ( fem_{MMP} + E(t_{amb}) ) \quad (1)$$

$t_{90}(fem)$  Polinomio de temperatura en función de fem (conversión inversa) [1], propio de cada tipo de TC.

$fem_{MMP}$  Tensión medida por el multímetro en  $\mu\text{V}$ .

$E(t)$  Polinomio de fem en función de temperatura (conversión directa) [1], propio de cada tipo de TC.

$t_{amb}$  Temperatura ambiente medida con la RTD conectada al termómetro de RTD en  $^\circ\text{C}$  (promedio de las mediciones al principio y al final de cada punto de calibración).

En resumen, los pasos a seguir para obtener la temperatura de referencia a comparar con la lectura del indicador son:

- Obtener la fem equivalente a la TC simulada para la temperatura ambiente medida, utilizando el polinomio correspondiente.
- Sumar esta fem a la tensión aplicada en bornes del indicador, medida con el multímetro.
- Convertir este valor de fem total en temperatura, con el polinomio respectivo.

## 2.2. Análisis de incertidumbres

En la calibración del indicador se determina el error de la lectura en cada punto mediante:

$$e = t_{med} - t_{ref} = t_{med} - t_{90} (fem_{MMP} + E(t_{amb})) \quad (2)$$

Las variables que intervienen son, por lo tanto: la lectura del indicador ( $t_{med}$ ), la fem aplicada en sus bornes ( $fem_{MMP}$ ), y la temperatura ambiente ( $t_{amb}$ ). Además hay que considerar los errores propios de las conversiones mediante los polinomios.

**Lectura del indicador:** Se obtiene directamente en unidades de temperatura, y está afectada por las siguientes incertidumbres:

- $u(r_{IBC})$  Resolución finita del indicador bajo calibración, considerada con distribución rectangular y ancho de intervalo igual a la resolución.
- $u(S_{IBC})$  Dispersión de los valores medidos en el mismo punto correspondientes al IBC. Su distribución es normal, y la incertidumbre se estima con el desvío estándar experimental del promedio (desvío estándar de las lecturas, dividido por la raíz del número de mediciones).

**Fem aplicada al indicador:** La fem se obtiene en  $\mu V$ , y se convierte a temperatura utilizando el polinomio correspondiente, como se indica en la fórmula (1). No obstante, para realizar los cálculos de incertidumbre resulta más conveniente contar con un coeficiente de sensibilidad que permita convertir de forma más simple la fem medida en temperatura. Dicho coeficiente, en  $^{\circ}C/\mu V$ , es la inversa del coeficiente de Seebeck determinado para el punto de calibración.

Las componentes de incertidumbre en la medición de la fem son las siguientes:

- $u(r_{MMP})$  Resolución finita del multímetro patrón, considerada con distribución rectangular y ancho de intervalo igual a la resolución.
- $u(e_{MMP})$  Exactitud del multímetro para la medición de tensión, especificada a 1 año (incluye deriva entre calibraciones). Su distribución es normal, con  $k=2,6$  (garantizado por el fabricante y confirmado en la calibración).
- $u(S_{MMP})$  Dispersión de los valores medidos por el multímetro, debido a inestabilidades, ruidos y otras influencias externas. Su distribución es normal, y la incertidumbre se estima con el desvío estándar de la media.

No se tienen en cuenta otras posibles influencias externas, ya que como la medición se realiza directamente en bornes del indicador, cualquier tensión extraña también sería medida y por lo tanto incorporada en el cálculo. Las variaciones temporales, ruido, e inestabilidades, son tenidas en cuenta mediante la medición repetida del valor aplicado.

**Temperatura ambiente:** La temperatura para el cálculo se obtiene del promedio de dos mediciones, una realizada al principio y la otra al final de cada punto de calibración. Las componentes de incertidumbre asociadas a esta variable son:

- $u(t_{RTD})$  Incertidumbre total de la termorresistencia patrón, resultante de la combinación de la incertidumbre de calibración y la deriva. Tiene distribución normal con  $k=2$ .
- $u(m_{RTD})$  Exactitud del termómetro de RTD. Se utiliza la exactitud a 1 año especificada, con lo que incluye la deriva entre calibraciones. Su distribución es normal, con  $k=2$ .
- $u(r_{RTD})$  Resolución finita del termómetro de RTD, considerada con distribución rectangular y ancho de intervalo igual a la resolución.
- $u(est_{ta})$  Estabilidad de la temperatura ambiente. Se estima con una distribución rectangular cuyo ancho de intervalo es la diferencia entre las mediciones de temperatura antes y después de la calibración del punto.

Como se observa en la ecuación (1), la temperatura ambiente en realidad se convierte en tensión, y luego (totalizada con la fem aplicada) se convierte nuevamente en unidades de temperatura. De esta manera, las variaciones en la temperatura ambiente tienen una influencia en el valor de referencia que no es lineal: por ejemplo, una variación de 1 °C en la temperatura ambiente, representa solamente una variación de 0,6 °C en el valor de referencia, simulando una TC tipo S a 500 °C. Estas diferencias se explican por la variación del coeficiente de Seebeck a diferentes temperaturas, lo cual es propio de cada tipo de TC.

Por simplicidad, en los cálculos de incertidumbre no se realizarán correcciones relacionadas con este aspecto, asumiendo que la influencia de las variaciones de la temperatura ambiente en el valor de referencia es directa. Esto se justifica teniendo en cuenta lo siguiente: en primer lugar, las diferencias son siempre por defecto, por lo cual si no se realizan correcciones, se está del lado de la seguridad; además, las incertidumbres relacionadas con la medición de esta temperatura no tienen una influencia significativa, comparadas con el resto de las componentes. Finalmente, esta diferencia en muchos casos resulta realmente despreciable (por ejemplo, en la simulación de una TC tipo K, una diferencia de 1 °C en la temperatura ambiente, resulta en una diferencia de 0,92 °C en la temperatura de referencia a 500 °C).

**Errores de conversión:** Los polinomios para conversión inversa tienen asociado un error de conversión, que varía por cada tipo de TC y en cada intervalo de temperaturas [1]. Por el contrario, las conversiones directas están exentas de este error. La incertidumbre asociada es:

$u(\text{conv})$  Error propio del polinomio, según se indica en la norma de referencia. Se considera con distribución rectangular.

### 2.3. Validación experimental

Para asegurar la factibilidad del método propuesto, se realizaron varias experiencias durante los meses de Abril y Mayo de 2012, las cuales permitieron ajustar los detalles del procedimiento.

La validación se realizó mediante la comparación de resultados obtenidos con el método del punto del hielo (considerado de referencia) y con el método propuesto, en la calibración de dos termómetros digitales por simulación de TC tipos J y K. Para

obtener los resultados correspondientes al método del punto de hielo, el termómetro fue calibrado por un laboratorio externo, acreditado por el Organismo Argentino de Acreditación, y perteneciente a la Red del Servicio Argentino de Calibración (Red SAC).

Como criterio de aceptación de los resultados, se establece que las mediciones obtenidas por ambos laboratorios tengan *compatibilidad metrológica* (VIM 2.47 [6]). Para facilitar la comparación, como *valores medidos* se utilizan los errores determinados para los indicadores en cada punto de medición. La incertidumbre de la diferencia de los errores determinados por ambos laboratorios, se obtiene mediante la combinación (sumatoria cuadrática) de las incertidumbres informadas por cada laboratorio.

Teniendo en cuenta todo lo anterior, el criterio de aceptación para una probabilidad de cobertura de aproximadamente 95% ( $k=2$ ), es que en cada punto calibrado se cumpla lo siguiente:

$$\frac{|e_{lab} - e_{ref}|}{\sqrt{U_{lab}^2 + U_{ref}^2}} \leq 1 \quad (3)$$

$e_{lab}$  Error determinado por el Laboratorio con el método propuesto.

$e_{ref}$  Error determinado con el método de referencia utilizando punto de hielo.

$U_{lab}$  Incertidumbre estimada por el Laboratorio

$U_{ref}$  Incertidumbre del método de referencia

## 3. RESULTADOS

### 3.1. Resultados analíticos

A partir de las consideraciones realizadas en el punto 2.2, se elaboró el balance de incertidumbres correspondiente a la calibración de un indicador para TC tipo K, con resolución de 0,1 °C, en el punto de 100 °C (ver Tabla 1). La incertidumbre expandida resultó  $\pm 0,106$  °C, aproximadamente la mitad del valor de  $\pm 0,2$  °C citado anteriormente [2].

Realizando el mismo análisis para la simulación de una TC tipo S en el punto de 1000 °C (no reproducido aquí por cuestiones de espacio), se obtiene una incertidumbre de  $\pm 0,270$  °C. Esto resulta casi 1,5 veces menor al de la referencia [3].

FUENTE	DST.	ESTIMADO	Inc. Est. $u(x_i)$	$c_i$	$c_i \cdot u(x_i)$
$u(r_{MMP})$ Resolución multímetro	R	0,1 $\mu V$	0,029 $^{\circ}C$	0,024 $^{\circ}C/\mu V$	0,001 $^{\circ}C$
$u(e_{MMP})$ Exactitud multímetro	N	$\pm$ 3,619 $\mu V$	1,392 $^{\circ}C$	0,024 $^{\circ}C/\mu V$	0,033 $^{\circ}C$
$u(S_{MMP})$ Dispersión lecturas fem	N	1,1 $\mu V$	0,348 $^{\circ}C$	0,024 $^{\circ}C/\mu V$	0,008 $^{\circ}C$
$u(r_{IBC})$ Resolución indicador	R	0,1 $^{\circ}C$	0,029 $^{\circ}C$	1	0,029 $^{\circ}C$
$u(S_{IBC})$ Repetibilidad indicador	N	0,0 $^{\circ}C$	0,000 $^{\circ}C$	1	0,000 $^{\circ}C$
$u(t_{RTD})$ Incertidumbre RTD	N	0,024 $^{\circ}C$	0,012 $^{\circ}C$	1	0,012 $^{\circ}C$
$u(m_{RTD})$ Exactitud medidor RTD	N	0,020 $^{\circ}C$	0,010 $^{\circ}C$	1	0,010 $^{\circ}C$
$u(r_{RTD})$ Resolución medidor RTD	R	0,001 $^{\circ}C$	0,000 $^{\circ}C$	1	0,000 $^{\circ}C$
$u(est_{ta})$ Estabilidad temp. ambiente	R	0,004 $^{\circ}C$	0,001 $^{\circ}C$	1	0,001 $^{\circ}C$
$u(conv)$ Error de conversión	R	$\pm$ 0,04 $^{\circ}C$	0,023 $^{\circ}C$	1	0,023 $^{\circ}C$
Incertidumbre estándar combinada					0,053 $^{\circ}C$
<b>Incertidumbre expandida para aprox. 95% de cobertura (k=2)</b>					<b>0,106 <math>^{\circ}C</math></b>

Tabla 1. Balance de incertidumbre en la simulación de TC tipo K a 100  $^{\circ}C$ .

### 3.2. Resultados experimentales

Por cuestiones de espacio, sólo se reproducen los resultados obtenidos para uno de los termómetros calibrados, en la simulación de una TC tipo K. La Tabla 2 resume los resultados obtenidos de error e incertidumbre para varios puntos por ambos métodos. Además, se ha calculado para cada punto el valor de la ecuación (3), para verificar que las mediciones son compatibles.

PUNTO $^{\circ}C$	REFERENCIA		PROPUESTO		EC. (3) $\leq 1$
	$e_{ref}$	$U_{ref}$	$e_{lab}$	$U_{lab}$	
-20	-0,1	0,2	0,060	0,104	0,708
0	0,0	0,2	0,057	0,102	0,253
25	0,0	0,2	0,098	0,106	0,433
100	-0,1	0,2	0,014	0,106	0,502
200	-0,1	0,2	0,023	0,110	0,539
300	-0,1	0,2	0,029	0,109	0,564
500	-0,1	0,2	-0,014	0,117	0,369
600	-0,1	0,2	-0,066	0,119	0,144

Tabla 2. Resultados de la determinación del error con ambos métodos, para simulación de TC tipo K.

Como se observa en todos los casos, los resultados son metrológicamente compatibles, lo que permite asegurar que los resultados obtenidos mediante el método propuesto, son válidos en comparación con los obtenidos con el método de referencia.

En la siguiente figura se grafican los resultados para una mejor visualización de los mismos.

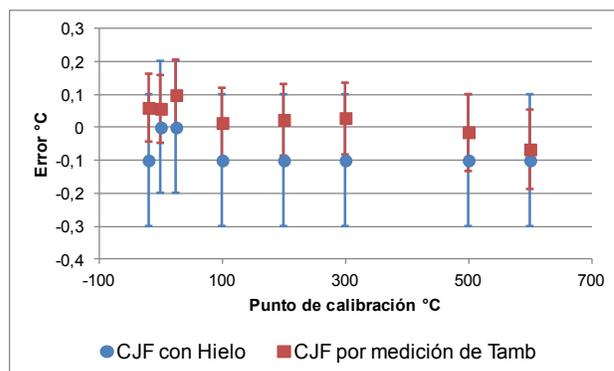


Fig. 4. Comparación de resultados con ambos métodos, para simulación de TC tipo K.

Los resultados obtenidos para este termómetro en la medición de TC tipo J, y para el segundo termómetro en la medición de TC tipo J y K, son muy similares a los expuestos, resultando válidos en todos los casos.

### 4. DISCUSIÓN

El método propuesto tiene una serie de ventajas con respecto al método tradicional de calibración de indicadores de TC con CJF, a saber:

- No requiere la preparación de un punto de hielo en cada calibración, con el consiguiente ahorro de tiempo y la simplificación del procedimiento.
- Todas las conexiones se hacen con cables de cobre, no se necesitan cables de extensión calibrados de cada tipo de TC a simular, lo que reduce el número de equipos calibrados necesarios, y universaliza el procedimiento para cualquier tipo de TC (incluso las menos comunes).
- La medición de la fem aplicada se realiza en los mismos bornes de medición del instrumento, por lo cual ya se tienen en cuenta todas las posibles influencias externas.
- Como la fem aplicada es medida, no es necesario que la fuente de tensión esté calibrada (sólo que sea suficientemente estable).
- Por las razones anteriores, la incertidumbre total de este método es sustancialmente menor a la incertidumbre obtenida mediante la CJF con el punto de hielo.

Como contraparte, este método requiere una serie de equipos adicionales calibrados, a saber: una RTD de referencia, un termómetro de RTD, y un multímetro con la suficiente exactitud. No obstante, todos estos elementos están normalmente disponibles en cualquier laboratorio de calibración en el área de temperatura, por lo cual esto no resulta un inconveniente, ni requiere una inversión adicional.

Por otra parte, el tratamiento de datos resulta un poco más complicado, ya que deben realizarse varias conversiones de temperatura en fem y viceversa, y se deben calcular los coeficientes de sensibilidad de las TC en cada punto de calibración. Sin embargo, todo esto puede realizarse en forma automática utilizando cualquier planilla de cálculos comercial; de esta manera, el tratamiento de datos es transparente para el operador, quien sólo debe cargar los datos en la planilla, como para cualquier calibración.

## 5. CONCLUSIONES

El método propuesto resulta, desde el punto de vista de su ejecución, mucho más sencillo y rápido que el procedimiento comúnmente utilizado, y es realizable a partir de equipos disponibles en cualquier

laboratorio de metrología de temperatura. De esta manera, su aplicación en los laboratorios es prácticamente inmediata.

Los resultados obtenidos en forma analítica, permiten demostrar que este método posibilita la reducción de la incertidumbre total de la calibración en forma notable, al eliminar algunas de sus mayores componentes.

A su vez, los resultados obtenidos en las comparaciones experimentales, permiten validar la metodología, ya que los resultados son metrológicamente compatibles con los del método anterior, ampliamente aceptado.

Por estas razones, se puede concluir que este método es muy conveniente, tanto desde el punto de vista de su aplicación práctica, como por las ventajas que presenta en cuanto a los resultados obtenidos.

## AGRADECIMIENTOS

Al Ing. Silvio Testa, docente jubilado de nuestra casa de estudios y Responsable Técnico del Laboratorio, por su incansable y desinteresado apoyo y ejemplo.

## REFERENCIAS

- [1] Norma IEC 584-1, "Thermocouples – Part 1: reference tables", IEC, 1995.
- [2] INTI Física y metrología, "PEC07: Calibración de indicadores de temperatura y simuladores de termómetros de resistencia y termopares", INTI, 2011.
- [3] Technical Committee of Thermometry, "EURAMET cg-11: Guidelines on the Calibration of Temperature Indicators and Simulators by Electrical Simulation and Measurement", EURAMET e.V., 2011.
- [4] OIML, "Guide to practical temperature measurements", OIML, 1991.
- [5] Bedford R.E., Bonnier G., Maas H., Pavese F, "Techniques for Approximating the International Temperature scale of 1990", BIPM, Cap. 18, 1997.
- [6] JCGM, "JCGM 200:2008: Vocabulario Internacional de Metrología – Conceptos fundamentales y generales, y términos asociados (VIM)", BIPM, 2008.

# PROPAGACIÓN DE INCERTIDUMBRE EN LA CALIBRACIÓN DE HIGRÓMETROS DIGITALES CON UN MEDIDOR DE TEMPERATURA DE PUNTO DE ROCÍO COMO PATRÓN.

Dávila P. Jesús.

Centro Nacional de Metrología (CENAM)  
Km 4.5 Carretera a Los Cués, El Marqués, Qro. C. P. 76246  
(+52) 442 2110500 ext. 3395, [jdavila@cenam.mx](mailto:jdavila@cenam.mx)

**Resumen:** La medición de humedad relativa en el ambiente es importante en diferentes sectores como los son alimentos, farmacéuticos, investigación y otros. En la actualidad existe una gran variedad de higrómetros que deben ser calibrados contra instrumentos de mejor exactitud. La calibración de medidores de humedad generalmente se realiza en dos esquemas, a) una cámara de humedad controlada con un instrumento patrón b) un generador de humedad como patrón. En el esquema a) generalmente se usan medidores de humedad con sensores capacitivos. Algunas características de estos sensores son un inconveniente al usarlo como patrón, como lo es la histéresis y la deriva a largo plazo. Una alternativa es el uso de medidores de temperatura de punto de rocío como patrón. En este trabajo se presenta la propagación de incertidumbre en la conversión de punto de rocío a humedad relativa, la comparación de resultados de calibración de un medidor de humedad relativa contra un patrón con sensor capacitivo y un medidor de temperatura de punto de rocío.

## 1. INTRODUCCIÓN

El uso de medidores de humedad relativa en diferentes sectores, tales como alimentos, farmacéuticos, investigación entre otros, se ha incrementado notablemente en los últimos años.

Las nuevas tecnologías en el desarrollo de sensores de humedad permiten contar con instrumentos de mayor exactitud a un menor costo. Para asegurar la confiabilidad de las mediciones de humedad, estos instrumentos se calibran contra instrumentos de mejor exactitud.

Existen diversos esquemas de calibración de medidores de humedad, los más comunes son, el uso de un sistema de generación de humedad y un medidor de humedad patrón ó un sistema de generación de humedad como patrón.

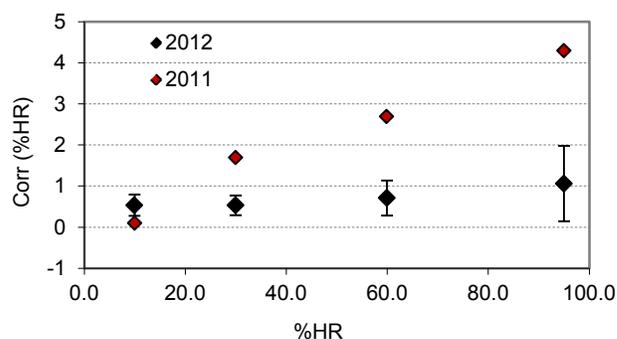
En laboratorios de calibración de medidores de humedad, comúnmente se usa un sistema de generación de humedad y un instrumento patrón para calibrar los instrumentos bajo calibración [1]. También es común que el instrumento patrón sea un medidor de humedad con sensor tipo capacitivo.

Los medidores de humedad con sensor capacitivo, son instrumentos que se adaptan fácilmente a

diferentes aplicaciones, sin embargo, estos instrumentos tienden a derivar en periodos de tiempo relativamente cortos y tienen efecto de histéresis.

La deriva en un higrómetro capacitivo ocurre debido a diferentes aspectos como lo son el envejecimiento, contaminación ó exposición del elemento sensor a condiciones extremas de humedad, temperatura, presión, entre otras.

En la figura 1 se muestra la deriva de un medidor de humedad en un periodo de un año.



**Figura 1.** Deriva de un medidor digital en un periodo de un año.

El efecto de histéresis es una característica que se presenta en los sensores de humedad tipo capacitivos. Este efecto se debe a la facilidad que tiene el sensor de absorber o liberar las moléculas de agua ante los cambios de humedad en el ambiente. El efecto de histéresis en la calibración de medidores de humedad se considera como una fuente de incertidumbre.

La histéresis se determina al realizar las mediciones desde el punto más bajo (*H1*) de humeada al más alto. Después de medir en el punto más alto se repite la medición en el punto más bajo (*H2*); la histéresis se obtiene de la diferencia de las correcciones obtenidas en el punto más bajo. Finalmente la incertidumbre por histéresis  $u_h$  se calcula con la ecuación 1.

$$u_h = \frac{(C1-C2)}{\sqrt{12}} \quad (1)$$

Donde *C1* y *C2* son los valores de corrección obtenidos en la primera y segunda medición en el punto más bajo de humedad.

De lo anterior, si el instrumento patrón es un sensor capacitivo, entonces su efecto de histéresis ocasionará una subestimación en el cálculo de incertidumbre.

Una alternativa de instrumento patrón es el medidor de temperatura de punto de rocío por espejo enfriado. Con la medición de temperatura de punto de rocío y temperatura ambiente, es posible calcular la humedad relativa con la ecuación 2 [2].

$$\%HR = \frac{e(Td)}{e(T)} \cdot \frac{f(P,td)}{f(P,t)} \cdot 100 \quad (2)$$

Donde  $e(Td)$  es la presión de vapor de agua a la temperatura de punto de rocío,  $e(T)$  es la presión de vapor de agua a la temperatura ambiente,  $f(P,td)$  es el factor de corrección de  $e(Td)$  debido a su desviación con respecto a un gas ideal.

Por el principio de operación, los medidores de temperatura de punto de rocío son menos susceptibles a derivas a largo plazo y no presentan efecto de histéresis.

Para usar un medidor de temperatura de punto de rocío como patrón, se debe considerar la conversión de la medición de temperatura de punto de rocío y temperatura ambiente a humedad relativa y

posteriormente la propagación de incertidumbre debida a la conversión.

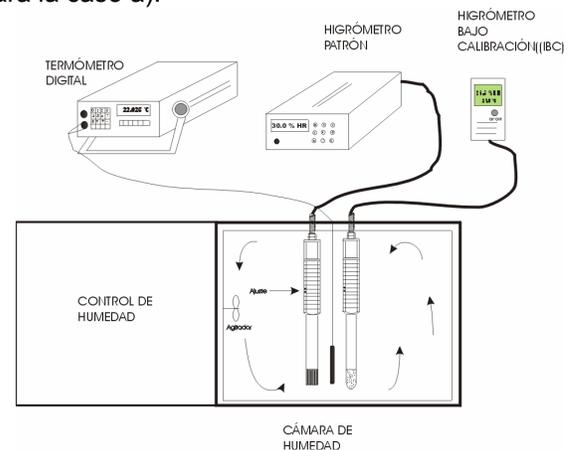
En el desarrollo de este trabajo se comparan los métodos y resultados obtenidos en la calibración al usar un medidor de humedad relativa como patrón contra los obtenidos con un medidor de temperatura de punto de rocío como patrón.

## 2. CALIBRACIÓN EN HUMEDAD RELATIVA

Se realizó la calibración en humedad relativa bajo dos esquemas de calibración a) Sensor de humedad como patrón, comparación directa b) medidor de temperatura de punto de rocío como patrón, comparación indirecta. El procedimiento de calibración está basado en [1].

### Calibración HR vs HR.

En la figura 2 se muestra el esquema de calibración para la caso a).



**Figura 2.** Esquema de calibración con un medidor de humedad como patrón.

En este trabajo la medición de temperatura se realizó con un termómetro de resistencia de platino PT100 tipo industrial.

El mensurando de la calibración es la corrección de la medición [1].

$$CR = [(HRp+CR') - HRIBC] + [\delta(HR)t + \delta(HR)hist + \delta(HR)stb + \delta(HR)hmg]$$

Donde *CR* es el valor de corrección resultante a la lectura del Instrumento Bajo Calibración (IBC) en % de humedad relativa; (*HRp + CR'*) es la lectura corregida del patrón (en % de humedad relativa);

$CR'$  es el valor de corrección de la lectura del patrón (en % de humedad relativa).  $(HR)IBC$  es la lectura del instrumento bajo calibración (en % de humedad relativa);  $\delta(HR)t$  es el valor de corrección por efecto por temperatura (en % de humedad relativa).

Las fuentes de incertidumbre en la calibración de medidores de humedad y su descripción se presentan en la tabla 1.

**Tabla 1.** Fuentes de incertidumbre en la calibración de medidores de humedad relativa.

Instrumento	Fuente de incertidumbre	Descripción
Patrón	$u_P$	Incertidumbre del Patrón
Cámara de prueba	$u_G$	Incertidumbre por gradientes
	$u_E$	Incertidumbre por estabilidad
Instrumento bajo calibración	$u_{res}$	Incertidumbre por resolución
	$u_{his}$	Incertidumbre por histéresis
	$u_{ec}$	Incertidumbre por repetibilidad de las lecturas

**Calibración  $td$  y  $t$  vs  $HR$**

Para la calibración en humedad relativa con un medidor de temperatura de punto de rocío como patrón, es necesario realizar la conversión a humedad relativa y la propagación de incertidumbre en la ecuación (1).

Para calcular el valor de  $HR$  a partir de valores medidos de  $td$  se usa la ecuación (2), la cual relaciona ambas magnitudes. En este caso se requiere conocer el valor de la temperatura ambiente  $t$ .

La propagación de incertidumbre de los valores calculados se obtiene con la relación matemática entre las magnitudes. La propagación de la incertidumbre a  $HR$  debida a la incertidumbre de  $td$  y  $t$  se obtiene con la ecuación (3), y se obtiene de acuerdo a la guía para la expresión de incertidumbres [3] [4].

$$u_{HR} = HR \cdot \sqrt{\left(\frac{ue(Td)}{e(Td)}\right)^2 + \left(\frac{ue(T)}{e(T)}\right)^2} \quad (3)$$

Donde

$$ue(Td) = \frac{de(Td)}{dTd} \cdot uTd \quad (4)$$

$$ue(t) = \frac{de(T)}{dT} \cdot uT \quad (5)$$

Las fuentes de incertidumbre en la calibración con un medidor de temperatura de punto de rocío como patrón se describen de igual manera en la tabla 1. Donde la incertidumbre  $u_P$  corresponde al resultado de la ecuación (3).

**3. RESULTADOS DE CALIBRACIÓN**

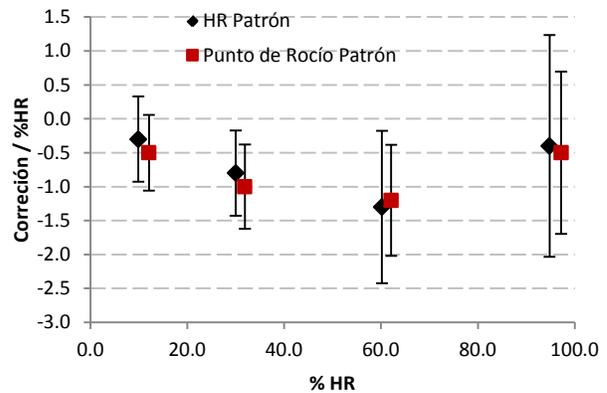
La calibración se realizó en la cámara de prueba de un generador de humedad por el método de dos presiones; el generador solo se usó como medio de generación de humedad y no como patrón.

Las calibraciones se realizaron a 10 %, 30 %, 60 % y 95 %. En cada punto de prueba se tomaron 10 lecturas en un periodo de tiempo mayor a 20 minutos.

Ambas calibraciones se realizaron a una temperatura de 22 °C a presión atmosférica de aproximadamente 81 kPa.

**Resultados de calibración con medidor de humedad relativa como patrón.**

En la figura 3 se muestran los resultados de la calibración con ambos métodos.



**Figura 3.** Resultados de calibración

En la tabla 2 se muestran los valores de incertidumbre de cada fuente en cada punto de prueba.

**Tabla 2.** Resultados de calibración con un medidor de humedad relativa como patrón.

Descripción	10%	30%	60%	95%
Incertidumbre del patrón	0.3	0.3	0.6	0.8
Incertidumbre por gradientes	0.07	0.07	0.08	0.14
Incertidumbre por estabilidad	0.05	0.05	0.07	0.08
Incertidumbre del IBC(lecturas)	0.02	0.02	0.01	0.04
Incertidumbre del IBC(resol)	0.03	0.03	0.03	0.03
Incertidumbre por histéresis (IBC)	0	0	0	0
$u$ combinada	0.3	0.3	0.6	0.8
$U$ expandida ( $k=2$ )	0.6	0.6	1.1	1.6

De la tabla 2, el valor de incertidumbre del patrón se obtuvo de la calibración contra un generador de humedad por el método de dos presiones.

En la tabla 3 se muestran los valores de incertidumbre de cada fuente para cada punto de prueba obtenidos de la calibración contra un medidor de temperatura de punto de rocío.

**Tabla 3.** Resultados de calibración con un medidor de temperatura de punto de rocío como patrón.

Descripción	10%	30%	60%	95%
Incertidumbre del patrón	0.21	0.25	0.36	0.55
Incertidumbre por gradientes	0.07	0.07	0.08	0.14
Incertidumbre por estabilidad	0.05	0.05	0.07	0.08
Incertidumbre del IBC(lecturas)	0.02	0.02	0.01	0.04
Incertidumbre del IBC(resol)	0.03	0.03	0.03	0.03
Incertidumbre por histéresis(IBC)	0.16	0.16	0.16	0.16
$u$ combinada	0.3	0.3	0.4	0.6
$U$ expandida ( $k=2$ )	0.6	0.6	0.8	1.2

El valor de incertidumbre del patrón, se obtuvo al evaluar y sustituir (4) y (5) en de la ecuación (3); donde  $u_t = 0.05 \text{ } ^\circ\text{C}$  y  $u_{td} = 0.08 \text{ } ^\circ\text{C}$ .

#### 4. DISCUSIÓN

Al comparar los resultados de la tabla 2, se observa que la principal fuente de incertidumbre es la del patrón, mientras que en la tabla 3 son la del patrón y

la de histéresis. Sin embargo, en el caso de la tabla 2, la histéresis aparentemente no aporta a la incertidumbre expandida y esto se debe a que el higrómetro patrón y el instrumento bajo calibración se vieron afectados por el efecto de histéresis.

Por otro lado, la incertidumbre de la conversión de temperatura de punto de rocío y temperatura a humedad relativa, es notablemente menor que la del medidor de humedad relativa.

#### 5. CONCLUSIONES

Se realizó la calibración de un medidor de humedad relativa bajo dos esquemas, uno formado por un generador de humedad (como medio de calibración) con un medidor de humedad relativa como patrón y otro esquema de la misma manera con un generador de humedad y un medidor de temperatura de punto de rocío como patrón.

Se compararon los resultados obtenidos, donde las diferencias de los valores de correcciones de la medición de humedad del instrumento bajo calibración en ambos esquemas son consistentes.

En el cálculo de incertidumbre, al usar un medidor de humedad relativa, se observó que la incertidumbre por histéresis es cero. Esto debido a que el higrómetro patrón y el instrumento bajo calibración presentan el mismo efecto de histéresis. Se debe considerar un procedimiento para no subestimar la incertidumbre por histéresis en el caso de usar un higrómetro capacitivo.

La incertidumbre del medidor de temperatura de punto de rocío como patrón es menor a la del medidor de humedad relativa, por lo que al usarlo como patrón, la incertidumbre expandida del instrumento bajo calibración es menor hasta en un 0.4 % HR.

#### REFERENCIAS

- [1] CENAM, EMA, "Guía técnica sobre trazabilidad e incertidumbre de medición en la calibración de higrómetros de humedad", Abril 2008.
- [2] Sonntag D., "The history of formulation and measurements of saturation water vapour pressure". Third International Symposium of Humidity and Moisture; 1, 1998, pp.93-102.

- [3] ISO GUM, "Guide to expression of the uncertainty in Measurement". BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAP, IUPAC, OIML, 1993.
- [4] Jesús Dávila, Enrique Martines, "Propagación de incertidumbre en la conversión de algunas magnitudes de humedad", Simposio de Metrología 2006.

# CARACTERIZACIÓN EN CONTENIDO DE HUMEDAD DE TARTRATO DE SODIO DIHIDRATADO Y DE CITRATO DE POTASIO MONOHIDRATADO

Martines López E., Lira Cortés L.  
Centro Nacional de Metrología  
Km 4.5 Carretera a Los Cués, El Marqués, Querétaro, Qro.  
442-2110500, ext 3420, emartine@cenam.mx

**Resumen:** Algunos de los instrumentos que se usan con frecuencia para medir el contenido de humedad en materiales sólidos son las termobalanzas y los medidores Karl-Fisher, los cuales requieren calibración. Una de las formas para verificar o calibrar estos instrumentos en la magnitud de contenido de humedad, es mediante el uso de materiales de referencia.

Estos materiales están disponibles comercialmente, sin embargo las especificaciones dadas por los fabricantes en ocasiones son incompletas, al no indicar el valor de contenido de humedad (o el origen de la trazabilidad de los resultados presentados), ni sus condiciones de manejo o uso.

Para poder usar estos materiales con fines metrológicos, es necesario caracterizarlos y así obtener su valor de contenido de humedad, su incertidumbre y las condiciones ambientales en que se deben manejar o usar.

En este trabajo se presenta la caracterización de dos de los materiales que tienen mayor aplicación, como son el de tartrato de sodio dihidratado y el citrato de potasio monohidratado. Se describe el proceso de caracterización seguido para obtener su valor de contenido de humedad así como su nivel de higroscopicidad.

## 1. INTRODUCCIÓN

Las termobalanzas y los equipos Karl-Fisher son algunos de los equipos que se usan con frecuencia para medir el contenido de humedad en distintos materiales sólidos, los cuales requieren calibrarse o verificarse para asegurar la trazabilidad y confiabilidad de sus mediciones.

La calibración o verificación de estos equipos generalmente se realiza con materiales de referencia cuyo contenido de humedad es conocido.

Para seleccionar un candidato a material de referencia en humedad, se requiere: que su valor de contenido de humedad se pueda determinar preferentemente con un método primario, que tenga una incertidumbre pequeña, que sea estable ante las condiciones ambientales (es decir, que no sea higroscópico), que se pueda obtener de alta pureza y que sea de fácil manejo [1].

Algunos materiales que se han utilizado como materiales de referencia para la medición del contenido de humedad son: oxalato de potasio monohidratado,  $\alpha$ -lactosa monohidratada, tartrato de sodio dihidratado, citrato de potasio monohidratado, entre otros [1, 2, 3]. También el agua se ha utilizado como material de referencia, sin embargo ésta presenta alta volatilidad por lo que se requiere un manejo apropiado [1].

Dos de los materiales que se usan con mayor frecuencia son el tartrato de sodio dihidratado y el citrato de potasio monohidratado, el primero tiene un valor teórico de 15.66 % y el segundo de 5.55 % en contenido de humedad [2]. En particular el tartrato de sodio se usa en procesos de verificación o calibración de medidores Karl-Fisher [1, 2, 3, 4].

Los materiales antes descritos se pueden adquirir comercialmente y con alta pureza, sin embargo, con frecuencia los fabricantes no proveen información sobre su contenido de humedad, su nivel de higroscopicidad y tampoco sobre las condiciones en que se puede determinar su contenido de humedad (temperatura, masa de la muestra y tiempo de secado). Por lo anterior y para asegurar la trazabilidad a patrones nacionales, es necesario realizar un proceso de caracterización que permita obtener esta información.

Aunque existen técnicas como la termogravimetría (TG) o el análisis térmico diferencial (DTA por sus siglas en inglés) que se pueden emplear para caracterizar estos materiales [2], en muchos de los casos con éstas no se obtiene la resolución suficiente para obtener la exactitud deseada, además de que estos equipos son costosos; por tal razón, en este trabajo se propone el uso de un horno de secado para determinar el valor de contenido de humedad y un sistema de medición de condiciones ambientales para evaluar el nivel de higroscopicidad de los mismos.

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos del contenido de humedad para ambos materiales, su nivel de higroscopicidad y la incertidumbre de los valores obtenidos.

## 2. DESARROLLO

### 2.1 Cálculo del contenido de humedad

El tartrato de sodio dihidratado y el citrato de potasio monohidratado, son sales que tienen moléculas de agua unidas mediante enlaces iónicos, estas moléculas se encuentran incorporadas a la estructura cristalina de estos compuestos por lo que el agua no se encuentra incrustada en los poros como agua libre. El proceso de separación del agua presente en compuestos iónicos se obtiene mediante el calentamiento.

El tartrato de sodio contiene dos moléculas de agua, mientras que el citrato de potasio contiene una, sin embargo algunos compuestos iónicos pueden contener hasta 12 hidratos. La fuerza de enlace de cada hidrato al compuesto es diferente y por lo tanto la temperatura de separación también es diferente. Los primeros hidratos tienden a separarse a baja temperatura (o en ambientes secos) mientras que los siguientes requieren mayor temperatura [2].

Para calcular el contenido de humedad de compuestos hidratados se requiere conocer la masa molar ( $m_{xi}$ ) de los elementos involucrados y el número de moles ( $n_i$ ) de cada elemento. El contenido de humedad en base húmeda [5] se calcula mediante la ecuación,

$$H/\% = \frac{m_{H_2O}}{m_T} \cdot 100 = \frac{m_{H_2O}}{\sum_{i=1}^N n_i m_{xi} + m_{H_2O}} \cdot 100 \quad (1)$$

Donde  $m_{H_2O}$  es la masa molar del agua presente en el material.

Aplicando la ecuación (1) para tartrato de sodio dihidratado ( $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), se obtiene,

$$H/\% = \frac{m_{H_2O}}{m_T} \cdot 100 = \frac{54.04584 \text{ g}}{230.08152 \text{ g}} \cdot 100 = 15.66\%$$

Para citrato de potasio monohidratado ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{K}_3\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), el contenido de humedad se calcula como:

$$H/\% = \frac{m_{H_2O}}{m_T} \cdot 100 = \frac{18.01528 \text{ g}}{324.40898 \text{ g}} \cdot 100 = 5.55\%$$

Los valores obtenidos son valores exactos para muestras 100% puras, sin embargo estos valores pueden variar cuando existen impurezas en el compuesto.

### 2.2 Proceso de caracterización

El proceso de caracterización consiste en dos etapas: 1) Medición del contenido de humedad a distintos valores de temperatura e intervalos de tiempo; y 2) Medición del efecto que tienen las condiciones ambientales en muestras secas y en muestras sin secar.

La medición del contenido de humedad por el método de secado consiste en: pesar la muestra (sin secar), secarla en el horno (a una temperatura y tiempo establecidos) y pesar la muestra seca.

Las sales seleccionadas tienen una pureza > 99 %. La balanza utilizada en la aplicación del método de secado tiene un alcance de 220 g y una resolución de 0.1 mg, mientras que el horno de secado cubre un intervalo que va desde 15 °C por arriba de la temperatura ambiente hasta 325 °C; en el horno se encuentran localizados 10 termopares que miden la temperatura y están distribuidos en la zona donde en la zona de medición.

Las temperaturas de secado se seleccionaron de acuerdo al estudio realizado por Redman-Furey *et al* en [2], donde se reporta que el tartrato de sodio se puede secar a temperaturas aproximadas entre 105 °C y 250 °C, mientras que el citrato de potasio a temperaturas entre 200 °C y 250 °C. En la tabla 1 se muestran las condiciones de secado del tartrato de sodio y del citrato de potasio.

**Tabla 1.** Especificaciones de la medición por secado en horno de convección.

Condiciones de secado	Tartrato de sodio	Citrato de potasio
Temperatura/°C	105, 115, 130, 150, 170 y 200	200, 210, 215, 230
Tiempo/h	1 a 3	1 a 3
Masa de muestra/g	2	2
Recipiente porta-muestra	Aluminio de 2.5 cm de diámetro	Aluminio de 2.5 cm de diámetro

La masa de las muestras fue de 2 g, además se utilizaron recipientes de aluminio para contenerlas, ya que este material no es higroscópico y no se encontraron datos de que reaccione químicamente con los compuestos a medir.

El efecto de las condiciones ambientales se realizó al medir el cambio de masa (en muestras sin secar y muestras secas) debido a las condiciones ambientales del laboratorio. Adicionalmente, las muestras se colocaron en atmósferas de humedad relativa controlada con soluciones de glicerol- agua, y en ambientes secos generados por un desecante (drierita). Estas mediciones permiten identificar el nivel de higroscopicidad de las sales y así determinar las condiciones de almacenaje y uso.

Para realizar las mediciones de masa se utilizó la balanza analítica descrita anteriormente, mientras que las condiciones ambientales (humedad relativa y temperatura) se midieron con un higrómetro capacitivo y un termómetro de resistencia de platino respectivamente. La balanza y el sistema de condiciones ambientales se encuentran comunicados a una computadora por lo que se puede medir simultáneamente la masa de la muestra, la humedad relativa y la temperatura del laboratorio.

### 3. RESULTADOS

#### 3.1 Valores de contenido de humedad

##### 3.1.1 Citrato de potasio

Los resultados obtenidos para el citrato de potasio monohidratado a las temperaturas de 200 °C, 210 °C y 215 °C se muestran en la tabla 2, mientras que

las mediciones realizadas a 230 °C no se reportaron, ya que durante la medición se encontraron residuos de materia quemada lo cual da lugar a valores incorrectos.

**Tabla 2.** Valores de contenido de humedad para el citrato de potasio

Temperatura/°C	Tiempo/h	H/%
200	3	5.58
210	2	5.59
215	1	5.62

El valor con mayor estabilidad se obtuvo a una temperatura de 210 °C por un tiempo de secado de 2 h. Las muestras a 215 °C mostraron cambios en el contenido de humedad al mantener las muestras en el horno de secado por periodos de tiempo largos. En las muestras secadas a 200 °C el tiempo de secado fue mayor respecto a las otras temperaturas.

Como se observa en la tabla 2, el valor de contenido de humedad depende de la temperatura y del tiempo de secado; en el primer caso el contenido de humedad aumenta al aumentar la temperatura, lo cual se debe a la presencia de material volátil en el material, en el segundo caso se observó que a menor temperatura de secado, se requiere mantener mayor tiempo la muestra en el horno para extraer toda el agua.

##### 3.1.2 Tartrato de sodio

Las condiciones de secado en las que se realizaron las mediciones para el tartrato de sodio se encuentran especificadas en la tabla 3, sin embargo los resultados que se muestran no incluyen los valores a las temperaturas de 105 °C, 170 °C y 200 °C. En el primer caso la temperatura no fue suficiente para evaporar toda el agua presente en el material, mientras que en el segundo y tercero se encontró materia calcinada en el horno, por lo que a estas temperaturas (170 °C y 200 °C) no es conveniente realizar la medición.

**Tabla 3.** Valores de contenido de humedad para el tartrato de sodio

Temperatura/°C	Tiempo/h	H/%
115	3	15.54
130	2	15.55
150	1	15.60

Al igual que en el citrato de potasio, el valor de contenido de humedad en tartrato de sodio depende de la temperatura y del tiempo de secado.

El valor con mayor estabilidad se obtuvo con el secado a 150 °C. A 115 °C y 130 °C las muestras mostraron cambios significativos en periodos consecutivos de secado de una hora.

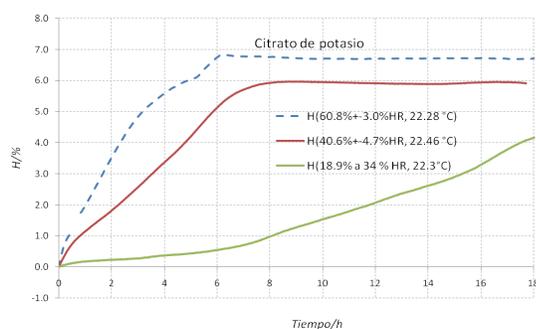
### 3.2 Efecto de condiciones ambientales

Para evaluar el efecto de las condiciones ambientales del laboratorio, en particular el de la humedad relativa, las muestras se colocaron (recipiente abierto) en una balanza y se midió el cambio de masa. Adicionalmente, las atmósferas de alta humedad relativa (>70 %HR) se generaron mediante el uso de soluciones acuosas de agua y glicerol, mientras que las atmósferas secas (< 1.0 % HR) con el uso de desecantes.

#### 3.2.1 Citrato de potasio

##### 3.2.1.1 Muestras secas

En la figura 1 se muestra el comportamiento de muestras secas expuestas a diferentes condiciones ambientales del laboratorio, donde se observa que las muestras secas de citrato de potasio absorben agua del ambiente. La proporción en la que absorben depende de la humedad relativa del ambiente; a mayor humedad relativa, mayor la cantidad de agua absorbida.



**Figura 1.** Efecto de las condiciones ambientales en muestras secas

Adicionalmente, los tiempos en alcanzar la condición de equilibrio del contenido de humedad con la humedad relativa fueron 7 h para HR=60.8 %, y de 8 h cuando HR=40.6 %. En el tercer caso la humedad del ambiente se estabilizó en

aproximadamente 30 h y se alcanzó un valor de HR=29.98%.

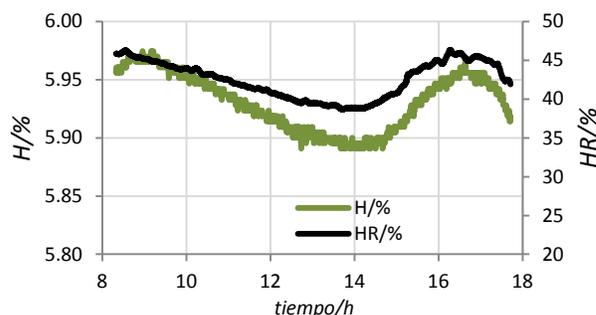
En la tabla 4 se muestra la humedad relativa de equilibrio con el contenido de humedad, para una muestra seca.

**Tabla 4.** Valores de contenido de humedad y la humedad relativa en su condición de equilibrio.

HR/%	t/°C	H/%
0.0	22.5	0.0
29.9	22.3	5.7
42.5	22.2	5.9
61.4	22.3	6.7

Se observa que a mayor humedad relativa del ambiente, la muestra absorbe más rápido y mayor cantidad de agua.

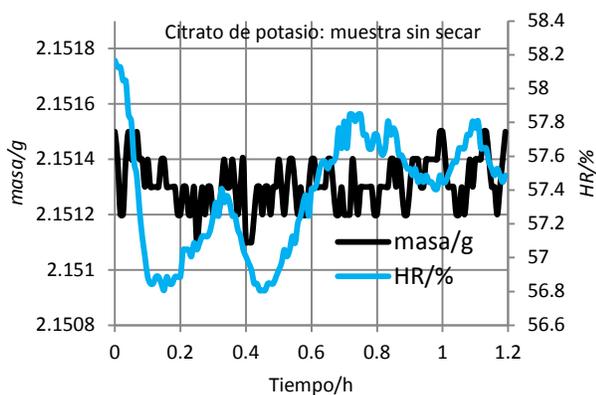
Una vez alcanzado la humedad de equilibrio entre el contenido de humedad de la sal y la humedad relativa del ambiente, las curvas tienen perfiles similares.



**Figura 2.** Condición de equilibrio entre el contenido de humedad y la humedad relativa del ambiente en una muestra de citrato de potasio.

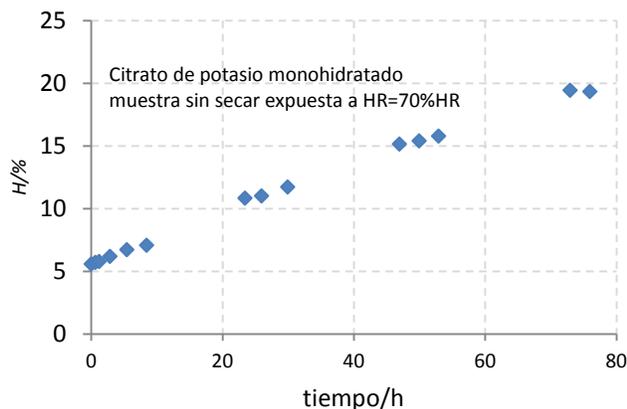
##### 3.2.1.2 Muestras sin secar

En la figura 3 se observa que el citrato de potasio sin secar, no es afectado por las condiciones ambientales durante la prueba realizada (HR≈57 %). También se realizaron pruebas a humedades relativas menores y se encontraron los mismos resultados, es decir este compuesto no es higroscópico a valores de humedad relativa menores de 60 % HR, lo cual concuerda con los resultados mostrados en [2].



**Figura 3.** Efecto de las condiciones ambientales en muestras sin secar de citrato de potasio.

Con el fin de evaluar el comportamiento a humedades relativas mayores de 60 %, se preparó una solución de glicerol con agua para generar aproximadamente 70 % HR. La muestra de sal se colocó en la atmósfera de HR generada y se midió la masa por ciertos intervalos de tiempo. En la figura 4 se muestran los resultados.



**Figura 4.** Muestra de citrato de potasio expuesta a una HR=70 % y 22 °C.

En la figura 4 se observa que a un valor de humedad relativa de 70 %, la muestra absorbe vapor de agua considerablemente. En este experimento la muestra alcanzó un valor de aproximadamente 20 % de contenido de humedad en aproximadamente 80 h.

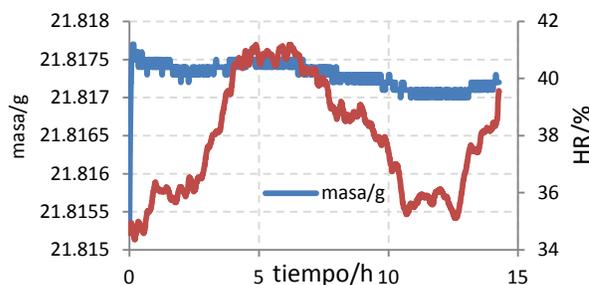
De acuerdo con los experimentos realizados anteriormente, se concluye que el citrato de potasio sin secar no es higroscópico en ambientes con humedad relativa menor a 60 %, es decir, este material se puede almacenar de manera segura en ambientes de baja humedad. A humedades relativas

altas (>60 %HR) el material es altamente higroscópico.

### 3.2.2 Tartrato de sodio

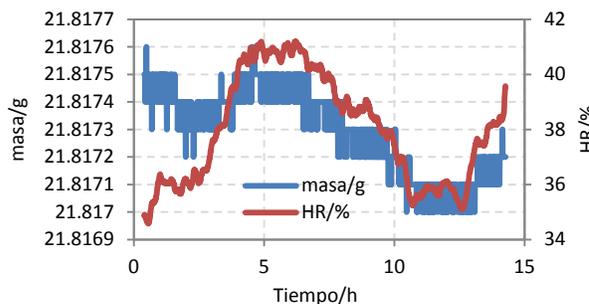
#### 3.2.2.1 Muestra seca

Se realizaron distintos experimentos para evaluar el efecto de la humedad en muestras secas de tartrato de sodio. Un resultado típico encontrado se presenta en la figura 5. En ésta se observa que la muestra seca tiende a absorber vapor de agua durante los primeros minutos, posteriormente, la muestra inicia el proceso de estabilización.



**Figura 5.** Efecto de las condiciones ambientales en muestras secas de tartrato de sodio.

Cuando la humedad relativa del ambiente es estable, el contenido de humedad de la muestra tarda hasta aproximadamente 5 h en alcanzar el equilibrio con el ambiente, después de ese momento las curvas se siguen; este comportamiento se observa en la figura 6.



**Figura 6.** Condición de equilibrio del contenido de humedad y la humedad relativa del ambiente.

Aunque la muestra seca tiende a absorber vapor de agua del ambiente, la cantidad de agua que absorbe es poca ya que el contenido de humedad que absorbe es menor 0.2 %.

3.2.2.2 Muestra sin secar

Se colocaron muestras (sin secar) de tartrato de sodio, al ambiente del laboratorio así como en soluciones de glicerol-agua para generar atmosferas de 70 % HR y 90 % de humedad relativa. En todos los casos las muestras no absorbieron vapor de agua del ambiente. Un ejemplo típico encontrado se presenta en la figura 7.

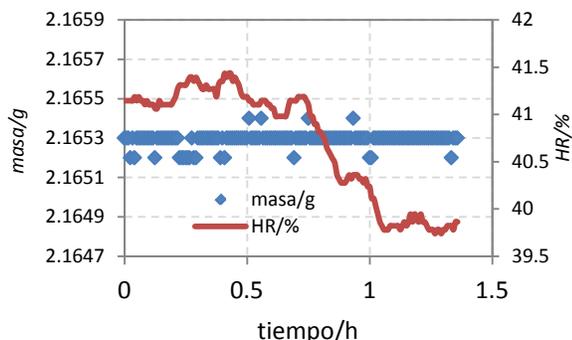


Figura 7. Comportamiento de la masa de una muestra de tartrato de sodio (sin secar) expuesta al ambiente del laboratorio.

También se realizó un experimento colocando una muestra en una atmósfera de baja humedad (< 1.0 % HR) usando un desecador con drierita, los resultados se muestran en la figura 8

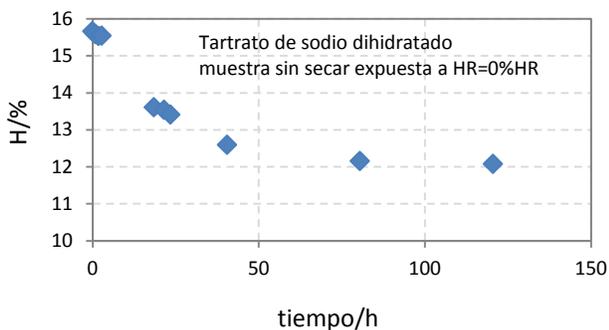


Figura 8. Muestra de tartrato de sodio colocada en un desecador.

Como se muestra en la figura anterior, el tartrato de sodio tiende a perder humedad cuando se expone a una atmósfera de humedad relativa baja. El resultado obtenido indica que la muestra pierde aproximadamente 3.6 % de humedad en aproximadamente 120 h.

De acuerdo a lo anterior se observa que el tartrato de sodio sin secar no es higroscópico en atmósferas

de entre 10 % y 90 %, sin embargo en atmósferas de baja humedad (<10%) la muestra tiende a perder humedad; lo anterior concuerda con lo reportado en [2].

En muestras secas se encontró que durante los primeros minutos de ser expuesta al ambiente, ésta tiende a absorber humedad y después entra en un periodo de estabilización. En los primeros minutos, la absorción de humedad puede afectar el valor de contenido de humedad, por tal razón es conveniente que durante la medición por secado, la muestra no se exponga por más de tres minutos al ambiente.

3.3 Estimación de la incertidumbre

La estimación de la incertidumbre fue realizada de acuerdo a la GUM [5].

El modelo para determinar el valor del contenido de humedad es el siguiente:

$$H / \% = \frac{m_h - (m_s - m_R)}{m_h} \cdot 100 + C_{\Delta t} + C_{cond\_amb\_mh} + C_{cond\_amb\_ms} \tag{2}$$

Donde,  $m_h$  es la masa de la muestra sin secar,  $m_R$  es la masa del recipiente,  $m_s$  es la masa seca (incluye la masa del recipiente) de la muestra,  $C_{\Delta t}$  es la corrección por temperatura de secado,  $C_{cond\_amb\_mh}$  es la corrección por efecto de la humedad relativa del ambiente en la muestra sin secar y  $C_{cond\_amb\_ms}$  es el efecto de la humedad relativa del ambiente en la muestra seca.

La propagación de la incertidumbre de la ecuación (2) se describe en la ecuación (3),

$$uH / \% = \sqrt{\left(\frac{\partial H}{\partial m_h}\right)^2 u^2 m_h + \left(\frac{\partial H}{\partial m_s}\right)^2 u^2 m_s + \left(\frac{\partial H}{\partial m_R}\right)^2 u^2 m_R + u^2 C_{\Delta t} + u^2 C_{cond\_amb\_mh} + u^2 C_{cond\_amb\_ms}} \tag{3}$$

Dado que en las condiciones ambientales en que se realizaron las mediciones no se encontró ningún efecto, los dos últimos términos de la ecuación (3) no contribuyen en la incertidumbre de la medición.

La incertidumbre de la balanza utilizada es de 0.3 mg (k=1).

La incertidumbre  $u\Delta t$  se estimó de la diferencia entre los valores de  $H$  debido al secado a diferentes valores de temperatura.

**Tabla 5.** Incertidumbre combinada para citrato de potasio monohidratado

Temperatura/°C	$H/\%$	$uH/\%$
200	5.58	0.04
210	5.59	
215	5.62	

**Tabla 6.** Incertidumbre combinada para tartrato de sodio dihidratado

Temperatura/°C	$H/\%$	$uH/\%$
115	15.54	0.05
130	15.55	
150	15.60	

El valor de incertidumbre mostrado en las tablas 5 y 6 fue estimado en un intervalo de temperatura (200 °C a 215 °C para citrato de potasio, y 115 °C a 150 °C para tartrato de sodio).

Si la medición se realiza a un solo valor de temperatura, la incertidumbre se puede reducir a 0.03 % para citrato de potasio (210 °C) y a 0.04 % para tartrato de sodio (150 °C).

Adicionalmente, la incertidumbre de medición se puede reducir si la masa de la muestra se incrementa, por ejemplo hasta 5 g.

#### 4. DISCUSIÓN

En el análisis realizado, los factores que tienen mayor contribución en la incertidumbre son la temperatura de secado y la masa de la muestra. En el primer caso esta contribución se reduce al realizar el secado a un solo valor de temperatura (citrato de potasio a 210 °C y tartrato de sodio a 150 °C).

Respecto a la masa, se requieren hacer algunas consideraciones: si se realiza el análisis de la incertidumbre con masa de muestra de diferente tamaño, el valor de los coeficientes de sensibilidad  $\partial H/\partial mh$  y  $\partial H/\partial mR$  crecen cuando la masa de la muestra se reduce, lo cual provoca un aumento en la incertidumbre estimada, según se observa en la tabla 7.

**Tabla 7.** Efecto del tamaño de masa en la estimación de la incertidumbre de  $H$ .

$mh/g$	$H/\%$	$uH/\%$
1.00	15.60	0.04
2.00	15.60	0.02
5.00	15.60	0.01
1.00	5.60	0.04
2.00	5.60	0.02
5.00	5.60	0.01

El uso de muestras de 0.1 g, lo cual puede ser de utilidad en algunos materiales químicos, alcanza una incertidumbre de 0.4 %. Para muestras de bajo contenido de humedad (<1%) este valor tiene un efecto importante, por lo que para reducir la incertidumbre se requiere reducir la incertidumbre de la balanza.

De acuerdo a lo anterior, se encuentra que usar muestras grandes (mayores de 5 g) reduce la incertidumbre y una balanza de 0.1 mg es suficiente, sin embargo, cuando las muestras son menores de 2 g, el valor de la incertidumbre crece significativamente y para reducir la incertidumbre se requiere una balanza con capacidad para medir  $\mu g$ .

#### 5. CONCLUSIONES

Se realizó la caracterización para obtener las condiciones de secado (temperatura y tiempo) que permiten determinar el contenido de humedad de tartrato de sodio dihidratado y de citrato de potasio monohidratado. Se encontró que las temperatura de secado recomendables son: 150 °C (1 h) para el tartrato de sodio y 210 °C (2 h) para el citrato de potasio; los valores de contenido de humedad obtenidos fueron 15.60 % con una incertidumbre de  $\pm 0.05$  % ( $k=2$ ) para el primero y de 5.59 % con una incertidumbre de  $\pm 0.05$  % ( $k=2$ ) para el segundo.

En los experimentos para determinar el efecto que tienen las condiciones ambientales en las muestras (secas y sin secar), se encontró que el tartrato de sodio dihidratado (sin secar) no es afectado por la humedad relativa en el intervalo de aproximadamente 10 % a 90 %, mientras que por debajo de esos valores el material pierde humedad; en muestras secas expuestas al ambiente del laboratorio, éstas absorben vapor de agua en los primeros minutos y entran en equilibrio con la humedad del ambiente después de aproximadamente 5 h o más.

Las mediciones realizadas con citrato de potasio monohidratado indican que este material es higroscópico cuando se usa en ambientes por arriba de 60 % de humedad relativa. En muestras secas tiende a absorber vapor de agua del ambiente y la cantidad que absorbe depende de la humedad relativa del ambiente. El tiempo en el que la muestra seca alcanza el equilibrio con la humedad del ambiente (si es que ésta es constante) es de aproximadamente 7 h.

## REFERENCIAS

- [1] Neuss J.D., O'Brien M.G. and Frediant H.A.m, Sodium tartrate dehydrate as primary standard for Karl Fisher Reagent, Chemical Control Division, Merk &Inc. Rahway N.J., Anal. Chem. 1951, 23 (9), pp.1332-1333.
- [2] Redman-Furey N., Poesz K., Miller J., Grundmer C., An evaluation of primary water standards by TG/TDA and vapor sorption analysis, J. Therm. Anal. Calorim. (2010) 102:633-639.
- [3] Carroll P., Bell S.A, Stevens M., calibration issues for moisture measurements, Report NPL ENG 21, January 2010.
- [4] NMX-K-119-1979, Determinación de humedad-Método Karl Fisher, Dirección General de Normas, Secretaria de Comercio y Fomento Industrial, 1979.
- [5] Martines López, E. Lira Cortés L., Análisis y aplicación de las expresiones del contenido de humedad en sólidos, Simposio de Metrología 2010.
- [6] JCGM100:2008, GUM 1995 with minor corrections, Evaluation of measurement data-Guide to the expression of uncertainty in measurement, first edition September 2008, © JCGM2008.

# DETERMINACIÓN DE LA CONDUCTIVIDAD TÉRMICA DE UN LÍQUIDO NO CONDUCTOR ELÉCTRICO

S. García Duarte, L. Lira Cortés  
 Centro Nacional de Metrología  
 Área de Metrología Eléctrica, División de 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 implementación de un sistema de medición con el cual se determinó la conductividad térmica de agua tipo I considerada un material de referencia para conductividad térmica de líquidos, el sistema emplea el método transitorio del hilo caliente. Se describe de forma general la manera cómo se determina esta propiedad termofísica. Los resultados para agua tipo I se obtuvieron a temperatura de 20 °C y 24 °C, a presión atmosférica.

## 1. INTRODUCCIÓN

El Centro Nacional de Metrología (CENAM) trabaja en la implementación de un método primario para determinar la conductividad térmica de fluidos simples ó fluidos no conductores eléctricos, el método consta de un instrumento conocido como hilo caliente. Esta implementación surge debido a la importancia que tiene la conductividad térmica de fluidos que se emplean en procesos que involucran transferencia de energía para los cuales se conocen valores de esta propiedad de forma generalizada ocasionando un conocimiento erróneo de la cantidad de energía que se pierde o gana en un proceso, por esto se requiere conocer el valor de la conductividad térmica de un fluido particular a condiciones específicas.

El método y su instrumentación se presentaron de forma extensa en [1]. El principio básico se basa en observar el aumento de temperatura de un alambre de platino que disipa energía por unidad de longitud de forma constante y está inmerso de forma vertical en un fluido bajo prueba, el aumento de temperatura rápido o lento depende de la conductividad térmica del fluido. Se observa que el alambre funciona como fuente de energía y sensor de temperatura a la vez.

Se presentó también en [1] una prueba experimental utilizando agua tipo I para verificar el funcionamiento de un puente de Wheatstone y el resto de la instrumentación implementada al hilo caliente.

Ahora se muestran resultados de conductividad térmica obtenidos con este método para agua tipo I a 20 °C y 24 °C a presión atmosférica, para cada temperatura se determinó la conductividad térmica con dos flujos de energía del alambre. De forma

importante se presenta además el comportamiento característico temperatura contra resistencia eléctrica de un alambre de 15 µm de diámetro y 86.6 mm de longitud, necesaria para la determinación de la conductividad térmica.

## 2. DETERMINACIÓN DE LA CONDUCTIVIDAD TÉRMICA

El método está basado en la ecuación de Fourier en estado transitorio y su ecuación de trabajo es (2)

$$\Delta T_a(t) = \frac{q}{4\pi\lambda} \ln \left[ \frac{4\alpha t}{r_a C} \right] \quad (1)$$

donde  $\Delta T_a$  es el incremento de temperatura del alambre con respecto a la temperatura de inicio  $T_0$ ,  $q$  es el flujo de calor por unidad de longitud del alambre,  $\lambda$  es la conductividad térmica del fluido muestra,  $\alpha$  es la difusividad térmica del fluido muestra,  $t$  el tiempo,  $r_a$  el radio del alambre y  $C = \exp \gamma$  con  $\gamma = \text{constante de Euler} = 0.577$ .

La ecuación 1 tiene la forma de una línea recta, entonces, si obtenemos experimentalmente el incremento de temperatura del alambre y lo graficamos contra el  $\ln t$  obtenemos una línea recta cuya pendiente será:

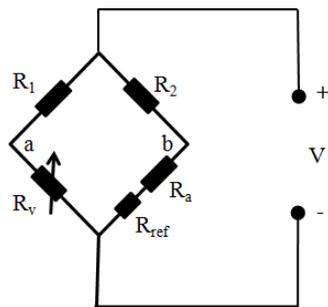
$$A = \frac{q}{4\pi\lambda} = \frac{d(\Delta T_a)}{d(\ln t)} \quad (2)$$

Así, solo es necesario medir con exactitud el incremento de temperatura y el calor por unidad de longitud, del alambre.

Debido a la naturaleza del método de emplear un alambre que funcione como fuente de energía y sensor de temperatura, se utiliza un alambre de platino de alta pureza. Como fuente de energía se aprovecha su alto valor de resistencia eléctrica y como sensor de temperatura se hace uso de su propiedad termométrica temperatura-resistencia eléctrica.

En la práctica, 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. Como se ve, es importante obtener antes de la prueba una relación del comportamiento temperatura-resistencia eléctrica del alambre.

Los aumentos de resistencia eléctrica se determinan con un circuito puente de Wheatstone que consta de dos resistencias fijas  $R_1=137 \Omega$  y  $R_2=136 \Omega$ , 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 de éste por unidad de longitud.



**Fig. 1.** Puente de Wheatstone para determinar cambios de resistencia eléctrica en  $R_a$ .

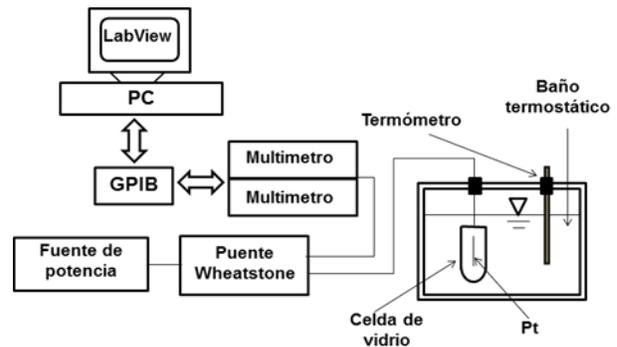
Para la figura 1,  $R_a$  se determina como (3)

$$R_a = \frac{R_2 V_{ab} (R_1 + R_v) + R_1 R_v V}{R_1 V - V_{ab} (R_1 + R_v)} \quad (3)$$

La prueba experimental inicia estableciendo una temperatura de equilibrio entre el alambre y el líquido muestra, en este equilibrio térmico se

emplea  $R_v$  para asegurar que la diferencia de tensión entre el punto  $a$  y  $b$  del puente de Wheatstone sea cero ( $V_{ab}=0$ ). Cuando el alambre incrementa su temperatura, debido al efecto Joule, aumenta también su resistencia eléctrica ocasionando un desbalance en el puente ( $V_{ab} \neq 0$ ). Durante el desbalance se mide  $V_{ab}$  y la tensión en  $R_{ref}$ . Con los datos obtenidos,  $R_a$  se determina con la ecuación 3 y por medio de una relación que describe el comportamiento temperatura-resistencia eléctrica se obtienen los incrementos de temperatura. Por último, se grafica  $\Delta T_a$  contra  $\ln t$  para obtener  $d(\Delta T_a)/d(\ln t)$  y determinar la conductividad térmica del líquido muestra con la ecuación 2.

El esquema de la figura 2 muestra 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 tiene la función de establecer el equilibrio térmico entre el líquido muestra y el alambre de platino, ó establecer la temperatura de inicio  $T_0$ .



**Fig. 2.** Esquema de la instrumentación del hilo caliente.

El alambre de platino se conecta al puente de Wheatstone como se muestra en la figura 1, la fuente de potencia Keithley 228A energiza al alambre. Los multímetros Agilent 3458A miden  $V_{ab}$  y la tensión en  $R_{ref}$ , estos datos son enviados por medio de una tarjeta GPIB a una computadora para su análisis.

En las fotos de las figuras 3 y 4 se observa la instrumentación del hilo caliente y la celda de vidrio.

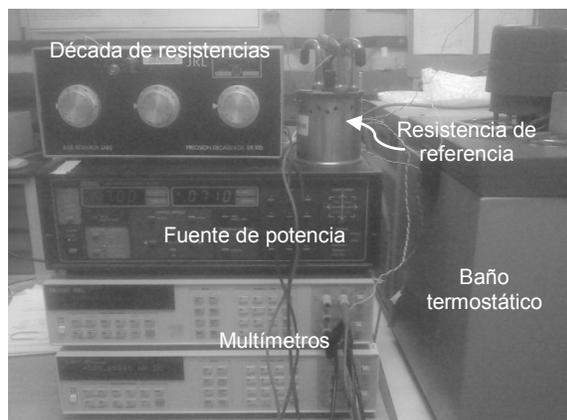


Fig. 3. Instrumentación del hilo caliente.

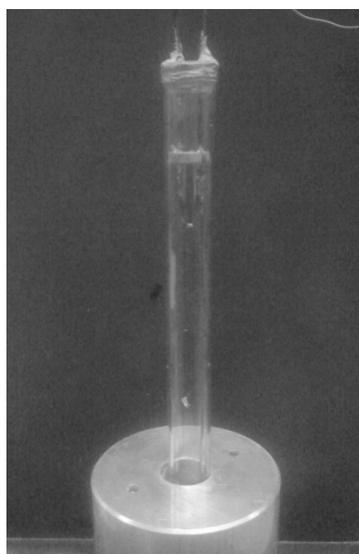


Fig. 4. Celda de vidrio y alambre de platino.

### 3. RESULTADOS

#### 3.1. Comportamiento temperatura-resistencia eléctrica del alambre

Como se mencionó, es importante obtener un comportamiento temperatura-resistencia eléctrica del alambre, esto se logró con el arreglo mostrado en la figura 2, obteniendo la relación que se muestra en la grafica de la figura 5.

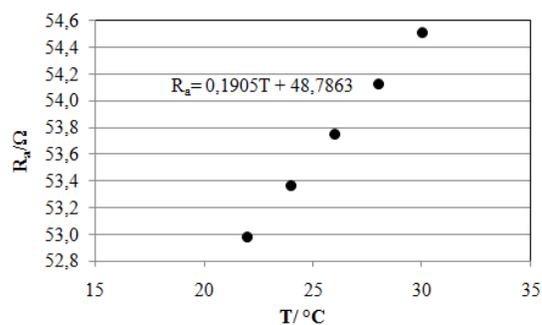


Fig. 5. Comportamiento resistencia eléctrica-temperatura, del alambre.

Para cada valor de temperatura se determinaron tres valores de  $R_a$  a diferente corriente eléctrica y se estimo un valor de  $R_a$  a corriente cero, con este  $R_a$  se obtuvo la relación de la grafica de la figura 5.

#### 3.2. Datos experimentales

Se llevaron a cabo cuatro pruebas experimentales con agua tipo I, dos a  $T_0=20.0$  °C y dos con  $T_0=24$  °C.

En la grafica de la figura 6 se encuentran los valores del incremento de tensión entre los puntos  $a$  y  $b$  del puente de Wheatstone para una prueba de  $20.0$  °C.

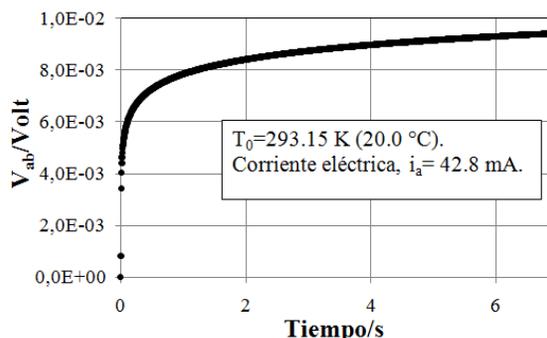


Fig. 6. Desbalance en el puente de Wheatstone.

En el instante en que la corriente eléctrica pasa a través del alambre este aumenta su temperatura incrementando también su resistencia eléctrica, el incremento en  $R_a$  ocasiona diferencias de tensión entre los puntos  $a$  y  $b$  (inicialmente iguales) del puente.

Además se determinó la corriente en el alambre (figura 7), necesaria para conocer el calor por unidad de longitud de éste.

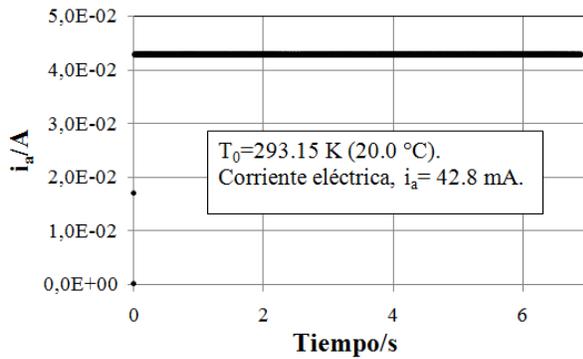


Fig. 7. Corriente eléctrica en el alambre.

Los valores de  $i_a$  y  $V_{ab}$  tomados para conocer  $q$  y  $\Delta T_a$  en esta prueba están entre 0.1 s y 1.1 s, tiempo en que se presenta el modo de conducción de energía.

Para las tres pruebas restantes se obtuvo el mismo comportamiento  $V_{ab}$  e  $i_a$ , con diferentes valores.

### 3.3. Conductividad térmica del agua tipo I

Las graficas de las figuras 8 y 9 muestran  $\Delta T_a$  contra  $\ln t$  con su respectivo valor de conductividad térmica, el flujo de calor por unidad de longitud y la corriente eléctrica que pasó por el alambre, las dos para  $T_0=20.0$  °C.

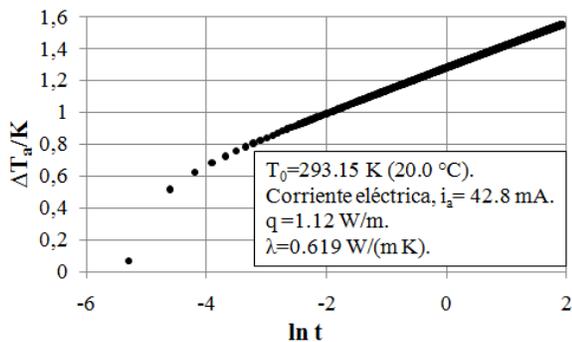


Fig. 8. Resultado para  $T_0=20.0$  °C y  $q=1.12$  W/m.

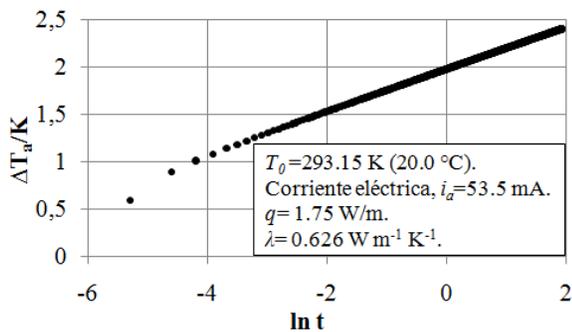


Fig. 9. Resultado para  $T_0=20.0$  °C y  $q=1.75$  W/m.

Los resultados para  $T_0=24.0$  °C se ven en las graficas de las figuras 10 y 11.

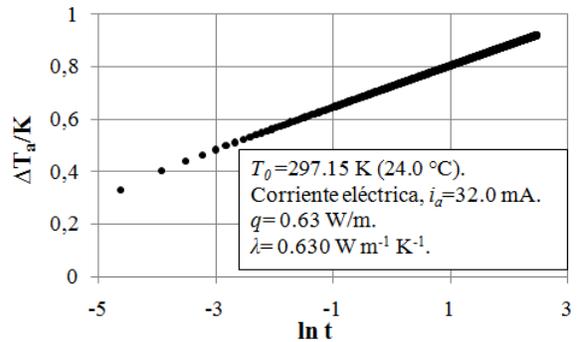


Fig. 10. Resultado para  $T_0=24.0$  °C y  $q=0.63$  W/m.

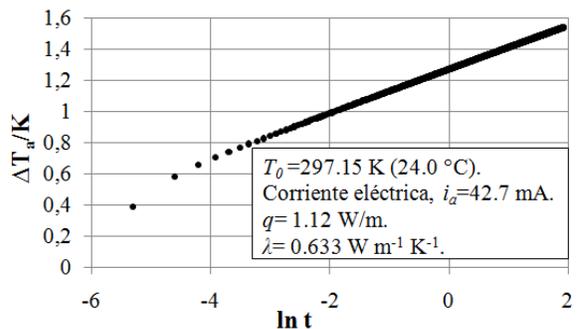


Fig. 11. Resultado para  $T_0=24.0$  °C y  $q=1.12$  W/m.

A medida que la temperatura de equilibrio aumenta, incrementa también el valor de la conductividad térmica, esto debido a que la pendiente en la prueba de  $T_0=24.0$  °C disminuye en relación a la de  $T_0=20$  °C con el mismo flujo de energía.

El intervalo tomado para el cálculo de la pendiente, o en otras palabras, donde se presenta el modo de conducción de energía fue de 100 ms a 1200 ms para las cuatro pruebas. La curvatura de éstas que se observa al inicio (0 ms y 99 ms) es debido a las propiedades finitas del alambre, es decir, aumenta su propia temperatura antes de ceder energía a la muestra. Después de 1200 ms comienza a presentarse el modo de transferencia de energía por convección y conducción, esto se deduce por la curvatura poco visible de la línea.

#### 4. COMPARACIÓN CON OTROS RESULTADOS

El agua ha sido aceptada internacionalmente como un fluido de referencia para conductividad térmica de líquidos, los datos disponibles son tales que para este fluido tienen un grado de confianza menor que el 1%. El valor recomendado de la conductividad térmica del agua a 25 °C y 0.1 MPa es de  $0.6067 \pm 0.0061 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  [4].

En la tabla 1 se muestran algunos valores encontrados en la literatura para el agua.

$\lambda/\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$	T/°C	Referencia
0.6067	25	[4]
0.60	25	[5]
0.609	25	[6]
0.59	20	[7]
0.63	24	Este trabajo

**Tabla 1.** Conductividad térmica encontrada en la literatura para agua.

Se observa en la tabla que la conductividad térmica esta  $0.03 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  por arriba de los encontrados en la literatura. Es necesario mencionar que solamente se utilizó un alambre, esto quiere decir que no se tomaron en cuenta los efectos de borde durante la prueba.

#### 5. CONCLUSIONES

Se ha desarrollado un sistema basado en el método transitorio del hilo caliente para determinar la conductividad térmica de fluidos simples. Debido a que el proceso de conducción de energía en líquidos es relativamente corto, entre 1 y 2 segundos, se implementó un programa que permite obtener hasta 200 datos por segundo durante la prueba experimental.

Se determinó el valor de conductividad térmica del agua tipo I con una resolución de  $0.007 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

Se presentó en este trabajo pruebas experimentales para el agua tipo I, sin embargo, se contempla que se realizarán pruebas a otros líquidos no conductores eléctricos de conductividad térmica bien conocida como acetona y tolueno.

El sistema desarrollado para fluidos no conductores eléctricos es la base para determinar también la

conductividad térmica de fluidos conductores eléctricos por lo que este trabajo cobra importancia en los trabajos futuros dentro del CENAM en referencia a esta propiedad termofísica.

#### REFERENCIAS

- [1] S. García Duarte, L. Lira Cortés y E. Méndez Lango, "Circuito de medición para operar el método transitorio del hilo caliente en la medición de la conductividad térmica de fluidos simples", Simposio de metrología, Querétaro, México, 27 al 29 de octubre de 2010.
- [2] H. S. Carslaw y J. C. Jaeger, "Conduction of heat in solids", 2<sup>nd</sup>. Ed., Oxford University Press, 1959.
- [3] G. C. Glatzmaier, W. F. Ramirez, "Simultaneous measurement of the thermal conductivity and thermal diffusivity of unconsolidated materials by the transient hot wire method", Rev. Sci. Instrum. 56 (7), July 1985.
- [4] C. A. Nieto de Castro, S. F. Y. Li, A. Nagashima, R. D. Trengove and W. A. Wakeham, "Standard reference data for the thermal conductivity of liquids", J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 15, No. 3, 1986.
- [5] J. P. Garnier, J. P. Maye, J. Saillard, G. Thévenot, A. Kadjo, S. Martemianov, "A new transient hot-wire instrument for measuring the thermal conductivity of electrically conducting and highly corrosive liquids using small samples", Int. J. Thermophys (2008).
- [6] M.L.V. Ramirez, J. M. N. A. Fareleira, C. A. Nieto de Castro, M. Dix, W. A. Wakeham, Int. J. Thermophys. **14**, 6 (1993).
- [7] S. Alvarado, E. Marín, A. G. Juárez, A. Calderón, R. Ivanov, "Sistema automatizado para la medición de conductividad térmica de líquidos mediante el método del alambre caliente", Revista Mexicana de Física 57 (3) 259-265, junio 2011.

# SISTEMA DE CARACTERIZACIÓN DE FIBRA ÓPTICA EN DISPERSIÓN CROMÁTICA EN LAS BANDAS S, C Y L DE TELECOMUNICACIONES

Z. E. Ruíz<sup>a</sup>, C. H. Matamoros García<sup>a</sup>, Jorge A. Huerta-Ruelas<sup>b</sup>, J.C. Bermúdez<sup>c</sup>

<sup>a</sup> División de Óptica y Radiometría, Centro Nacional de Metrología,  
km 4.5 Carretera a los Cués, 76246, El Marqués, Querétaro, México.  
zruiz@cenam.mx, cmatamor@cenam.mx

<sup>b</sup> CICATA Unidad Querétaro, Instituto Politécnico Nacional,  
jhuertar@ipn.mx

<sup>c</sup> Alma Laboratorios S.A de C.V,  
juan.bermudez@almalaboratorios.com

**Resumen:** Una de las características de las fibras ópticas que limita el ancho de banda es la dispersión cromática la cual se manifiesta como una deformación y ensanchamiento de los pulsos de luz que viajan por la fibra. En este trabajo se presenta el desarrollo e implementación de un sistema de caracterización de fibra óptica en dispersión cromática el cual fue utilizado para caracterizar una fibra de dispersión desplazada en las bandas S,C,L de telecomunicaciones (1 510 nm - 1 610 nm) en el laboratorio de fibras ópticas del CENAM. El sistema emplea el método de corrimiento de fase. Los resultados obtenidos fueron comparados contra los valores emitidos en un certificado por NIST.

## 1. INTRODUCCIÓN

Durante la década pasada la caracterización de las redes de fibra óptica resultaba simple. Las mediciones de distancia y presupuestos de atenuación por medio de un Reflectómetro Óptico en el Dominio del Tiempo (OTDR) eran suficientes para verificar la adecuada instalación de un enlace. Únicamente la atenuación de la fibra, la pérdida en los empalmes y las pérdidas de retorno requerían ser medidas.

En las actuales redes ópticas de alta capacidad esos parámetros ya no son suficientes. El potencial ancho de banda de cada fibra debe ser probado y documentado ya que sobre este conocimiento se toman decisiones que van desde la correcta selección de los sistemas de comunicación hasta el crecimiento futuro que podrá soportar.

Los parámetros que en general limitan el ancho de banda son básicamente tres: La atenuación de la fibra óptica, la dispersión cromática y la dispersión por modos de polarización.

La dispersión cromática  $D(\lambda)$  se define como una propiedad de las fibras ópticas (o componente óptico) que causa que diferentes longitudes de onda de la luz se propaguen a diferentes velocidades a través de la fibra [1].

Debido a que todas las fuentes de luz emiten un intervalo espectral que contiene muchas longitudes de onda, todas las transmisiones por fibra óptica son afectadas por la dispersión cromática en cierto grado ya que cada longitud de onda se propaga a una velocidad ligeramente diferente llegando al otro lado de la fibra en un momento diferente; esto provoca un ensanchamiento a la salida de los pulsos de luz, generando interferencia con los pulsos contiguos y a su vez aumentando los errores de bits (BER) [2].

La importancia de este trabajo radica en que una vez establecido el sistema de caracterización se puede desarrollar fibras ópticas de referencia que se utilicen como patrones en la calibración de los equipos de medición contribuyendo a realizar mediciones más confiables de este parámetro garantizando la sustentabilidad y desarrollo de las redes de telecomunicaciones del país en beneficio de su desarrollo económico.

## 2. SISTEMA DE CARACTERIZACIÓN.

El sistema de medición seleccionado para ser implementado en el laboratorio de fibras ópticas del CENAM emplea el método de corrimiento de fase

[3], el cual esta descrito en la norma IEC/CEI-60793-1-42 [4].

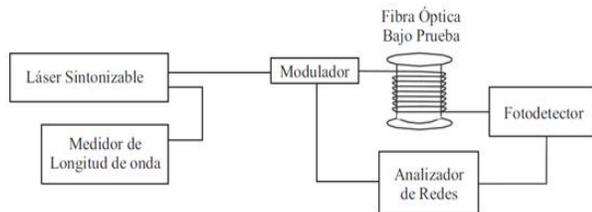
El sistema de medición busca obtener el valor del retardo de grupo a partir de la caracterización de la fibra mediante la medición de la diferencia de fase que presenta una señal modulada en amplitud a una frecuencia fija al viajar por la fibra óptica a diferentes longitudes de onda.

El sistema de medición consiste en una fuente de luz láser sintonizable de 1 510 nm a 1 610 nm con un ancho espectral de alrededor de 0.035 nm para cada longitud de onda. La señal de luz es modulada en amplitud mediante un modulador electro-óptico de Niobato de Litio (LiNbO<sub>3</sub>) el cual es alimentado con una señal eléctrica de referencia a 600 MHz mediante un analizador de redes.

La señal modulada es inyectada a la bobina de fibra óptica bajo prueba. A la salida de la bobina de fibra óptica se encuentra un detector PIN que convierte la señal óptica a eléctrica la cual es enviada al analizador de redes para poder conocer el valor de la diferencia de fase.

Adicionalmente se ha incluido un interferómetro Michaelson para monitorear el valor de la longitud de onda de la fuente durante todo el ciclo de medición.

El diagrama del sistema implementado es el que se muestra en la Fig.1.



**Fig. 1.** Sistema para la medición de dispersión cromática.

Es recomendable utilizar una cabina aislante para la fibra bajo prueba buscando minimizar los efectos de la temperatura ambiente.

Implementado el sistema se puede realizar la caracterización de bobinas de fibras ópticas haciendo un barrido en el intervalo de medida en longitud de onda deseado capturando las lecturas de la diferencia de fase en cada una de ellas.

Una vez obtenidas las diferencias de fase para cada longitud de onda del intervalo de medida deseado, el valor del retardo de grupo  $\tau(\lambda)$  puede ser obtenido mediante la Ec. (1) [3]:

$$\tau(\lambda) = [\phi_{out}(\lambda) - \phi_{in}(\lambda)] \frac{10^6}{360 \cdot f \cdot L} \quad , \quad (1)$$

donde  $\phi_{out}$  es la fase de la señal de salida,  $\phi_{in}$  es la fase de la señal de referencia,  $f$  es la frecuencia de modulación en MHz, y  $L$  es la longitud de la fibra óptica a medir, dada en km.

Los valores obtenidos del cálculo del retardo de grupo deben ser ajustados a un polinomio. El polinomio de ajuste que se implemento es un polinomio de segundo orden, el cual se describe mediante la Ec. (2) [3]:

$$\tau(\lambda) = A + B \cdot \lambda + C \cdot \lambda^2 \quad , \quad (2)$$

donde  $A$ ,  $B$ , y  $C$  son los coeficientes del ajuste.

Una vez obtenida la curva del retardo de grupo, el valor de la dispersión cromática puede ser calculado a través de la derivada de esta ecuación con respecto a la longitud de onda. Ec. (3) [3]:

$$D(\lambda) = \frac{\partial \tau(\lambda)}{\partial \lambda} = B + 2C \cdot \lambda \quad . \quad (3)$$

Debido a que la dispersión cromática es dependiente de la longitud de onda, en la práctica suele ser más común obtener el valor de la longitud de onda de dispersión cero ( $\lambda_0$ ) y la pendiente de la curva de la dispersión cromática evaluada en la longitud de onda de dispersión es cero ( $S_0$ ).

La longitud de onda de dispersión cero puede ser calculada al igualar a cero la Ec. (3) y despejar para  $\lambda$  dándonos la Ec. (4) [3]:

$$\lambda_0 = \frac{-B}{2C} \quad . \quad (4)$$

Mientras que la pendiente de la curva de la dispersión cromática se obtiene al derivar la expresión  $D(\lambda)$  con respecto de  $\lambda$ , obteniéndose Ec. (5) [3]:

$$S(\lambda) = \frac{\partial D(\lambda)}{\partial \lambda} = 2C \quad (5)$$

En este caso el valor de  $S(\lambda)$  será igual que el valor de  $S_0$  ya que para obtener este último hay que sustituir únicamente el valor de  $\lambda_0$  en la Ec. (5), lo que nos deja el mismo resultado.

### 3. RESULTADOS

El sistema de caracterización de fibra óptica en dispersión cromática fue utilizado para caracterizar una bobina de fibra óptica de dispersión desplazada G.653 fabricada por Corning® [5].

La bobina de fibra óptica fue previamente certificada por el National Institute of Standards & Technology (NIST) y tiene una longitud de onda de dispersión cero ( $\lambda_0$ ) de  $1\,548.898\text{ nm} \pm 0.06\text{ nm}$  y el valor de su pendiente ( $S_0$ ) evaluada en la longitud de onda en la que la dispersión es cero es de  $0.704\text{ ps}\cdot\text{nm}^{-2} \pm 0.008\text{ ps}\cdot\text{nm}^{-2}$  de acuerdo a los datos reportados en el certificado [6].

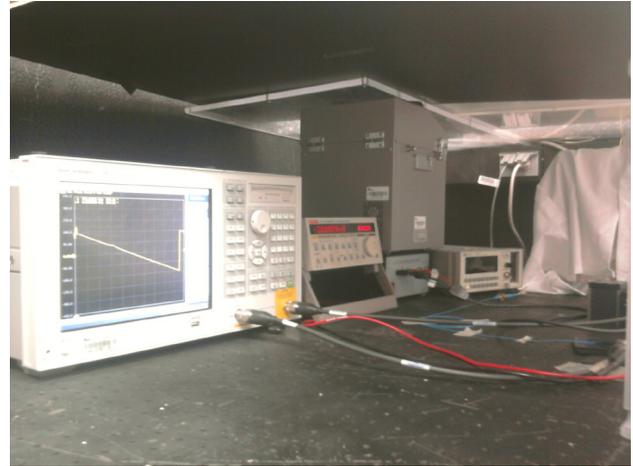
La Fig. 2 muestra la bobina a caracterizar dentro de su cabina isotérmica para evitar los efectos en la medición por cambios de temperatura.



**Fig. 2.** Bobina de fibra óptica de dispersión desplazada G.653.

La longitud óptica de la bobina a caracterizar fue determinada en el laboratorio de fibras ópticas y potencia óptica de CENAM considerando un índice de refracción de 1.468, dándonos como resultado una longitud óptica de  $10\,043.17\text{ m} \pm 0.02\text{ m}$  a  $23\text{ }^\circ\text{C}$  con un factor de cobertura que asegura un nivel de confianza de al menos el 95 %.

La Fig. 3 muestra el sistema implementado en el laboratorio para la medición de dispersión cromática.

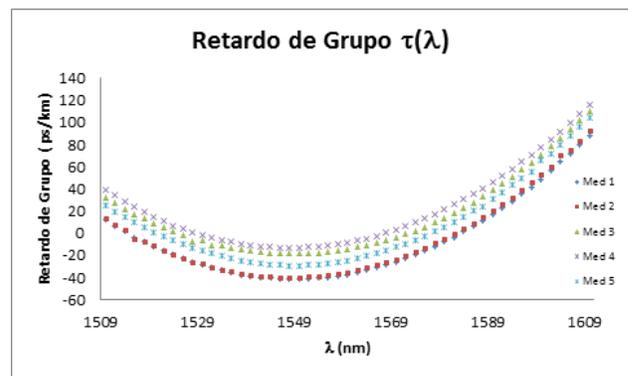


**Fig. 3.** Sistema para la medición de dispersión cromática implementado en CENAM.

#### 3.1. Retardo de grupo $\tau(\lambda)$

Para la caracterización de esta fibra se realizaron cinco ciclos de medición de la diferencia de fase y con cada uno de estos ciclos se realizó el cálculo del retardo de grupo de acuerdo a la Ec. (1). La medición se realizó en el intervalo de  $1\,510\text{ nm}$  a  $1\,610\text{ nm}$  con incrementos en longitud de onda de  $2\text{ nm}$ .

La Fig. 4 muestra las curvas del retardo de grupo obtenidas de cada uno de los ciclos de medición.



**Fig. 4.** Curvas del retardo de grupo  $\tau(\lambda)$  de los cinco ciclos de medición.

Obtenidos los valores del retardo de grupo para cada ciclo de medición se realizó el ajuste en cada ciclo de medición mediante un polinomio de segundo orden para obtener las ecuaciones del

retardo de grupo y a partir de ellas conocer la dispersión cromática de la bobina de fibra óptica. El ajuste del ciclo de medición 1 se muestra en la Fig. 5.

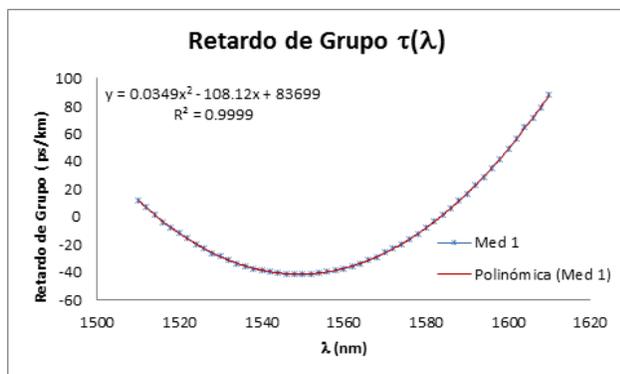


Fig. 5. Ajuste del retardo de grupo  $\tau(\lambda)$  para el ciclo de medición 1.

### 3.2. Dispersión Cromática $D(\lambda)$

Con base en las expresiones obtenidas de los ajustes realizados al retardo de grupo y aplicando la Ec. (3) se obtuvieron las curvas de dispersión cromática para cada ciclo de medición mismas que se muestran en la Fig. 6.

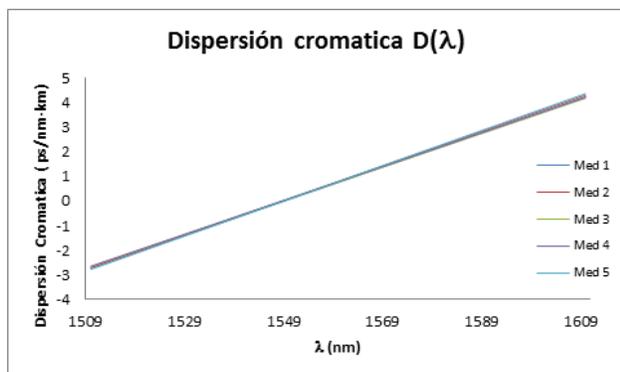


Fig. 6. Curvas de  $D(\lambda)$  de las cinco mediciones de la fibra óptica G.653.

### 3.3. Cálculo de $\lambda_0$ y $S_0$

Con base en los datos de la dispersión cromática se pueden calcular los valores de las longitudes de dispersión cero ( $\lambda_0$ ), así como el valor de la pendiente de la curva de dispersión cromática evaluada en la longitud de onda de dispersión cero ( $S_0$ ) aplicando las Ecs. 84) y (5). Los valores obtenidos se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Valores de  $S_0$  y  $\lambda_0$  de la fibra óptica G.653.

Ciclo de Medición No.	$S_0$ (ps/nm <sup>2</sup> )	$\lambda_0$ (nm)
1	0.7009	1549.0953
2	0.7063	1548.6256
3	0.6877	1548.8401
4	0.6921	1548.6005
5	0.7194	1548.8785
<b>Mejor estimado:</b>	<b>0.7077</b>	<b>1548.9150</b>

\* El mejor estimado se obtuvo mediante la media ponderada [7].

### 3.3. Estimación de la incertidumbre.

La estimación de la incertidumbre se realizó considerando las fuentes más representativas en cada una de las etapas tanto de medición como de cálculo y fueron hechas con base en la guía de la expresión de incertidumbre de la medición (GUM) [8].

Debido a que el valor de la dispersión cromática es dependiente de la longitud de onda los presupuestos de incertidumbre fueron realizados para cada longitud de onda medida. A manera de ejemplo se muestra la estimación de la incertidumbre para la longitud de onda de 1 550 nm.

Las Tablas 2 y 3 muestran el presupuesto de incertidumbre del retardo de grupo  $\tau(\lambda)$  y dispersión cromática  $D(\lambda)$  respectivamente [9].

Tabla2. Estimación de incertidumbre de  $\tau(\lambda)$  a 1 550 nm.

Fuente	Contribución (s.km <sup>-1</sup> )
Repetibilidad $\Delta\phi$	3.33 6E-15
Resolución de la $\phi$	1.33 1E-16
Deriva Temporal de la $\phi$	3.22 8E-15
Temperatura	-4.29 2E-17
calibración analizador redes	7.319E-15
Deriva de calibración del analizador de redes	5.271E-15
Error en la selección de frecuencia	-6.003E-17
Resolución de la frecuencia	-2.001E-20
Calibración de la frecuencia	-2.001E-20
Deriva de la calibración de la frecuencia	-2.001E-20
Longitud óptica	-1.438E-17
<b>Incertidumbre combinada (k=1)</b>	<b>1.014E-14</b>

**Tabla 3.** Estimación de incertidumbre de  $D(\lambda)$  a 1 550 nm.

Fuente	Contribución ( $s \cdot nm^{-1} \cdot km^{-1}$ )
Inc. del retardo grupo	1.464E-15
Resolución del retardo	6.611E-15
Ajuste de curva	8.080E-18
Incremento en $\lambda$	-1.567E-14
Resolución en $\lambda$	-3.002E-15
Temperatura	3.565E-16
<b>Incertidumbre combinada (k=1)</b>	<b>1.734E-14</b>

Los presupuestos de incertidumbre para los valores de  $\lambda_0$  y  $S_0$  son los que se muestran en las Tablas 4 y 5 respectivamente. En estos presupuestos son solo del ciclo de medición 1 [9].

**Tabla 4.** Estimación de incertidumbre de  $\lambda_0$ .

Fuente	Contribución (nm)
Incremento en $\lambda$	0.0033
Asimetría	0.0166
Ajuste	0.0025
Temperatura	0.0173
<b>Incertidumbre combinada (k=1)</b>	<b>0.0243</b>

**Tabla 5.** Estimación de incertidumbre de  $S_0$ .

Fuente	Contribución ( $ps/nm^2$ )
Asimetría	1.446E-03
Ajuste	1.550E-04
<b>Incertidumbre combinada (k=1)</b>	<b>1.455E-03</b>

#### 4. DISCUSIÓN

Con base en los resultados descritos en la sección anterior podemos observar que los cinco ciclos de medición tuvieron muy buena reproducibilidad con respecto al cálculo de sus curvas de dispersión cromática por lo que los valores de  $\lambda_0$  y  $S_0$  son muy parecidos entre ellos.

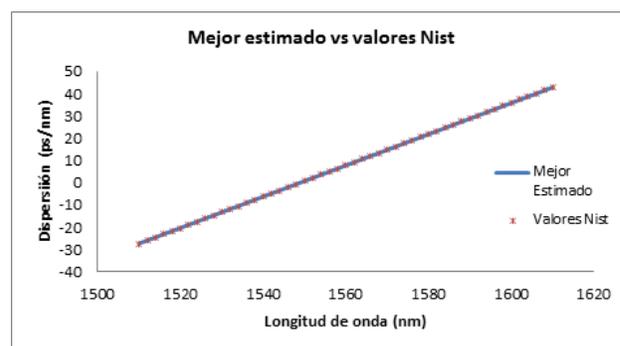
Si comparamos los resultados obtenidos mediante la caracterización empleando nuestro sistema contra los valores previamente certificados por NIST, presentados en la Tabla 6, podemos observar que obtuvieron valores muy similares.

La comparación entre las curvas de dispersión cromática del mejor estimado obtenido y la curva de dispersión cromática de los valores certificados muestra una diferencia casi despreciable. La Fig. 6

muestra las la curva del mejor estimado Vs los valores certificados.

**Tabla 6.** Comparación entre los valores medidos y los valores certificados por NIST.

	Valor medido	Valor certificado	Diferencia
$\lambda_0$	1 548.915 nm $\pm 0.028$ nm (k=2)	1 548.898 nm $\pm$ 0.06 nm (k=2)	0.017 nm
$S_0$	0.708 $ps \cdot nm^{-2}$ $\pm 0.002$ $ps \cdot nm^{-2}$ (k=2)	0.704 $ps \cdot nm^{-2}$ $\pm$ 0.008 $ps \cdot nm^{-2}$ (k=2)	0.004 $ps \cdot nm^{-2}$



**Fig. 6.** Comparación de las curvas de dispersión cromática entre los valores medidos y los valores certificados.

En base a los resultados obtenidos y a la proximidad de concordancia de los valores de nuestro sistema de caracterización en dispersión cromática contra los valores certificados anteriormente por NIST podemos asegurar las mediciones y también validar nuestro sistema.

En términos generales las ventajas del sistema de caracterización basado en el método de corrimiento de fase son la alta precisión de la medición, la resolución con la cual puede obtenerse el valor del retardo, el barrido en longitud de onda que pueden ser menores de 0.1 nm y adicionalmente el método tiene la bondad de que se pueden medir fibras ópticas que contengan amplificadores.

#### 5. CONCLUSIONES

En base a los resultados mostrados en este trabajo al implementar el sistema de caracterización de la dispersión cromática de una fibra óptica en las ventanas de comunicaciones S, C y L en el laboratorio de Fibras Ópticas del Centro Nacional de Metrología podemos concluir lo que se enuncia a continuación:

Se estableció e implemento el sistema de caracterización de fibra óptica en dispersión cromática empleando el método de corrimiento de fase de manera satisfactoria en el intervalo de medida en longitud de onda de 1 510 nm a 1 610 nm.

El método de corrimiento de fase que fue implementado se baso en norma IEC/CEI-60793-1-42 cubriendo satisfactoriamente los requisitos allí mencionados.

Los valores obtenidos de dispersión cromática  $D(\lambda)$ , longitud de onda de dispersión cero ( $\lambda_0$ ) y pendiente de la curva de dispersión cromática evaluada en la longitud de onda de dispersión cero ( $S_0$ ) en la bobina de fibra óptica caracterizadas (G.653) presentaron una buena concordancia respecto a los valores reportados en un certificado de calibración previo obteniéndose además una buena reproducibilidad de las mediciones.

Se realizó un presupuesto de incertidumbre para cada una de las etapas de medición y cálculo requeridas para la obtención de los valores de dispersión cromática en cada una de las longitudes de onda medidas abriendo la posibilidad para generar fibras de referencia certificadas que puedan ser adquiridas por laboratorios secundarios de calibración o por el sector usuario para la calibración de medidores de dispersión cromática.

Los valores de incertidumbre alcanzados son adecuados de acuerdo a las capacidades metrológicas del laboratorio así como a las exactitudes requeridas para poder dar trazabilidad nacional en esta magnitud satisfaciendo las necesidades actuales de la industria en este ámbito.

Los resultados mostrados hasta este momento forman parte de un trabajo continuo y un proceso de mejora tanto en el sistema como en el proceso de medición [3].

## REFERENCIAS

- [1] Bob Chomycz, "Planning Fiber Optics Network", McGraw Hill, USA, (2009).
- [2] Brandon Collings, Fred Heismann, Gregory Lietaert, "Reference Guide to Fiber Optic Testing", JDSU Uniphase Corporation, Vol.2, USA, (2010).
- [3] Z. E. Ruíz, B. E. Ayala, E. Rosas, I. Torres-Gómez, C. H. Matamoros-García, J. A. Huerta-Ruelas, N. Arzate, "C-band optical fibers chromatic dispersion measurement at CENAM", Eighth Symposium Optics in Industry, Proceedings of SPIE, 8287(828707), Bellingham, USA, (2011).
- [4] Subcommittee 86A, "Optical Fibres – Part 1-42: Measurement methods and test procedures – Chromatic dispersion", IEC/CEI-60793-1-42:2007, International Electrotechnical Commission, Geneva, Switzerland, (2007).
- [5] Corning Incorporated, "Corning® SMF/DSTM CPC6 single-mode dispersion-shifted optical fiber", Product Information P11037, Corning Incorporated, New York, USA, (1998).
- [6] T. E. Gills, "Optical fiber chromatic dispersion standard", National Institute of Standards and Technology, Calibration Certificate 2524-5, Gaithersburg, USA, (1997)
- [7] J. C. Bermúdez, W. Schmid, "Characterization of an optical fiber spool to be used as reference standard for OTDRs distance scale calibration", Eighth International Symposium on Laser Metrology Proc. of SPIE Vol. 5776, SPIE, Bellingham, WA, 2005
- [8] BIPM, IEC, IFCC, ISO, OIML, IUPAC, IUPAP, "Guide pour l'Expression de l'Incetitude de Mesure", ISOBIPM, Geneva, Switzerland, (1995).
- [9] M. L. Hernanz-Sanjuán, "Desarrollo de patrones y realización de un sistema de referencia para la medida de la dispersión cromática en fibras monomodo", PhD Tesis, Universidad Nacional de Educación a Distancia, Madrid, España, (2001).

# GENERACIÓN DE FRECUENCIAS ÓPTICAS DE REFERENCIA MEDIANTE PEINES DE FRECUENCIA FILTRADOS POR AMPLIFICACIÓN BRILLOUIN EN FIBRA ÓPTICA

Juan Galindo-Santos<sup>1</sup>, Mercedes Alcon-Camas<sup>2</sup>, Sonia Martin-Lopez<sup>1</sup>,  
Ana Carrasco-Sanz<sup>3</sup> y Pedro Corredera<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Óptica, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid

<sup>2</sup> Departamento de Tecnología Fotónica, ETSI Telecomunicación, UPM, Madrid

<sup>3</sup> Departamento de Óptica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, Granada  
p.corredera@csic.es

**Resumen:** Los peines de frecuencia son actualmente la herramienta más precisa para la medición de frecuencias láser, pudiéndose con ellos alcanzar incertidumbres similares al reloj (de referencia para el peine) que los fija ( $<10^{-14}$ ). Presentamos una técnica de filtrado y selección de un modo (diente) de un peine de frecuencias mediante amplificación Brillouin en fibra óptica. Esta técnica se ha aplicado a la selección de dos frecuencias generadas del peine bombeando la amplificación Brillouin mediante dos láseres estabilizados en las líneas P11 y P27 del  $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$ . Las nuevas frecuencias seleccionadas presentan un ancho de línea próxima a las del peine, varios órdenes de magnitud por debajo de las frecuencias de bombeo, y son dos órdenes de magnitud más estables que los bombeos. Las frecuencias aisladas se han medido con incertidumbre relativa de  $3 \times 10^{-10}$ . Las frecuencias aisladas se han usado en la calibración de medidores de longitud de onda propios de las comunicaciones por fibra óptica obteniéndose incertidumbres inferiores a 6.5 MHz ( $3 \times 10^{-8}$ ), y son candidatas a ser usadas para la comparación remota de relojes usando redes de fibra óptica.

## 1. INTRODUCCIÓN

Los peines de frecuencia ópticos (OFC: Optical Frequency Combs) se usan para generar radiación óptica de frecuencias conocidas con una incertidumbre limitada sólo por la propia del reloj que establece su frecuencia de repetición. Esta incertidumbre en el caso de los relojes de cesio se ha establecido en  $3 \times 10^{-16}$  [1]. Con los OFC se puede generar radiación en un amplio espectro de longitudes de onda que pueden ser usadas como referencias. En la metrología de longitudes de onda está muy extendido el uso de interferómetros como instrumentos de medida de las frecuencias ópticas. Éstos deben ser calibrados y trazados a través de frecuencias ópticas, que para la calibración de láseres requieren incertidumbres relativas del orden de  $10^{-11}$ . En España para la calibración de láseres de He-Ne estabilizados en yodo a 633 nm, el Centro Español de Metrología (CEM) ha conseguido una incertidumbre de  $\pm 6.12 \times 10^{-11}$  a través de un OFC estabilizado con un reloj de cesio y éste disciplinado por GPS (Global Positioning System) al segundo [2].

Otras longitudes de onda útiles son las emitidas por láseres a 543 nm, 780 nm y 1 550 nm. En comunicaciones por fibra óptica para medir la longitud de onda se usan interferómetros (Michelson, Fabry-Perot, Lyot, Mach-Zendher o Fizeau) referenciados con láseres de He-Ne. Estos

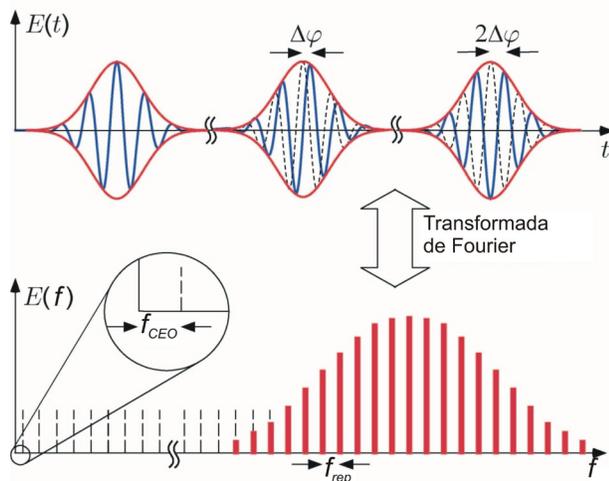
instrumentos presentan resoluciones entre 10 MHz y 100 MHz ( $5 \times 10^{-8}$  y  $5 \times 10^{-7}$ ) e incertidumbres en el orden de  $1 \times 10^{-6}$ . Para calibrar estos instrumentos los Institutos Nacionales de Metrología, siguiendo las recomendaciones de la Oficina Internacional de Pesas y Medidas (BIPM) [3], usan láseres estabilizados en absorciones del acetileno ( $^{13}\text{C}_2\text{H}_2$ ), lográndose incertidumbres de  $10^{-11}$  [4]. Alternativamente, en los equipos de medida se han incluido células de calibración o Fabry-Perot, con incertidumbres relativas de  $10^{-7}$  que deben calibrarse de forma periódica.

El Instituto de Óptica del CSIC (IO-CSIC) está desarrollando patrones de frecuencia ópticos en el infrarrojo cercano para su aplicación a las comunicaciones por fibra óptica basándose en OFC referenciados a la unidad fundamental de tiempo [5]. Presentamos una técnica de filtrado de una frecuencia del peine mediante Brillouin en fibra óptica y su aplicación a la calibración de medidores de longitud de onda para fibras ópticas.

## 2. CONCEPTOS BÁSICOS Y DESCRIPCIÓN DEL PEINE DE FRECUENCIAS DEL IO

La invención de los OFC auto-referenciados [6]-[8] ha marcado un punto de inflexión en la medida de las frecuencias ópticas. Un OFC auto-referenciado es un tren de pulsos generado en un láser con amarre de modos en régimen de femtosegundos (fs)

que puede verse como un conjunto de modos equiespaciados en frecuencia (Fig. 1). Esta regla de medida se define de forma unívoca con dos parámetros: la frecuencia de repetición del pulso,  $f_{rep}$ , que corresponde al espaciado de las líneas del peine y la frecuencia de desfase entre la envolvente de los pulsos y la portadora (*carrier envelope offset frequency* - CEO),  $f_{CEO}$ , que corresponde al desplazamiento respecto de la frecuencia cero del peine [9].



**Fig. 1- Un OFC en el dominio del tiempo es un conjunto de pulsos con desfases controlados, y en el dominio de la frecuencia líneas equiespaciadas y referenciadas a 0 mediante  $f_{CEO}$**

La medida de la frecuencia de un láser mediante un OFC se realiza batiendo en un detector óptico la frecuencia del láser desconocido con el modo del peine más próximo ( $f_{beat}$ ). La frecuencia del láser a medir se expresa como:

$$f_{láser} = f_{CEO} + N \cdot f_{rep} + f_{beat} \quad (1)$$

donde  $N$  es el número de picos del peine contados desde la frecuencia cero.

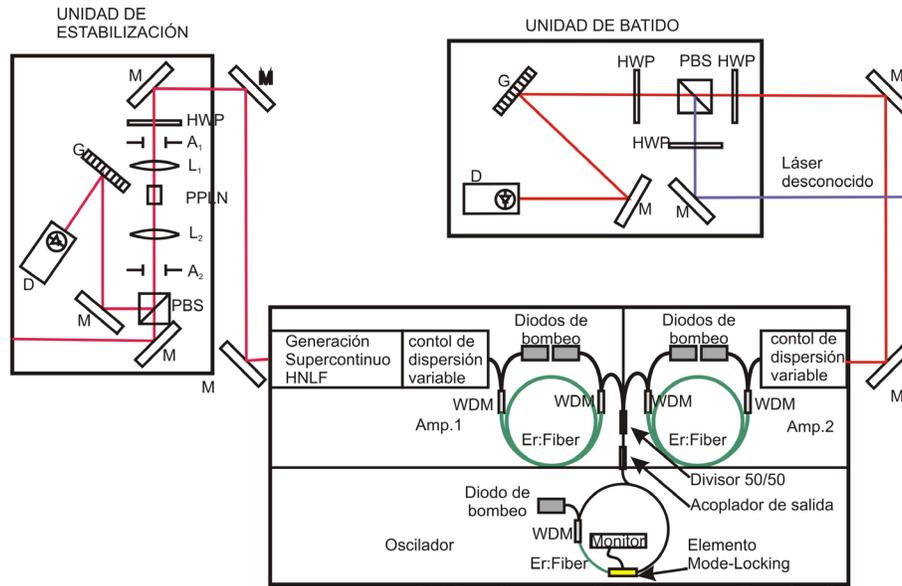
La Fig. 2 muestra el esquema del peine de frecuencias del IO-CSIC (*Femto Fiber Comb IO-FFC*). El IO-FFC consiste en un láser con amarre de modos comercial (basado en [10] y con los elementos comerciales de [11]) fabricado sobre un oscilador en anillo de fibra dopada con erbio que genera pulsos de luz ultracortos centrados en 1560 nm con una frecuencia de repetición de

~100 MHz y referenciado mediante un reloj de rubidio que se disciplina por GPS. Los pulsos a la salida del oscilador se dividen con un acoplador de fibra óptica y se amplifican mediante dos amplificadores de fibra dopada con erbio consiguiéndose una potencia media de salida de 250 mW en cada uno de ellos.

La salida de uno de los amplificadores se utiliza para la estabilización del peine y el control de  $f_{CEO}$  (Amp.1 en Fig. 2). Para ello se introduce la salida en una fibra de alta no linealidad (HNLf, consiguiéndose un supercontinuo en el infrarrojo de potencia total media 125 mW, ancho de pulso ~130 fs y espectro sintonizable entre 1 000 nm y 2 200 nm.

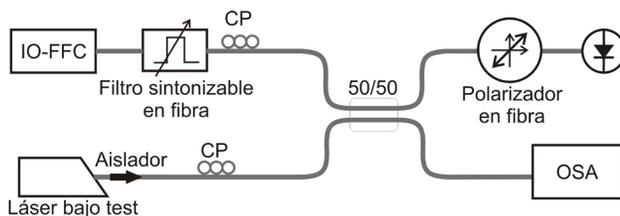
Para la medida precisa de  $f_{rep}$ ,  $f_{CEO}$  y  $f_{beat}$  el IO-FFC cuenta con un reloj de rubidio anclado por GPS (de estabilidad  $10^{-13}$  s). Las frecuencias  $f_{CEO}$  y  $f_{beat}$  se fijan próximas a 20 MHz y 30 MHz, mientras que la frecuencia  $f_{rep}$  se fija mediante un generador de frecuencias (DDS120 Menlo Systems) entre 98 MHz y 102 MHz con resolución de 0.000 01 Hz.

Para la estabilización y medida de la frecuencia  $f_{CEO}$  usamos la emisión del supercontinuo generado en el Amp.1 que se bate en un interferómetro no lineal  $f-2f$  [12]. Este interferómetro está diseñado con un único brazo; mediante un cristal no lineal (PPLN) la parte del supercontinuo de frecuencias más bajas ( $f_N = f_{CEO} + N \cdot f_{rep}$ ) se doblan y se comparan con las frecuencias de supercontinuo en la región de 1 050 nm (285.4 THz, que corresponden a las frecuencias  $f_N' = (f_{CEO} + 2 \cdot N \cdot f_{rep})$ ), en un detector de InGaAs. La señal de salida del detector es la diferencia entre las dos frecuencias  $2 \cdot (f_{CEO} + N \cdot f_{rep}) - (f_{CEO} + 2 \cdot N \cdot f_{rep}) = f_{CEO}$ . La señal así obtenida es amplificada y controlada con un módulo electrónico de control de offset (OFD100 MenloSystem) y un módulo de anclaje (PIC201 MenloSystem) que controla en el oscilador la fase modulando la potencia de salida del láser de bombeo. Con este sistema se logra que la  $f_{CEO}$  se mantenga en una frecuencia de 20 MHz con variaciones máximas de  $\pm 1$  Hz. La frecuencia de 20 MHz se ha seleccionado como más idónea por separarla de la frecuencia de referencia del reloj (10 MHz) y de la frecuencia de medida de los láseres que se selecciona próxima a 30 MHz.



**Fig. 2.- Esquema del IO-FFC. M (espejos), HWP (láminas de media onda), PBS (divisor de haz polarizador), G (red de difracción), D (detector), A (apertura), L (lente), WDM (Acoplador de longitud de onda), PPLN (cristal no lineal)**

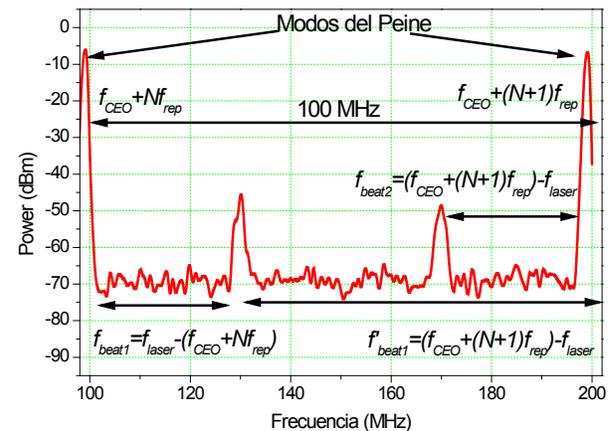
Para la medida de una frecuencia con el IO-FFC es necesario seleccionar una porción del peine y un detector en esa región que emite el láser. Esto se realiza en la unidad de batido (Fig. 2) para láseres en aire. Sin embargo, para las medidas en fibra óptica se ha sustituido por el esquema mostrado en la Fig. 3 que tiene la ventaja de ser todo fibra y facilita el alineamiento óptico. Para ello aprovechamos una salida de fibra óptica del oscilador, y se filtra la emisión del peine mediante un filtro sintonizable de fibra óptica (JSDU TB3P sintonizable entre 1 460 nm y 1 640 nm y  $\Delta\lambda=0.5$  nm). Dos controladores de polarización (CP) permiten ajustar la polarización de las dos señales a batir sobre un detector de 200 MHz de ancho de banda.



**Fig. 3.- Esquema de la unidad de batido realizada completamente en fibra óptica**

Las frecuencias necesarias para la definición de la emisión de un láser ( $f_{rep}$ ,  $f_{CEO}$  y  $f_{beat}$ ) son medidas con contadores de frecuencia (FXM50 MenloSystem) de

resolución 0.001 Hz. En el diseño del IO-FFC  $f_{rep}$  está próxima a 100 MHz,  $f_{CEO}$  a 20 MHz y  $f_{beat}$  entre 26 MHz y 34 MHz. La Fig. 4 muestra la visualización de éstas en un analizador de espectros eléctricos (ESA).



**Fig. 4.- Señales visualizadas en un ESA del oscilador láser y del batido de un láser**

Los batidos de frecuencia se corresponden con el batido de diferentes componentes del peine con el láser a medir. Para un pico del peine conocido ( $N$ ) la relación entre la frecuencia del láser y la frecuencia de batido cumplen:

$$f_{\text{láser}} = f_{\text{CEO}} + N \cdot f_{\text{rep}} \pm f_{\text{beat}} \quad (2)$$

En la Ec. (2)  $f_{\text{beat}}$  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 modo  $N$  del peine, se parte de un valor aproximado de la frecuencia del láser bajo test, por ejemplo el valor de la frecuencia de estabilización del láser, para la que se encuentra el  $N$  más próximo posible con los valores de  $f_{\text{rep}}$  y  $f_{\text{CEO}}$  de nuestro sistema. Hacemos lo mismo para un valor de  $f_{\text{rep}}$  incrementado en una pequeña cantidad  $\Delta f_{\text{rep}}$  (con  $\Delta f_{\text{rep}} < 2.5$  MHz), entonces se observa el cambio en la  $f_{\text{beat}}$ : si  $f_{\text{beat}}$  aumenta con el aumento de  $f_{\text{rep}}$  el signo del término  $f_{\text{beat}}$  en la Ec. (2) es (-) mientras que si  $f_{\text{beat}}$  disminuye con el aumento de  $f_{\text{rep}}$  el signo del término  $f_{\text{beat}}$  en la Ec. (2) es (+).

### 3. SELECCIÓN DE LÁSERES EN LA VENTANA DE 1550 nm

Los láseres a usarse con este sistema deben ser espectralmente estrechos y estables en frecuencia. Para su selección usamos el propio IO-FFC que nos permite medir ancho de línea de emisión, su estabilidad y su frecuencia absoluta. Para mejorar la actual escala de referencia del IO-CSIC **¡Error! No**

**se encuentra el origen de la referencia.** [13], los láseres deben ser de  $\Delta\lambda < 60$  MHz.

Se han medido los láseres disponibles en el laboratorio cuyos anchos de línea se muestran en la Tabla 1 junto a los valores especificados por el fabricante. La diferencia entre los valores medidos y los valores del fabricante es bastante significativa por lo que es necesaria la medida del ancho de línea ya que ésta es crítica. Para la calibración de los medidores de longitud de onda de fibras ópticas que tienen resoluciones de 10 MHz, se requieren láseres de ancho de línea inferior a 10 MHz, y estabilizarlos en valores menores de  $\pm 1$  MHz.

Para la estabilización de los láseres usamos una fuente ILX (modelo LDC-3724B) ultra-estable que controla la potencia y la temperatura del diodo. La simple estabilización de un láser en temperatura y potencia no permite tener estabilidades mejores de  $\pm 10$  MHz, insuficientes para nuestro propósito. Para conseguir una estabilidad mejor se han seleccionado los láseres que emiten próximos a las longitudes de onda de las absorciones moleculares P11 acetileno  $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$  (1531,5879 nm, el láser EP1550-DM-VAD-001) y P27 del mismo (1542,2508 nm, el láser EP1550-NLW-BBI-001). Estos láseres tienen anchos de línea de 2.962 MHz y 0.658 MHz, respectivamente.

**Tabla 1.- Ancho de línea obtenidos en varios de los láseres del laboratorio**

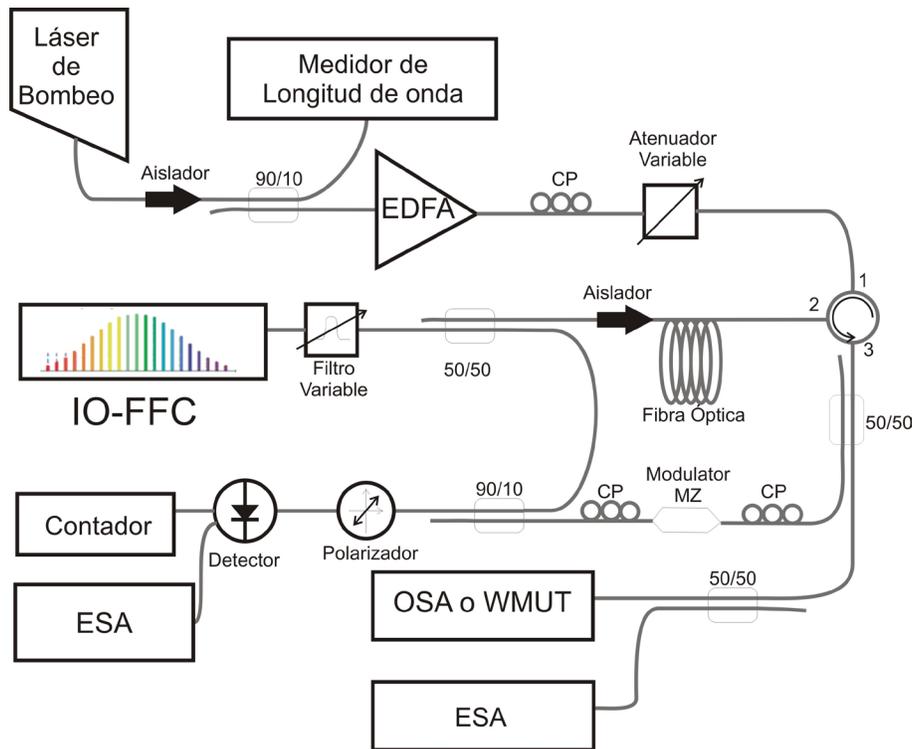
Modelo	Longitud de onda (nm) / frecuencia ITU (THz)	Ancho de línea fabricante	Ancho de línea medido
QPhotonics (QDFBLD-1550-50)	1 551.32/193.25	<1 MHz	$9.92 \pm 0.01$ MHz
JDSU (CQF935/704)	1 548.51/193.60	<1 MHz	$20.20 \pm 0.01$ MHz
GN Nettest (modelo OSICS),	1 530.33/195.90	<30 MHz	$12.02 \pm 0.01$ MHz
EBLANA (EP1550-NLW-BBI-001)	1 542.14/194.40	100 kHz	$0.67 \pm 0.01$ MHz
EBLANA (EP1550-DM-VAD-001)	1 531.90/195.80	<1 MHz	$2.96 \pm 0.01$ MHz

### 4. FILTRADO DE MODOS DEL IO-FFC MEDIANTE AMPLIFICACIÓN BRILLOUIN

El Brillouin estimulado (SBS) es un proceso no lineal resultante de la interacción de la luz con un medio óptico, que genera luz retrodispersada a frecuencias menores a la incidente. Este desplazamiento, que se denomina frecuencia Brillouin ( $\nu_B$ ), depende de la longitud de onda incidente, el índice de refracción y la velocidad de las ondas acústicas producidas en el medio por electrostricción. En fibras ópticas monomodo de sílice ( $\nu_A \approx 6 \times 10^3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $n=1.451$  y  $\lambda=1550 \text{ nm}$ )  $\nu_B \approx 11 \text{ GHz}$ . El SBS se usa como

amplificador de señal de ancho de banda de  $\sim 10$  MHz. Para amplificar una señal por SBS en fibras se introduce el láser señal ( $\nu_{\text{señal}}$ ) en sentido opuesto al láser de bombeo ( $\nu_{\text{bombeo}}$ ) que produce el Brillouin cumpliéndose la relación  $\nu_{\text{bombeo}} = \nu_{\text{señal}} + \nu_B$ . El SBS se ha usado para la transmisión de pulsos de reloj por Terra *et al.* [15]. Subías *et al.* [16] sugirieron el uso del Brillouin como filtro estrecho de los dientes de un OFC.

Nuestro objetivo es usar la amplificación Brillouin para aislar y transmitir uno de los modos del IO-FFC.



**Fig. 5.- Montaje experimental usado para el filtrado de modos longitudinales en el IO-FFC mediante amplificación Brillouin**

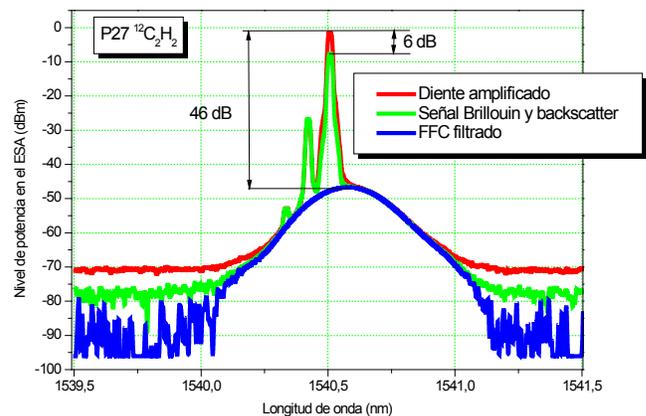
El montaje experimental que se ha utilizado se representa en la Fig. 5. En ella mediante un láser de bombeo auxiliar y un amplificador de fibra dopada con erbio (EDFA) se consigue sobre una fibra de 1 km de longitud generar Brillouin como filtro de nuestro peine de frecuencias. Para la fibra usada (SMF-28) se ha encontrado que el  $\nu_B$  para los láseres estabilizados en las absorciones del  $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$  son de 10.94 GHz y 11.03 GHz.

Por otra parte nuestro peine es introducido en la misma fibra y el modo del mismo seleccionado se amplifica y se envía la mitad del mismo hacia el detector de batido. La otra mitad se divide de nuevo al 50% enviándose una parte al medidor bajo test (OSA o WM).

Para poder estudiar y medir la señal del modo filtrado con nuestro IO-FFC, se modula ésta con un modulador Mach-Zehnder para desplazar 30 MHz su frecuencia. Para eliminar la señal de la portadora, modulamos a 70 MHz, ya que esta frecuencia se filtra en nuestro sistema de detección.

La Fig. 6 muestra el espectro óptico medido en un OSA para la línea P27. En ella se ven las señales de *backscatter* del bombeo, las señales Brillouin

(Stokes y anti-Stokes) y la señal de un modo del peine amplificada. Las amplificaciones conseguidas oscilan entre 34 dB y 46 dB, con un contraste respecto a la señal del Brillouin espontáneo de 4 dB y 6 dB, para las dos líneas usadas.



**Fig. 6.- Señales medidas en un OSA.**

La Fig. 7 muestra los resultados de la medida de la frecuencia de batido de la señal amplificada por Brillouin. En la parte izquierda de esta figura se

muestra la frecuencia de batido medida del láser de bombeo sobre la línea P27 del  $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$ , (en 1 000 s se tienen desviaciones estándar de 1.18 MHz y varianza de Allan de  $1.35 \times 10^{-9}$ ), y en la parte derecha la frecuencia de batido medida para el modo filtrado por Brillouin, que presenta desviación estándar de 36.3 KHz y varianza de Allan de  $8.61 \times 10^{-11}$ . Estos resultados muestran una mejora en la estabilidad de la frecuencia filtrada de casi dos órdenes de magnitud respecto de la señal de

bombeo usada. Además de la mejora en la estabilidad, el ancho de línea del modo filtrado debe ser próximo propio del modo del peine, excepto la influencia del ruido de fase introducido en el proceso de amplificación Brillouin. Este ensanchamiento no ha sido hasta el momento medido en nuestro experimento si bien sabemos que es menor de 9 KHz (resolución del ESA de medida del laboratorio).

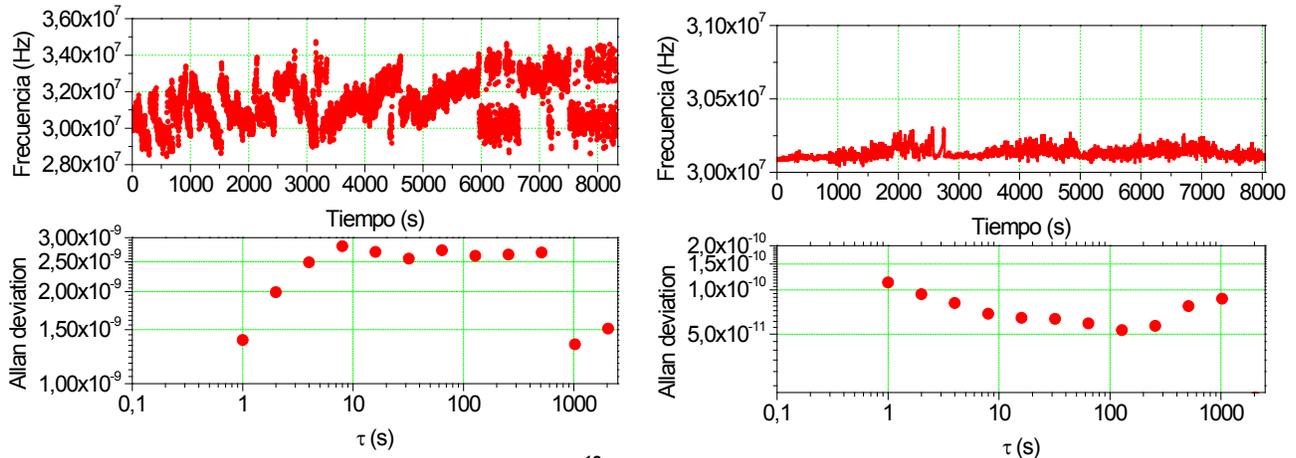


Fig. 7.-Estabilidad del láser a la línea P27 del  $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$  (izquierda) y el modo filtrado por SBS (derecha)

**5. APLICACIÓN A LA CALIBRACIÓN DE MEDIDORES DE LONGITUD DE ONDA**

Las frecuencias aisladas próximas a las líneas P11 y P27 del  $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$  se han usado en la calibración de dos medidores de longitud de onda de comunicaciones ópticas: EXFO modelo WA-1650 y Burleigh WA-1650, ambos basados en un interferómetro Michelson con una referencia a un láser de He-Ne y de resolución 10 MHz. La calibración se ha realizado sustituyendo en la Fig. 5 el OSA de observación por el medidor bajo prueba.

El resultado de la calibración o constante de corrección del instrumento se calcula mediante la expresión:

$$Kf_{WM} = f_{WM} - f_{REAL} = (f_{WM} + \Delta f_{WM}) - (f_{REAL} + \Delta f_{REAL}), \tag{3}$$

donde  $Kf_{WM}$  es la corrección a la frecuencia medida en el medidor de longitud de onda (WM),  $f_{WM}$  la frecuencia medida en el WM y  $f_{REAL}$  la frecuencia medida en el IO-FFC.

Las incertidumbres en la medida de la  $f_{REAL}$  son: incertidumbres relacionadas con la medida de  $f_{CEO}$ : la estadística en la medida de  $f_{CEO}$ , la resolución del contador de frecuencias ( $\delta f_{CEO}$ ), y la incertidumbre en la calibración del mismo ( $\Delta f_{CEO\_CAL}$ ); de igual manera para  $f_{rep}$  se ha tenido en cuenta: la estadística de la medida, la resolución del contador de frecuencias ( $\delta f_{rep}$ ), y su incertidumbre de calibración ( $\Delta f_{CEO\_CAL}$ ). Estas incertidumbres se ven multiplicadas por el valor de  $N$  y finalmente para  $f_{beat}$ , se ha tenido en cuenta la estadística de la medida, la resolución del contador de frecuencias usado ( $\delta f_{beat}$ ), y la incertidumbre de la calibración del mismo ( $\Delta f_{CEO\_CAL}$ ).

Por otra parte se han tenido en cuenta las incertidumbres derivadas del ancho de línea del láser usado ( $\delta \text{Láser}$ ).

La Tabla 2 muestra las incertidumbres calculadas para la frecuencia aislada con el láser estabilizado en la línea P27 del  $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$ , considerando un tiempo de medida de 8 000 s. Los valores de las frecuencias filtradas por Brillouin son  $195\,728.496\,00 \pm 0.000\,60$  GHz (equivalente a la longitud de onda en el vacío  $1\,531.675\,285\,5 \pm 0.000\,0047$  nm.), para la línea P11 y  $194\,375.408\,54$

$\pm 0.000\ 60\ \text{GHz}$  ( $1542.337\ 5943 \pm 0.000\ 0047\ \text{nm}$ ) para la línea P27. La incertidumbre en la determinación de la frecuencia es de  $3 \times 10^{-10}$ . Estas incertidumbres, a diferencia de las medidas con los láseres de diodo directos [17] ya no están limitadas por los valores del ancho de línea del láser sino por la incertidumbre en la calibración del contador de frecuencias y su resolución en la medida del valor de la  $f_{rep}$  (que recordemos que va multiplicada por un valor  $N$  del orden de  $1.9 \times 10^6$ ).

Cuando se emplean estos valores en la calibración de los medidores de longitud de onda de comunicaciones ópticas, la resolución de lectura del

instrumento  $\Delta f_{WM}$  (10 MHz), es la que determina la incertidumbre final de la calibración.

La Tabla 3 muestra los resultados obtenidos y las incertidumbres calculadas para la calibración de dos medidores de longitud de onda: EXFO modelo WA-1650 y Burleigh WA-1650, ambos basados en un interferómetro Michelson con una referencia a un láser de He-Ne y de resolución 10 MHz. Todas las incertidumbres expresadas están calculadas para  $k=2$ .

**Tabla 2.- Cálculo de incertidumbre para el láser estabilizado en la línea P27 del  $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$**

Magnitud $X$	Símbolo	Valor $X$	Incertidumbre estándar $u(x)$	Tipo de eval.	Grados libertad $N$	Coef. de sensibilidad $C$	Contribución incertidumbre $u(y)$
Número de modo	$N$	1.943 75E+06	-	-	-	-	-
Frecuencia de repetición	$f_{rep}$	1.000 00E+08	1.357 93E-04	A	8000	1.9E+06	2.64E+02
Resolución del contador	$\delta f_{rep}$	0.000 00E+00	2.886 75E-04	B	$\infty$	1.0E+08	2.89E+04
Incer. del contador	$\Delta f_{rep\ CAL}$	0.000 00E+00	2.886 75E-04	B	$\infty$	2.0E+07	5.77E+03
Frecuencia del CEO	$f_{CEO}$	2.000 00E+07	1.678 76E-02	A	8000	1	1.68E-02
Resolución del contador	$\delta f_{CEO}$	0.000 00E+00	2.886 75E-04	B	$\infty$	1	2.89E-04
Incer. del contador	$\Delta f_{CEO\ CAL}$	0.000 00E+00	2.886 75E-04	B	$\infty$	1	2.89E-04
Frecuencia diferencia	$F_{beat}$	3.013 14E+07	4.047 28E+02	A	8000	1	4.05E+02
Resolución del contador	$\delta f_{beat}$	0.000 00E+00	2.886 75E-04	B	$\infty$	1	2.89E-04
Incer. del contador	$\Delta f_{beat\ CAL}$	0.000 00E+00	2.886 75E-04	B	$\infty$	1	2.89E-04
Ancho de línea del láser	$\delta L_{\text{Láser}}$	0	4.500 00E+03	B	$\infty$	1	4.50E+03
				$k=$	2	$\Sigma^2=$	2.98E+04
Frecuencia medida	$f_{REAL}$	1.943 8E+14	5.96E+04				

**Tabla 3.- Medida de las frecuencias láser y calibración de los medidores de longitud de onda**

Línea láser	Frecuencia de referencia medida en el peine, (GHz)	EXFO, (GHz)	Burleigh, (GHz)	Diferencia EXFO, (GHz)	Diferencia Burleigh, (GHz)
P11 $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$	195 728.496 00 $\pm$ 0.000 60	195 728.538 $\pm$ 0.010	195 728.588 $\pm$ 0,010	0.0276 $\pm$ 0.0065	-0.0424 $\pm$ 0.0065
P27 $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$	194 375.408 54 $\pm$ 0.000 67	194 375.367 $\pm$ 0.010	194 375.397 $\pm$ 0,010	0.0415 $\pm$ 0.0065	0.0115 $\pm$ 0.0060

## 6. CONCLUSIONES

Se ha presentado una técnica de filtrado de los modos de un peine de frecuencias óptico mediante Brillouin estimulado en fibra óptica. La técnica presentada permite la selección continua de modos del peine a cualquier longitud de onda con rechazo de los modos adyacentes en más de 30 dB, consiguiéndose de esta manera frecuencias de referencia en cualquier zona del espectro con

anchos de línea próximas a las del peine de frecuencias original.

Se ha aplicado la técnica descrita a la selección y aislamiento de los modos de un peine de frecuencias más próximos a las frecuencias Brillouin generadas por dos láseres estabilizados en las absorciones P11 y P27 del acetileno  $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$ . Se han medido la estabilidad y la frecuencia de las frecuencias filtradas consiguiéndose una

incertidumbre relativa de  $\pm 3 \times 10^{-10}$ . Esta incertidumbre es tres órdenes de magnitud menor que la incertidumbre reconocida actualmente para IO-CSIC en EURAMET ( $1.8 \times 10^{-7}$ ).

Las mismas frecuencias aisladas se han usado en la calibración de dos medidores de longitud de onda para fibra óptica, obteniéndose en su calibración incertidumbres menores de  $\pm 6.5$  MHz ( $\pm 3 \times 10^{-8}$ ). En este caso la incertidumbre está dominada por la resolución de los medidores de longitud de onda. Este resultado mejora sustancialmente la incertidumbre mínima actual reconocida internacionalmente para el IO-CSIC ( $\pm 3$  pm,  $\pm 380$  MHz) consiguiéndose con la técnica presentada valores de  $\pm 6.5$  MHz ( $3 \times 10^{-8}$ ,  $\pm 0.052$  pm).

El método desarrollado puede usarse para aislar cualquier modo de un peine óptico a cualquier longitud de onda si se dispusiese exclusivamente de un láser adecuado para el bombeo Brillouin.

#### AGRADECIMIENTOS

Este trabajo está financiado en parte por el Ministerio Español de Ciencia e Innovación (proyectos TEC2009-14423-C02-01 y TEC2009-14423-C02-02), por la Comunidad de Madrid (proyecto FACTOTEM-2: S2009/ESP-1781) y EURAMET (JRP IND14 FREQUENCY). Sonia Martín-López agradece su financiación al Ministerio de Ciencia e Innovación a través de su contrato Juan de la Cierva.

#### REFERENCIAS

- [1] R. Hamid, E. Sahin, M. Celik, G. Özen, M. Zucco, L. Robertsson, and L.-S. Ma, "10<sup>-12</sup> level reproducibility of an iodine-stabilized He-Ne laser endorsed by absolute frequency measurements in the BIPM and UME", *Metrologia* 43, 106-108. (2006).
- [2] S. Ferreira-Barragáns, M<sup>a</sup> Mar Pérez-Hernández, B. Samoudi, E. Prieto. "Realisation of the metre by optical frequency comb: applications in length metrology". *Proc. of SPIE* Vol. 8001 80014I-1. (2011)
- [3] T J Quinn "Practical realization of the definition of the metre, including recommended radiations of other optical frequency standards (2001)". *Metrologia*, 40, 103-133. (2003).
- [4] Edwards, C S, Margolis, H S, Barwood, G P, Lea, S N, Gill, P, Huang, G, Rowley, W R C. "Absolute frequency measurements of 1.5 micron acetylene-stabilized lasers.", Conference paper, NPL Doc. Ref: PDB: 4672
- [5] J. Galindo-Santos, M. Alcon-Camas, A. Carrasco-Sanz, S. Martín-López y P. Corredera. "Desarrollo de patrones de frecuencia en el IR basados en láseres de diodo". *Opt. Pur. Apl.* n° 45, 221-231. (2012).
- [6] S. A. Diddams, et al. Direct Link between Microwave and Optical Frequencies with a 300 THz Femtosecond Laser Comb, *Phys. Rev. Lett.* 84, 5102-5105. (2000).
- [7] R. Holzwarth, et al., Optical Frequency Synthesizer for Precision Spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.* 85, 2264-2267. (2000).
- [8] J. Reichert, et al., Measuring the frequency of light with mode-locked lasers, *Opt. Commun.* 172, 59-68. (1999).
- [9] S. T. Cundiff and J. Ye, Colloquium: Femtosecond optical frequency combs, *Rev. Mod. Phys.* 75, 325-342. (2003).
- [10] F. Adler, K. Moutzouris, A. Leitenstorfer, H. Schnatz, B. Lipphardt, G. Grosche, and F. Tauser, "Phase-locked two branch erbium-doped fiber laser system for long-term precision measurements of optical frequencies", *Optics Express* 12, 5880. (2004).
- [11] IO-FFC está compuesto por un oscilador más amplificadores de Toptica Photonics AG, basado en [15], con el interferómetro  $f - 2f$  y la electrónica asociada diseñada y construida por Menlo Systems GmbH.
- [12] D.J. Jones, et al., "Carrier-Envelope Phase Control of Femtosecond Mode-Locked Lasers and Direct Optical Frequency Synthesis", *Science*, 288, 635-639. (2000).
- [13] [http://kcdb.bipm.org/appendixC/country\\_list\\_search.asp?CountSelected=ES&sservice=PR/Fibre.7.2](http://kcdb.bipm.org/appendixC/country_list_search.asp?CountSelected=ES&sservice=PR/Fibre.7.2)
- [14] A. Carrasco-Sanz. "Generación de frecuencias de referencia para la calibración de sistemas WDM en comunicaciones ópticas", PhD Thesis. Universidad de Granada, 2007.
- [15] O. Terra, G. Grosche, H.Schnatz, *Optics Express*, Vol. 18, 16102, 2010.
- [16] J. Subías, et al., "All in fiber optical frequency metrology by selective Brillouin amplification of single peak in an optical comb". *Opt. Express* 17, 6753-6758. (2009).
- [17] P. Corredera, J. Galindo-Santos, M. Alcon-Camas, S. Martín-López y A. Carrasco-Sanz. "Desarrollo de patrones de frecuencia ópticos para comunicaciones ópticas". e-medida n°2, junio 2012. <http://www.e-medida.com>. (2012)

# INITIAL RESULTS FOR A FIBER-COUPLED PICOWATT CRYOGENIC RADIOMETER

Nathan Tomlin, John Lehman, Marla Dowell, Sae Woo Nam  
National Institute of Standards and Technology  
325 Broadway, Boulder, Colorado, USA  
303 497 4576, ntomlin@boulder.nist.gov

**Abstract:** We describe a superconducting transition-edge sensor with an integrated heater for electrical-substitution measurements of picowatt optical power. This work supports our goal of establishing traceability for laser and optical-fiber power measurements from single photons to microwatt optical power levels.

## 1. INTRODUCTION

At NIST, metrological traceability for laser power is based on multiple independent primary standard detectors, each optimized for a range of laser wavelengths and power (or energy) levels. Alternatively, one could maintain a single primary standard and establish traceability through an unbroken chain of secondary standards. Currently, there is a gap at the lowest power levels, where no primary standards exist at any of the national metrological institutes. For example, no primary standard exists for determining the detection efficiency of a novel single photon detector. The detection efficiency must instead be based on the transfer of an absolute calibration at microwatt power levels from an absolute cryogenic radiometer (ACR) combined with calibrated attenuators.

Conventional radiometers consist of macroscopic components that are painstakingly assembled by hand. It is extremely challenging for a conventional ACR to provide metrology at lower power levels due to surrounding blackbody radiation and thermal gradients in the macroscopic components.

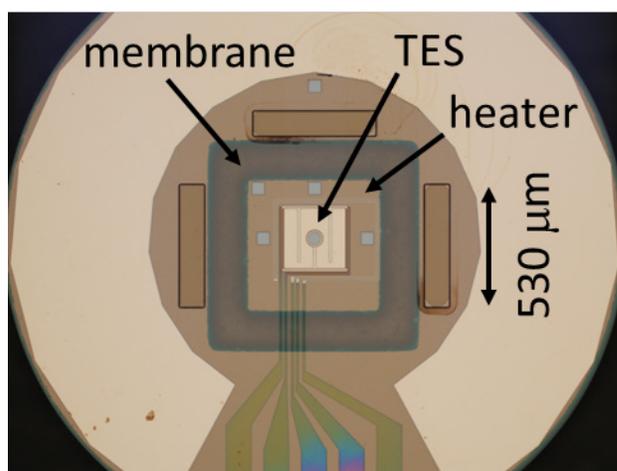
We have taken an innovative approach to overcoming conventional ACR technology by designing a radiometer fabricated lithographically at the microscale level. The picowatt cryogenic radiometer (PCR) is designed to measure power levels around 1 pW, many orders of magnitude lower power than current ACRs [1].

The lithographic fabrication makes the PCR quite versatile. Hundreds of identical devices can be fabricated on a single wafer, which is desirable for inter-comparisons and dissemination to other NMIs. Alternatively, multiple variations in the design of the absorber, thermometer, and membrane can be produced on the same wafer.

## 2. EXPERIMENTAL DETAILS

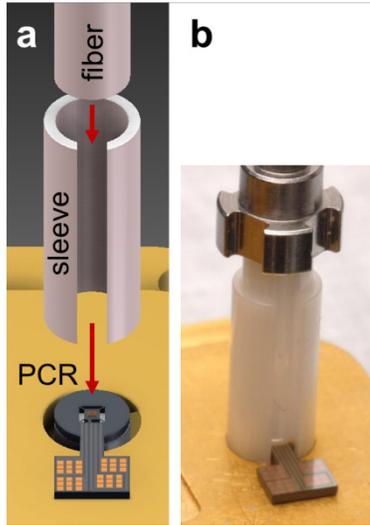


*Fig. 1. Photograph of PCR chip next to a USA penny for scale.*



*Fig. 2. Photograph of the radiometer chip showing the membrane, thermometer (TES), and heater (no absorber).*

All components of the PCR except for the absorber are fabricated lithographically on a silicon wafer (Figs. 1 & 2). The weak thermal link is provided by a silicon-nitride membrane. A portion of the bulk silicon is left hanging on the underside of the membrane to ensure that all parts of the radiometer are thermalized to the same temperature.



**Fig. 3.** (a) Assembly drawing showing alignment of the fiber core to the center of the radiometer. (b) Picture showing aligned radiometer.

The thermometer is a thin-film superconducting transition-edge sensor (TES), which can be stably biased in the superconducting transition using negative electro-thermal feedback [2]. The steep change in resistance with respect to temperature at the superconducting critical temperature ( $T_c$ ) makes the TES an extremely sensitive thermometer. The TES is voltage-biased and the current is read out using superconducting quantum interference devices (SQUIDs) and commercially available electronics. The TES is made from a bilayer of Molybdenum and Copper. The thicknesses of the metals can be adjusted to engineer the bilayer  $T_c$ , which for the current device is 140 mK.

The electrical heater is a thin-film PdAu trace surrounding the TES with a resistance of 4.451 k $\Omega$ . The resistor is used to heat the membrane for the electrical substitution measurement.

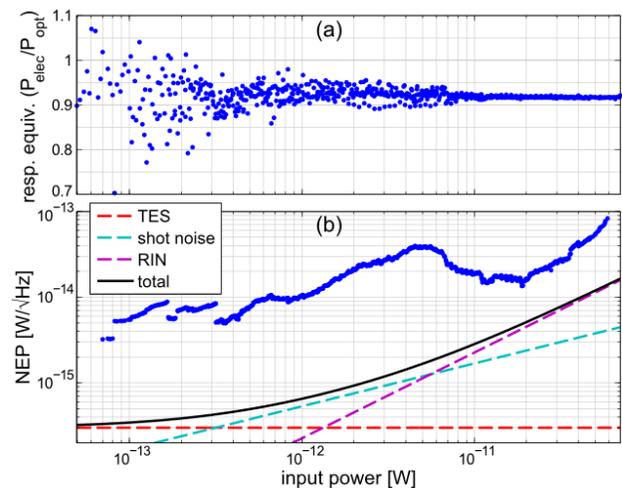
The device chip is etched in the shape of a circle in order to fit inside of a fiber ferrule, which aligns the optical fiber tip to the center of the absorber to within a few micrometers (Fig. 3) [3]. The absorber consists of multiwall carbon nanotubes (MWCNT) attached with epoxy. The complete PCR package is

operated in a dilution refrigerator at a temperature of  $\sim 12$  mK.

### 3. RESULTS

Electrical powers are applied to the heater using a battery-powered voltage source and large bias resistor ( $\approx 10$  M $\Omega$ ) in series, while monitoring the voltages of the source and across the resistor. Optical powers are applied with a 1 550 nm CW fiber diode laser attenuated by three programmable fiber attenuators, which are calibrated using an optical switch and a powermeter.

For characterization purposes, we recorded the change in TES response for known electrical and optical powers of 50 fW to 70 pW (integration time of 83 ms for both measurements). The response equivalence is a measure of the equivalence of the device response to absorption of optical power versus electrical power. The response equivalence (Fig. 4a) had a mean value of 0.92, meaning that 8 % less electrical power is needed to match the response from optical power. We attribute the main source of the inequivalence to wetting of the MWCNT absorber by the epoxy, which increases reflection and reduces absorption.



**Fig. 4.** (a) PCR electrical-optical response equivalence vs. input power. (b) Estimated NEP with theory.

We used the response equivalence measurements to determine the noise performance of the PCR, by estimating the power spectral density of the total noise equivalent power (NEP) (Fig. 4b). The TES measurements are up to an order of magnitude noisier than expected from our characterization of

the device. The excess noise is likely due to excess electrical readout noise at low frequency (sub 2 Hz) in our electronics (amplifier and bias currents), unwanted environmental sources of noise, and temperature drifts due to parasitic heating on the TES bias line.

#### 4. DISCUSSION AND CONCLUSION

The PCR is a new tool which enables the use of conventional radiometric techniques at pW power levels. We have measured the PCR response to optical powers of 50 fW to 70 pW, with a repeatability below  $\pm 0.3\%$  ( $k = 2$ ) for optical powers of 15 pW to 70 pW. We estimate the NEP of our system to be  $5 \times 10^{-15} \text{ W}\cdot\text{Hz}^{-1/2}$ , which is limited by unwanted external noise. We believe that with a few straight-forward changes in the measurement scheme, it will be possible to eliminate these excess noise sources and achieve a detector-limited NEP of  $3 \times 10^{-17} \text{ W}\cdot\text{Hz}^{-1/2}$ , which is below the shot noise limit even for the lowest powers measured.

The operation of this device provides an opportunity to undertake absolute fiber-coupled optical power measurements without a transfer from free-space propagation and a secondary transfer standard. The production of the detector element represents a bottom-up fabrication process that may in time be readily duplicated and disseminated to other standard laboratories.

#### REFERENCES

- [1] N.A. Tomlin, J.H. Lehman, S. Nam, "Towards a fiber-coupled picowatt radiometer", In Press, *Optics Letters* (Apr. 2012).
- [2] K.D. Irwin, "An application of electrothermal feedback for high-resolution cryogenic particle-detection", *Applied Physics Letters*, vol. 66, pp. 1998-2000, 1995.
- [3] A. Miller, A. Lita, B. Calkins, S. Nam, "Compact cryogenic self-aligning fiber-to-detector coupling with losses below one percent", *Optics Express*, vol. 19, pp. 9102-9110, 2011.

# COEFICIENTE DE RESPONSABILIDAD ESPECTRAL DE DETECTORES DE SILICIO CON LA TEMPERATURA PARA CALIBRACIONES DE POTENCIA ÓPTICA

Javier Mora, J. C. Molina, Héctor A. Castillo

Centro Nacional de Metrología, km 4.5 carretera a los Cués, El Marqués, Querétaro, 76246, México.

**Resumen:** En el presente reporte se describen las mediciones de la variación de la responsividad espectral de fotodiodos de silicio con respecto a variaciones de la temperatura ambiente para la región de 350 nm a 1 100 nm. Las mediciones fueron realizadas por medio de un sistema de estabilización térmica para detectores de silicio operando en conjunto con un sistema de medición de responsividad espectral. Los resultados muestran alta sensibilidad de los detectores convencionales con la temperatura únicamente a longitudes de onda superiores a la longitud de onda pico del detector.

## 1. INTRODUCCIÓN

Hasta hace poco el patrón nacional de Responsividad Espectral de Detectores de CENAM, estaba basado en un detector térmico (termopila) como patrón de respuesta plana. Este tipo de detectores presentan varios inconvenientes tales como una lenta respuesta, una deriva grande y la difícil medición de su reflectancia espectral. Actualmente se ha desarrollado y caracterizado un detector en configuración de trampa que permite derivar la escala de responsividad espectral de detectores en el intervalo de trabajo de los 400 nm a 900 nm permitiendo alcanzar una disminución significativa de la incertidumbre para este intervalo espectral. Los detectores en configuración de trampa presentan muchas ventajas sobre los detectores térmicos tales como una rápida respuesta, una muy buena estabilidad en el largo tiempo (mantiene su valor por varios años), una baja sensibilidad al estado de polarización de la radiación incidente, una muy buena uniformidad espacial, etc. [1].

El establecimiento de la escala de responsividad espectral de detectores en CENAM, basada en detectores de semiconductores requiere de una adecuada caracterización de parámetros tales como: linealidad, coeficiente térmico, reflectancia espectral, uniformidad espacial, entre otros; de tal forma que una de las fuentes de incertidumbre en la determinación de la responsividad espectral de un fotodetector de silicio es la variación de la responsividad espectral con respecto al cambio de temperatura durante su calibración y uso.

El modelo de responsividad espectral que es usado en las mediciones de alta exactitud para transferir la

unidad de flujo radiante es susceptible de mejorar al tener conocimiento exacto de la variación de la responsividad espectral como función de la temperatura para los patrones de trampa de silicio. Este dato no es reportado por los fabricantes de detectores para intervalos de temperatura como los usado en los laboratorios de calibración; por lo que en este trabajo se presenta la metodología seguida por el laboratorio de Espectrorradiometría de Detectores del CENAM para determinar el coeficiente térmico de dos tipos de fotodetectores empleados comúnmente para el mantenimiento de la escala y en la calibración de detectores de trabajo.

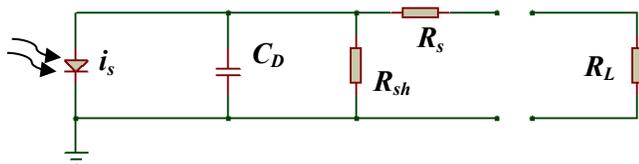
Cabe mencionar que análisis similares se realizan en otros laboratorios primarios del mundo con el fin de conocer la magnitud de la influencia del efecto térmico de sus detectores de referencia [2], debido a que la construcción de los fotodetectores de silicio varía de acuerdo al fabricante es de interés para los laboratorios de radiometría conocer la respuesta con la temperatura específicamente para sus patrones.

## 2. DESARROLLO

Como es conocido, la forma de la respuesta espectral de los fotodetectores obedece fundamentalmente a los parámetros de construcción del dispositivo que afectan directamente la eficiencia cuántica del detector, los principales factores como la eficiencia de colección de fotones en la película superficial de SiO<sub>2</sub> y silicio en bulto, la posición de la zona de vaciamiento de portadores, la profundidad de la unión *p-n* respecto a la superficie expuesta y finalmente el espesor del detector

determinan la región de máxima respuesta o respuesta pico a cierta longitud de onda.

Los detectores de silicio usados como referencia para mediciones de flujo radiante pueden ser representados de acuerdo al siguiente modelo simplificado;



**Fig. 1:** Circuito equivalente de detector de Si.

Con  $i_s$  la corriente generada en el dispositivo por la incidencia de luz,  $C_D$  la capacitancia de la unión  $p-n$ ,  $R_{sh}$  la resistencia en paralelo intrínseca al material y dependiente del proceso de fabricación,  $R_s$  resistencia en serie dependiente de la fabricación (contactos). Y finalmente  $R_L$  la resistencia de carga externa al dispositivo. Si la resistencia de carga externa tiende a infinito, se consigue la condición de circuito abierto con la tensión eléctrica  $V_{OC}$  definida para los fotodiodos de silicio sin polarización inversa, de acuerdo la siguiente expresión conocida [3].

$$V_{OC} = \frac{kT}{e} \ln \left( 1 + \frac{I_g}{I_0} \right) \tag{1}$$

donde  $T$  es la temperatura del dispositivo,  $I_g$  la fotocorriente generada por el flujo radiante incidente e  $I_0$  la corriente inversa de saturación. La expresión anterior se puede expresar de la siguiente forma:

$$I_L R_s = \frac{kT}{e} \ln \left( 1 + \frac{I_g}{I_0} \right) \tag{2}$$

donde  $R_s$  es la resistencia en serie del dispositivo, el cual ha sido considerado con resistencia de carga infinita en el modelo anterior,  $I_L$  es la corriente presente en  $R_s$ . En la práctica, al conectar el fotodiodo a un amplificador de transimpedancia (transductor de corriente a tensión eléctrica),  $I_L$  se aproxima a la corriente con una carga de baja resistencia con un valor de  $V_{OC}$  pequeño pero finito.

Con lo que la Ec. (1) se reduce a  $I_g =$  corriente en corto y el dispositivo es una fuente de corriente conectada a una resistencia de carga de bajo valor

teniendo la misma función de dependencia con la fotocorriente indicada en las ecuaciones anteriores.

Cuando la temperatura cambia en el fotodiodo se producen diversos fenómenos que contribuyen al cambio de la corriente de respuesta en el dispositivo  $I_L$  y a su responsividad definida con unidades de  $A \cdot W^{-1}$ . Con el aumento de la temperatura ocurre lo siguiente:

- a) aumenta la corriente en oscuro debido al aumento de la energía cinética de los portadores y el consecuente aumento en el nivel de ruido (corriente de saturación),
- b) disminuye la brecha de energía en el semiconductor lo que tiende a disminuir  $V_{OC,y}$
- c) aumenta del coeficiente de absorción del material (cuando la longitud de onda es mayor a la longitud de onda de respuesta pico del dispositivo), lo que disminuye el flujo de fotones de la superficie del material a la región de generación de portadores y explica la disminución de la responsividad absoluta.

Como se muestra en la Ec. (1), la temperatura del detector afecta en forma directa a la tensión de circuito abierto del detector aumentando la corriente de saturación, sin embargo antes de la longitud de onda pico el fenómeno de absorción tiene una débil dependencia con la temperatura, lo que contribuye a mantener estable la sensibilidad del dispositivo y aun cuando existe el fenómeno de cambio de índice de refracción del material (silicio) con la temperatura, lo que contribuye a la variación de la absorción del material en forma inversa con la temperatura, este último fenómeno no es notable cuando el intervalo de temperatura es pequeño como el generado en las mediciones que se reportan.

Para longitudes de onda cortas por debajo de 300 nm, el coeficiente de absorción del material aumenta, lo que explica la disminución de sensibilidad (disminución de  $I_s$ ) del dispositivo en la región ultravioleta [4, 5].

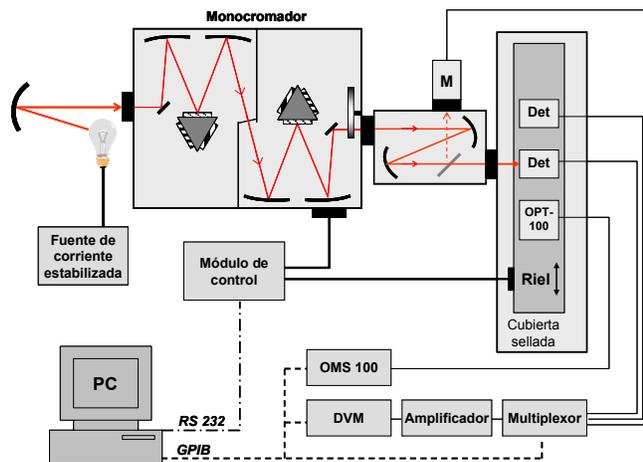
Todos estos efectos son reflejados en los resultados de las mediciones que se presentan a continuación.

**Sistema de medición de respuesta espectral como función de la temperatura**

A fin de realizar las mediciones del coeficiente de respuesta espectral con la temperatura (CRET) se desarrolló un sistema de control térmico para

detectores de silicio planos, el cual se integró a la cadena de medición de responsividad espectral de detectores del CENAM, que está constituida por un comparador de detectores, una termopila como patrón de responsividad plana, un detector de trampa y fotodiodos de silicio como patrones de referencia y de trabajo [6].

El comparador de detectores consta de una fuente de luz sintonizable (lámpara incandescente + monocromador doble), sistemas auxiliares para la formación del haz, para el posicionamiento de los detectores y para la medición de las señales, Fig. 2.

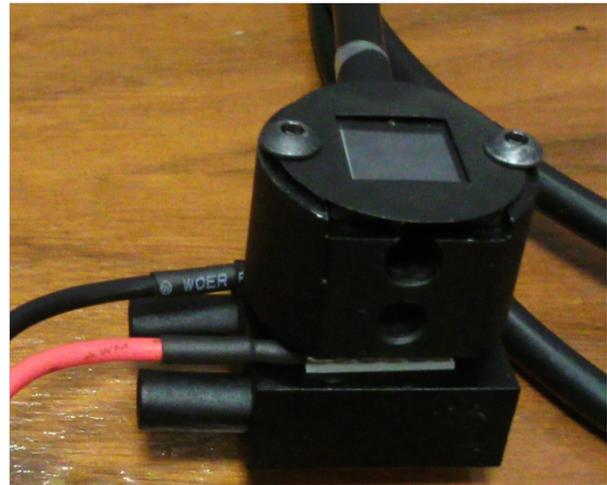


**Fig. 2:** Sistema de medición de responsividad espectral de detectores en CENAM.

El elemento central del comparador de detectores es un monocromador doble aditivo de rejilla en configuración Czerny-Turner, el cual cuenta con tres pares de rejillas de difracción para cubrir un intervalo espectral de 200 nm a 2 200 nm; en este sistema se utilizó como fuente de luz una lámpara de tungsteno de 450 W.

El sistema de medición de señales mide la fotocorriente de salida de los fotodiodos colocando una resistencia de carga de muy baja resistencia de acuerdo al diagrama de la Fig. 1, con  $V_{oc}$  e  $I_L$  de valor muy pequeño. El fotodiodo es conectado a un amplificador calibrado de trans-impedancia Grasby Optronics con ganancia entre  $10^3 \text{ V}\cdot\text{A}^{-1}$  y  $10^6 \text{ V}\cdot\text{A}^{-1}$  y un multímetro digital (HP3457A de 7 ½ dígitos), de tal forma que cualquier cambio de fotocorriente se refleja en un cambio de la tensión eléctrica a la salida del amplificador. La selección del fotodiodo a medir se realiza mediante un multiplexor (Agilent 34970 A).

Por medio de un sistema de estabilización térmica basada en un dispositivo termoelectrico enfriado por agua, se realizaron los cambios de temperatura de dos tipos de fotodetectores planos marca hamamatsu modelos S1227 y S1337, el sistema completo con un detector montado se muestra en la Fig. 3.



**Fig. 3:** Intercambiador de calor, con termoelectrico enfriado por agua y detector plano incorporado

El intercambiador de calor mantiene una de las placas del termoelectrico a temperatura cuasi constante por medio de un volumen de agua adecuado a temperatura ambiente dentro del laboratorio el cual es controlado en temperatura a 21 °C con variaciones no mayores de 1 °C. El flujo continuo de agua en el intercambiador solo produce pequeñas variaciones en su temperatura, las cuales son compensadas por medio del cambio de corriente en el termoelectrico. La temperatura del fotodiodo de silicio es cambiada por medio de una fuente de corriente aplicada al termoelectrico y controlada por un termistor incorporado al intercambiador de calor. La estabilidad de temperatura en tiempos cortos conseguida por este método usando patrones calibrados fue de +/- 20 mK y el cambio en el valor promedio de temperatura depende únicamente de las variaciones en las condiciones del laboratorio.

Con este sistema se realizaron mediciones de responsividad espectral manteniendo las temperaturas del detector de prueba desde 10 °C a 26 °C.

El fotodiodo bajo prueba es montado en el riel de medición con el aislamiento térmico adecuado para

atenuar la variación de temperatura por convección con el volumen de aire de la cabina. Las mediciones mostradas a continuación se realizaron midiendo en forma automática alternativamente el detector bajo prueba y el detector patrón con el sistema de responsividad espectral antes descrito.

### 3. RESULTADOS

El coeficiente de respuesta espectral con la temperatura (CRET), define la variación relativa de la responsividad con la temperatura y se puede expresar como

$$CRET = \left( \frac{ds}{dT} \right) * \left( \frac{1}{s} \right), \quad (3)$$

con unidades de  $K^{-1}$ , siendo  $s$  la responsividad espectral o la responsividad a una longitud de onda definida.

El coeficiente se hace positivo y aumenta dramáticamente a partir de la longitud de onda pico de los fotodiodos por lo que los cambios en la responsividad cobran importancia para longitudes de onda mayores a este punto.

El CRET fue calculado de acuerdo a la Ec. (3) a partir de las diferencias de responsividad para cada punto entre los valores de máxima temperatura (26 °C) y mínima temperatura medida (10 °C) y fue dividido de acuerdo a la definición entre la responsividad para el punto a calcular de tal forma que el resultado queda expresado únicamente en función de la temperatura. La dispersión de los resultados calculados es menor de  $1 \times 10^3 K^{-1}$ . Lo que representa la mayor contribución a la incertidumbre de medición del coeficiente.

En el caso de detectores como el S1337 optimizados para ser altamente lineales en el intervalo de medición del espectro visible y cuya respuesta pico se encuentra en 970 nm, el efecto del CRET es mínimo y se pueden tolerar variaciones de hasta 1 °C sin afectar la respuesta de los detectores. Sin embargo para la longitud de onda de 1 100 nm el coeficiente aumenta un orden de magnitud por lo que variaciones de temperatura

mayores de 0.1 °C afectan la respuesta del detector y pueden ser corregidas para disminuir la incertidumbre de medición de flujo radiante.

El caso de los detectores con curvas de respuesta espectral típicas como el detector S1227 cuya longitud de onda pico se encuentra en 710 nm los efectos del CRET deben ser compensados de acuerdo a la aplicación cuando son usado para obtener respuestas a longitud de onda por encima de la longitud de onda pico, en el caso específico de este detector para variaciones de 1 °C a 1 000 nm se tendría un cambio de responsividad del 0.6 % por encima del valor típico de calibración en el orden de 0.3 %.

Los valores absolutos del CRET obtenido en estas mediciones se encuentran en el mismo orden de magnitud que los obtenidos para otros modelos de detectores de silicio planos y en configuración de trampa, los cuales han sido medidos en otros laboratorios de metrología primaria. [2]

### 4. CONCLUSIONES

Se ha confirmado la magnitud de la dependencia con la temperatura para los fotodiodos de silicio más usados en el CENAM como referencia para la medición de flujo radiante así como detectores de uso común (S1227) los cuales requieren corrección por temperatura de acuerdo al uso destinado.

Las mediciones muestran una baja dependencia con la reflectividad de la superficie de los dispositivos medidos así como una contribución despreciable del índice de refracción del aire para los intervalos de temperatura cubiertos.

La dependencia del CRET para algunos dispositivos específicos podría describir sus principales parámetros de construcción a partir de la respuesta pico y el comportamiento de los factores de dependencia como el incremento en la longitud de penetración de los fotones cuando su energía se encuentra cercana a la energía de la brecha del semiconductor.

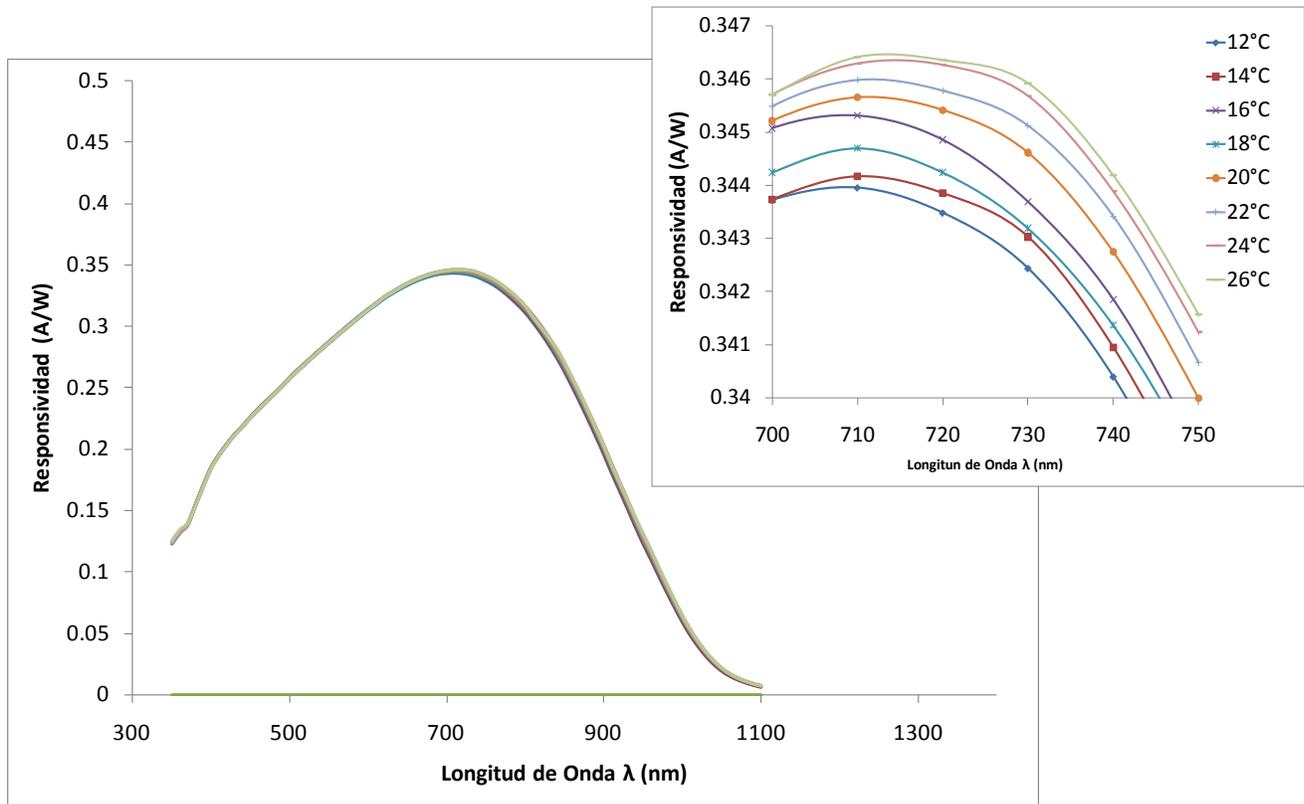


Fig. 4: Responsividad espectral para fotodiodo S1227.

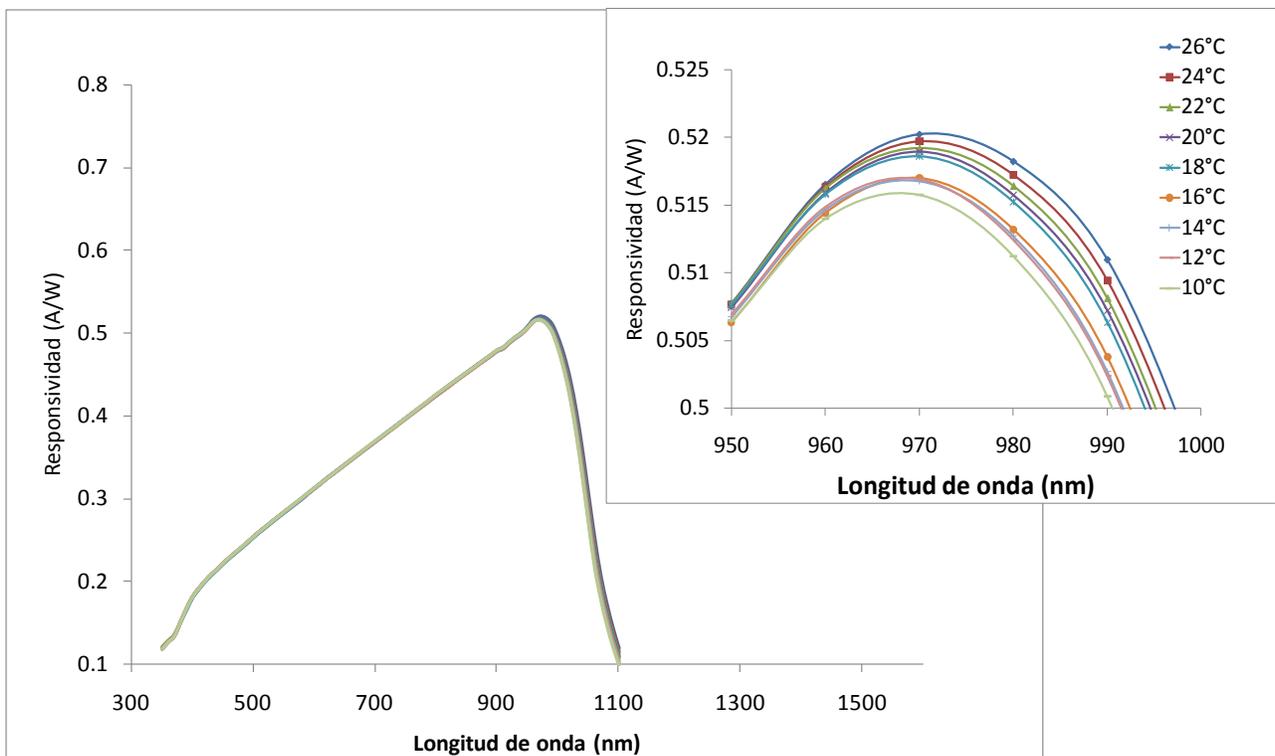
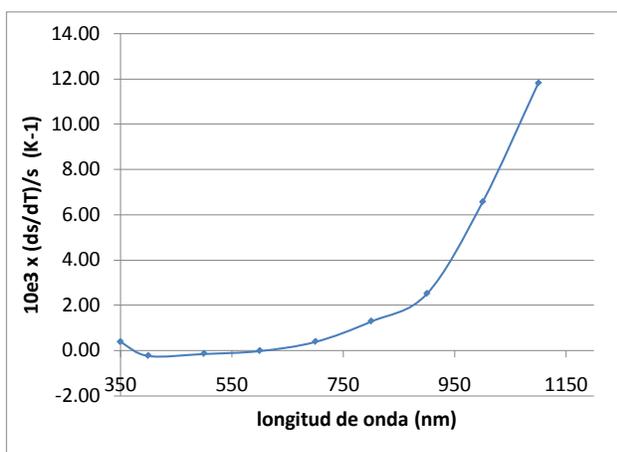
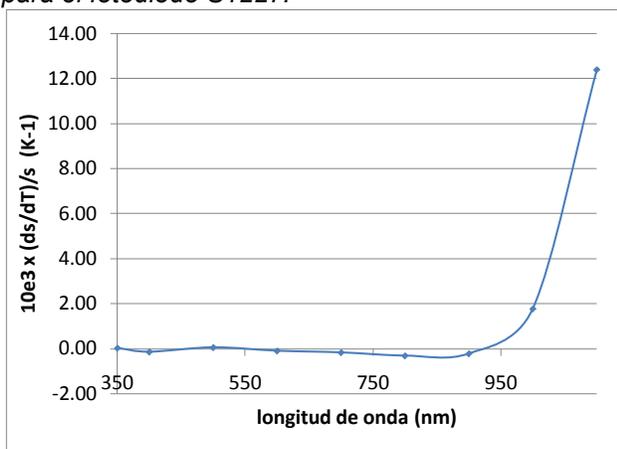


Fig. 5: Responsividad espectral para fotodiodo S1337.



**Fig. 6:** CRET como función de la longitud de onda para el fotodiodo S1227.



**Fig. 7:** CRET como función de la longitud de onda para el fotodiodo S1337.

- [4] Geist, J., Migdall, A, and Baites, H.-P. "Analytic representation of the silicon absorption coefficient in the indirect transition region", Appl. Opt., 27, 1988.
- [5] F. Xiansong, Y. Suying, Z. Yunguang, Y. Yang, G. Tao, De Maolin, A study on temperature characteristics of green silicon photodetector, Optica Applicata, Vol. XL, No. 4, 2010.
- [6] W. A. Schmid, J.C. Molina Vázquez "La escala de la responsividad espectral de detectores ópticos realizada en el CENAM", SOMI XVII, Congreso de Instrumentación, Ing. Óptica (2003).

## REFERENCIAS

- [1] Molina Vázquez, J. C. (2010). "Establecimiento de la Escala de Responsividad Espectral de Detectores con Alcance de 400 nm a 900 nm Basada en Fotodetectores de Silicio en Configuración de Trampa". Querétaro, Qro. México: Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, Tesis.
- [2] J. Hartmann, J. Fischer, U. Johannsen, L. Werner, "Analytical model for the temperature dependence of the spectral responsivity of silicon", J. Opt. Soc. Am. B/ Vol. 18, No. 7/July 2001.
- [3] J. P. McKelvey, Física del estado sólido y de semiconductores, Limusa, Mexico 1994.

# MÉTODO DE RECONSTITUCIÓN PARA SU USO EN ESPECTROMETRÍA DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X

Adriana Molina G., Edith Zapata C., Antonio Salas T., Antonio Guardado P.  
Centro Nacional de Metrología; Km. 4,1 Carretera a Los Cués, El Marqués, Qro.  
Tel: (442) 211 0500 [amolina@cenam.mx](mailto:amolina@cenam.mx)

**Resumen:** El presente trabajo muestra el procedimiento utilizado en el Centro Nacional de Metrología para la cuantificación de los compuestos  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  y  $\text{TiO}_2$  en una arena sílica por medio del método de reconstitución. Este método se realiza mediante la preparación sintética de patrones y la calibración por “bracketing” (corchete). La preparación de los patrones sintéticos se enfoca primordialmente a igualar su composición química respecto a la muestra problema con el fin de disminuir los efectos de matriz y así mismo, evitar las correcciones que se deben realizar para obtener valores exactos de composición química al usar la espectrometría de fluorescencia de rayos X. Los patrones sintéticos fueron elaborados a partir de materiales de referencia certificados mono-elementales.

## 1. INTRODUCCIÓN

La inmensa cantidad y diversidad de materiales y sustancias de origen geológico hacen imposible producir materiales de referencia certificados (MRC) para cada especie, lo cual ha llevado al desarrollo de métodos de medición que puedan amoldarse según cada analito de interés.

Tal es el caso de la aplicación de la fluorescencia de rayos X (FRX) al análisis de este tipo de materiales, la cual combinada con la técnica de fusión de boratos para la preparación de muestra representa una poderosa alternativa ya que es capaz de brindar mayor estabilidad al analito y por consiguiente mayor exactitud al momento de la medición [1].

La fusión de patrones sintéticos, es un método de preparación con un alto grado de exactitud ya que compensa y minimiza los efectos de matriz (efectos inter elementales) lo cuales son debidos a la interacción de los distintos componentes de una muestra con los rayos X al momento de su análisis por FRX. Esta elaboración consiste en la adición gravimétrica de todos los componentes presentes en la muestra a analizar con el fin de asemejar lo más posible la composición del patrón con la muestra. En seguida los componentes del patrón se funden en una mezcla de boratos tal y como se hace con la muestra, de este modo se logra que los patrones, preparados graviméricamente a partir de sus componentes certificados y la muestra sean prácticamente idénticos. Esta es la base para que los resultados alcancen altos niveles de exactitud. Al proceso de igualar una muestra mediante un patrón sintético se conoce como método de reconstitución [2].

El efecto matriz consiste en una disminución o aumento de la respuesta instrumental del analito debido a la presencia de otros elementos en la misma muestra. En otras palabras, para la misma concentración de analito, el análisis de una muestra real o de una disolución estándar del analito puro no proporciona la misma respuesta instrumental [3].

Por medio de los patrones sintéticos es posible reproducir la matriz de la muestra y a su vez modificar las concentraciones del analito, con este procedimiento, el problema de la ausencia de MRC en la caracterización de una muestra puede ser solventado. Otra gran ventaja es el aumento de la especificidad del método, es decir, se puede aplicar el método a tantos elementos como sea posible [4].

Sin embargo, esta metodología tiene la desventaja de que, al diluir la muestra en un exceso de fundente, se disminuye la sensibilidad para determinar la concentración de los elementos traza.

Al realizar una curva de calibración analítica, la relación señal contra concentración en intervalos muy grandes puede dar como resultado una respuesta no lineal lo que impide la cuantificación confiable de la muestra. Al utilizar el método de reconstitución este problema se minimiza ya que el mismo método implica el uso de la técnica de “bracketing”, la cual se utiliza cuando existen dudas acerca de la linealidad de la función de calibración [5].

El “bracketing” consiste en la elaboración de dos patrones sintéticos que estén lo más cercanos entre sí, pero que encierren a la muestra, con lo cual se reduce el intervalo de calibración y de esta manera podemos confirmar que en ese intervalo la señal

contra concentración es prácticamente una función lineal.

Este método es iterativo, ya que comienza con un acercamiento inicial que arroja un primer resultado y permite, en adelante, con aproximaciones sucesivas tratar de rodear lo más posible al valor real de la muestra en varios intentos.

Este procedimiento se observa de manera gráfica en las figuras 1, 2, 3. En la figura 1 se presentan los dos primeros patrones sintéticos, los cuales al estar aún alejados permiten que haya un error en el momento de la cuantificación, ya que el valor verdadero puede estar lejos del valor calculado.

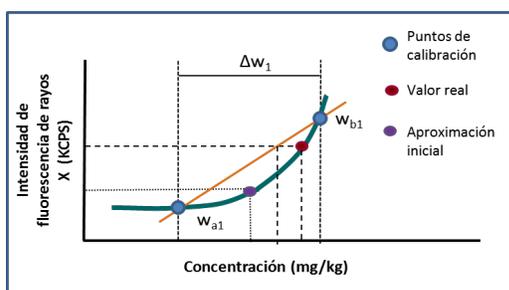


Fig. 1. Representación del "bracketing" aproximación inicial [6].

Con el resultado obtenido de la primer cuantificación, se diseña la composición química del segundo par de patrones sintéticos, los cuales están más cerca entre sí, y permiten también el acercamiento del valor calculado con el valor real, como se observa en la figura 2.

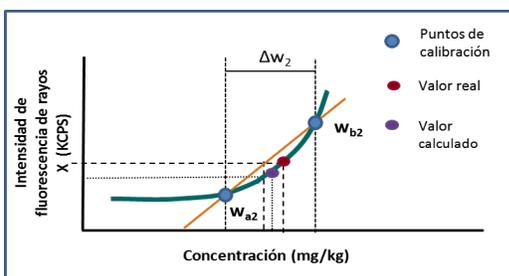


Fig. 2. Representación del "bracketing" segunda aproximación [6].

Una vez más, se considera el nuevo valor calculado y se diseña un nuevo par de patrones sintéticos que se acerquen aún más entre sí. Y como puede observarse en la figura 3, el intervalo entre estos dos últimos patrones es tan pequeño que permite que la relación señal/concentración sea considerarse lineal y que el valor calculado sea muy semejante al valor real.

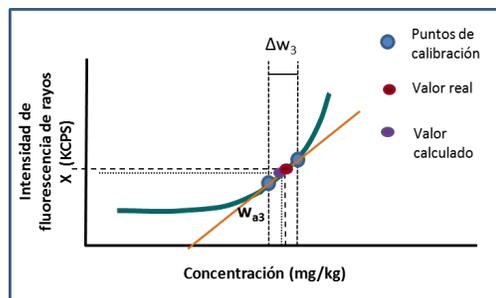


Fig. 3. Representación del "bracketing" aproximación final [6].

El objetivo principal de este trabajo es describir el procedimiento de la preparación de patrones sintéticos para el análisis de una arena sílica por el método de reconstitución.

Para la elaboración de los patrones sintéticos se utilizan materiales de referencia certificados como fuente de los elementos que componen a la muestra. El uso de éstos se debe principalmente a que tienen concentraciones certificadas, con incertidumbre declarada y son trazables a patrones reconocidos, lo que proporciona mayor confianza en la composición final de la preparación. La metodología que se describe a continuación es la utilizada en el Centro Nacional de Metrología (CENAM). Para este trabajo se analizaron los compuestos  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $K_2O$  y  $TiO_2$  en una arena sílica de origen nacional.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

Se realizó una cuidadosa elección de los reactivos utilizados para la preparación, principalmente buscando MRC o reactivos con una pureza declarada.

### 2.1 Materiales de referencia certificados

Se eligieron dos disoluciones espectrométricas certificadas de procedencia del National Institute of Standards and Technology (NIST) para la adición de hierro y titanio. Para la adición de aluminio y potasio se eligieron dos disoluciones espectrométricas certificadas del CENAM. Finalmente se utilizó una sal de  $SiO_2$  procedente del Instituto Federal para la Investigación y Ensayo de Materiales en Alemania (BAM), para la adición del elemento mayoritario en la matriz.

### 2.2 Reactivos

**Fundente:** mezcla de tetraborato de litio TBL ( $Li_2B_4O_7$ ) y metaborato de litio MBL ( $LiBO_2$ ). 50%-50%, marca Claisse, puro.

**Desmoldante:** yoduro de litio. Se preparó una disolución de yoduro de litio a una fracción de masa aproximada de 0.25 g/g.

**2.3 Equipos**

Espectrómetro de fluorescencia de Rayos X de longitud de onda secuencial, marca PANalytical modelo Axios advanced, con un tubo de rayos X de rodio.

Equipo de fusión marca Claisse modelo *Fluxer-Bis*

Balanza electrónica, marca Sartorius modelo-ME414S, alcance máximo 410 g, resolución 0.0001g.

**Tabla 1. Materiales para la elaboración de los patrones sintéticos.**

Materiales para elaboración de patrones sintéticos.			
Identificación	Descripción	Procedencia	Concentración
SRM 3126a	Disolución espectrométrica de Hierro	NIST	10.001 mg/g
DMR 78d	Disolución espectrométrica de Aluminio	CENAM	1018.6 mg/L
SRM 3162a	Disolución espectrométrica de Titanio	NIST	10.01 mg/g
DMR 57d	Disolución espectrométrica de Potasio	CENAM	996 mg/L
BAM RS1	Silicio	BAM	99.99 % (Pureza)

**3. METODOLOGÍA**

Todo el proceso de preparación se llevó a cabo mediante el método de gravimetría y a través del pesado por diferencia. La gravimetría consiste en la determinación de la masa mediante el pesado de la muestra. Este es un método clásico y es reconocido por su gran exactitud como método primario por el CCQM (*Consultative Committee for Amount of Substance*) [7].

**3.1 Preparación de las muestra.**

**3.1.1 Pérdidas por calcinación.** Es una prueba que se realiza principalmente a materiales minerales a una temperatura de 1000 - 1100 °C para medir el contenido de humedad o impurezas (carbonatos u otros elementos volátiles) en su mayoría de orgánicos.

Las pérdidas por calcinación se expresan a través del factor LOI (Loss on Ignition), el cual se estima a través de las ecuaciones 1 y 2.

$$\% LOI = \frac{(w_i - w_f)}{w_i} * 100 \dots\dots\dots (1)$$

Donde:

$w_i$  = Masa inicial de la muestra.

$w_f$  = Masa final después de la calcinación de la muestra.

$$Factor LOI = \frac{1}{\%LOI} \dots\dots\dots (2)$$

Las pérdidas por calcinación calculadas para la arena sílica en este trabajo, se determinó mediante la calcinación de un gramo de la muestra a 1050 °C por 4 horas, por triplicado. Esta prueba es necesaria para la preparación exacta de los patrones sintéticos así como también, para ajustar el balance de masa y calcular la concentración exacta final [8].

**3.1.2 Fusión con boratos.** Se pesó un gramo de la muestra más su correspondiente valor de pérdidas por calcinación. Después, se agregaron seis gramos de la mezcla de boratos y se llevó a fusión para obtener una pastilla vítrea de 32 mm de diámetro que contiene los analitos de la muestra en estados de oxidación estables. Antes de iniciar la fusión se agregaron de dos a cuatro gotas de desmoldante a cada muestra.

**3.2 Preparación de los patrones sintéticos.**

La preparación de los patrones sintéticos se describe en forma esquemática en la figura 4 y se detalla a continuación.

Para la preparación de los patrones sintéticos inicialmente se requiere de un análisis semi-cuantitativo que da el punto de partida para el cálculo de las concentraciones de los primeros patrones sintéticos. En la tabla 2 se muestran los resultados preliminares de composición de la arena sílica.

**Tabla 2. Concentraciones obtenidas por el análisis semi-cuantitativo de FRX.**

Formula del compuesto oxidado	Elemento	Concentración preliminar % w/w
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe	0.291
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al	0.975
TiO <sub>2</sub>	Ti	0.789
K <sub>2</sub> O	K	0.090

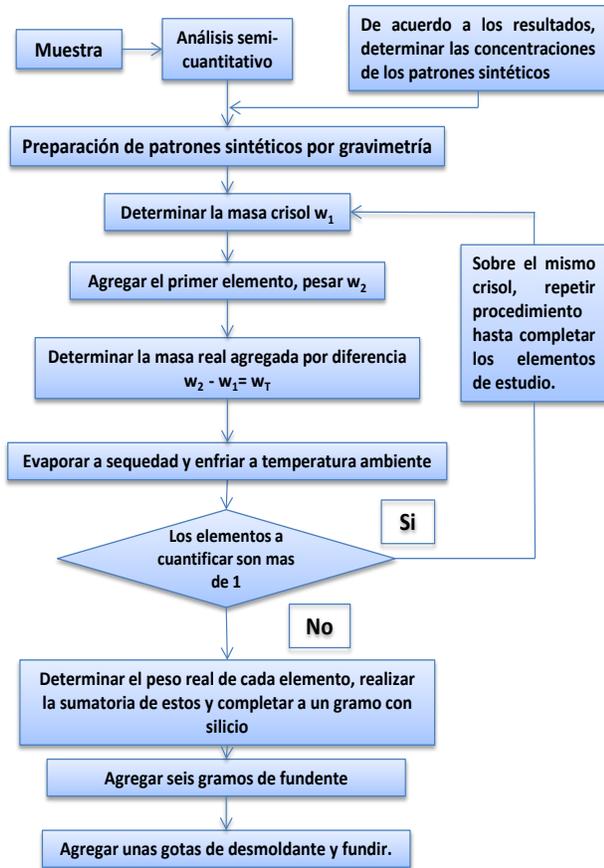


Fig. 4. Diagrama de flujo para la preparación de patrones sintéticos.

De acuerdo a los resultados obtenidos en el análisis, se tienen valores preliminares de las concentraciones de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, y K<sub>2</sub>O en la arena sílica. Con estos valores de establecieron los puntos de calibración, tratando de cubrir una concentración más alta y una concentración más baja de la muestra para realizar el “bracketing”.

Al preparar los patrones sintéticos se busca que por medio de la combinación de las concentraciones de los elementos componentes se obtenga exactamente un 100% de nuestra base de cálculo que para este caso será un gramo. A continuación se observa en la tabla 3 las concentraciones deseadas para el primer conjunto de patrones sintéticos.

Tabla 3. Concentraciones propuestas para la elaboración del primer par de patrones sintéticos.

	Concentración deseada % w/w			
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O
<b>Patrón 1</b>	0.24	0.50	0.80	0.10
<b>Patrón 2</b>	0.39	0.83	1.00	0.13

Ya propuestos los puntos de calibración, el siguiente paso fue la preparación estequiométrica. Es importante mencionar que al momento de preparar los patrones sintéticos por adición gravimétrica no se requiere gran exactitud, ya que es difícil la manipulación de MRC en forma de disoluciones líquidas; lo que si es realmente importante es conocer la masa neta añadida de cada componente. Esto se observa más claramente en las concentraciones reales obtenidas, que se muestran en la tabla 4.

Tabla 4. Concentración real del primer patrón sintético.

	Concentración obtenida % w/w			
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O
<b>Patrón 1</b>	0.2425	0.4998	0.8134	0.0111
<b>Patrón 2</b>	0.3862	0.8275	1.0096	0.1297

La sumatoria de todos los elementos debe de ser un gramo ya que es la base de cálculo, por lo que se recomienda agregar primero los elementos a cuantificar y por ultimo realizar el balance con el silicio. Finalmente se agregaron seis gramos de tetraborato de litio, el desmoldante y se fundió la mezcla para obtener la pastilla vítrea de cada patrón. Al final de la preparación tendremos el primer par de patrones sintéticos, después de la medición se deben de elaborar las curvas de calibración para cada elemento. Tomando en consideración la separación entre los puntos de calibración se decidirá si es posible una segunda aproximación de patrones sintéticos, de ser así se repite el proceso de la Figura 4 para preparar el segundo juego de patrones sintéticos. Una vez finalizada la preparación de las pastillas, se llevó a cabo la medición por FRX.

#### 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

##### 4.1 Preparación de muestras

*Pérdidas por calcinación.* El resultado de esta determinación es el factor LOI, igual a 1.0042. Este factor se multiplica a los resultados obtenidos de la regresión lineal para obtener el valor real de concentración de los compuestos en la arena.

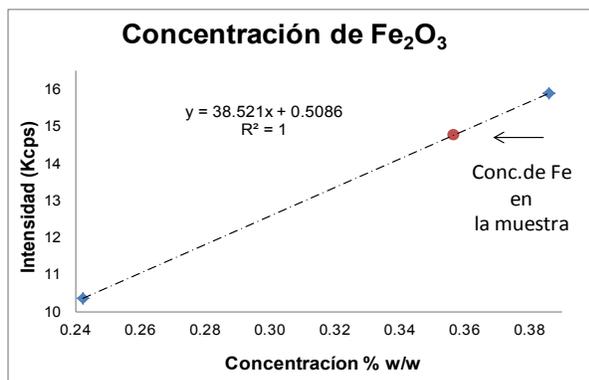
##### 4.2 Preparación de patrones sintéticos

En la tabla 5 se muestra el resumen de las concentraciones de los compuestos de interés que se lograron en los patrones sintéticos.

**Tabla 5.** Concentraciones obtenidas de los elementos en los patrones sintéticos.

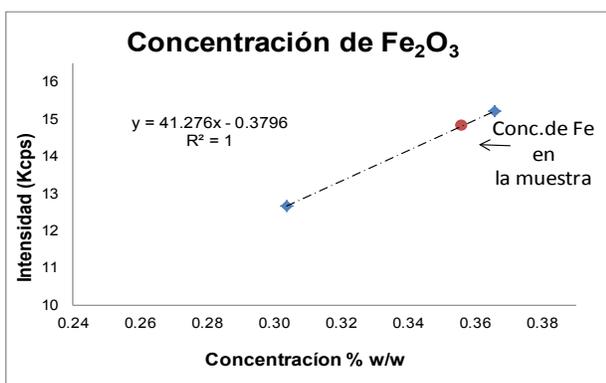
Concentración obtenida % w/w				
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O
Patrón 1	0.2425	0.4998	0.8134	0.0111
Patrón 2	0.3862	0.8275	1.0096	0.1297
Patrón 3	0.3037	0.5195	0.9069	0.0405
Patrón 4	0.3655	0.5511	0.8530	0.0309
Patrón 5	0.3540	0.5310	0.8525	0.0308
Patrón 6	0.3598	0.5394	0.8652	0.0382

**4.3 Resultados de medición.** Tomando como ejemplo el Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de la medición del primer par de patrones sintéticos se elaboró la grafica mostrada en la figura 5 y usando los parámetros de la regresión se determinó una concentración preliminar de este compuesto en la muestra.



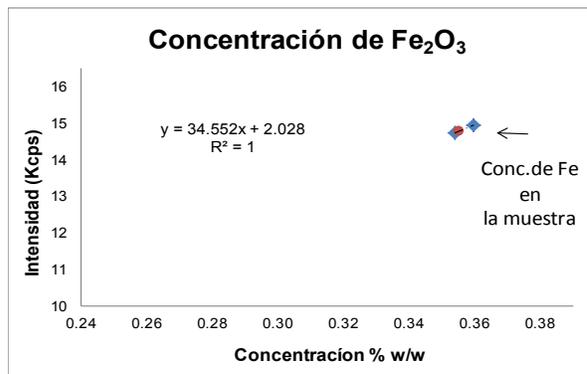
**Fig. 5.** Regresión lineal para el Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de la primera aproximación de medición.

Como se mencionó en la metodología, el “bracketing” es una técnica iterativa, con el propósito de acercarse más a la concentración real de la muestra, se elaboró un segundo par de patrones sintéticos. Los resultados de esta segunda prueba se muestran en la figura 6.



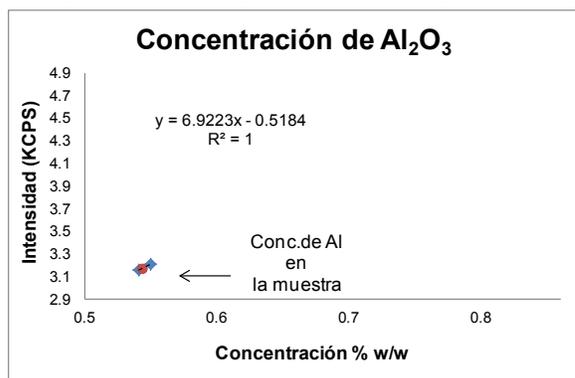
**Fig. 6.** Segunda aproximación de medición para el Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Buscando un mayor acercamiento para lograr una alta exactitud en el análisis se elaboró un tercer par de patrones sintéticos, y los resultados de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se presentan a continuación en la figura 7.

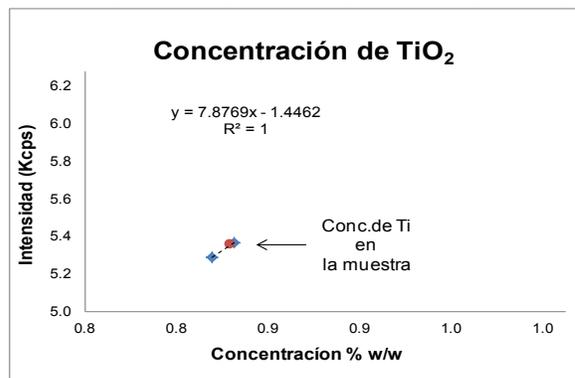


**Fig. 7.** Tercera aproximación de medición para el Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

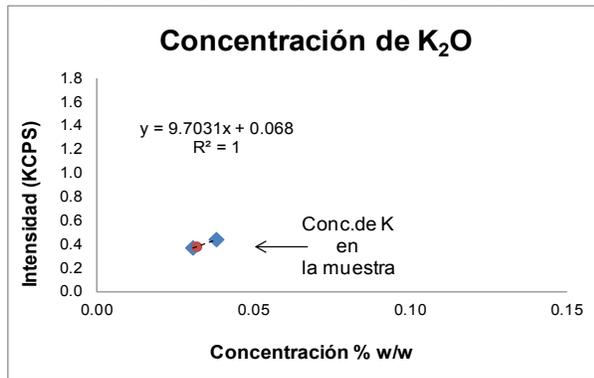
De la misma forma que para el Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se analizaron el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, y K<sub>2</sub>O. En las figuras 8, 9, 10 se presentan la gráficas obtenidas con la tercera aproximación para estos compuestos.



**Fig. 9.** Tercera aproximación de medición para el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



**Fig. 8.** Tercera aproximación de medición para el TiO<sub>2</sub>.



**Fig. 10.** Tercera aproximación de medición para el  $K_2O$ .

En la tabla 6 se presentan los resultados de las tres aproximaciones para el  $Fe_2O_3$  de las 6 muestras independientes. Se muestran además el valor promedio, la desviación estándar y su coeficiente de variación (CV) el cual fue calculado a través de la ecuación 3, dado como porcentaje. Se considera que a mayor valor de CV mayor heterogeneidad de los valores obtenidos; y a menor CV, mayor homogeneidad en los valores.

$$CV = \frac{\sigma}{\bar{X}} * 100 \dots\dots\dots (3)$$

Donde:

CV = Coeficiente de variación en porcentaje

$\sigma$  = Desviación estándar

$\bar{X}$  = Promedio de las 6 mediciones.

Observando en forma general los resultados promedio de todos los compuestos en las muestras, podría asumirse que el valor de concentración es muy parecido en las tres cuantificaciones y al redondear las cantidades a dos cifras significativas, cualquier diferencia se puede considerar insignificante y absorberse en la incertidumbre de la medición. Por otra parte analizando los valores de CV, se puede observar que sólo para el  $Al_2O_3$  y el  $TiO_2$  existe una pequeña disminución en la dispersión de las mediciones al incrementar el bracketing. Sin embargo estas variaciones tampoco se observan realmente significativas ya que la variabilidad relativa es igual o menor a 1, y solamente en el caso del  $Fe_2O_3$  se incrementa a 1.6, tampoco considerándose significativa.

**Tabla 6.** Resumen de concentraciones de  $Fe_2O_3$  obtenidos para la muestra.

Identificación	Concentración $Fe_2O_3$ (% w/w)		
	Primer Aproximación	Segunda Aproximación	Tercera Aproximación
Muestra 1	0.3634	0.3609	0.3614
Muestra 2	0.3652	0.3626	0.3635
Muestra 3	0.3576	0.3554	0.3549
Muestra 4	0.3520	0.3502	0.3487
Muestra 5	0.3563	0.3543	0.3536
Muestra 6	0.3552	0.3532	0.3523
<b>Promedio</b>	<b>0.3583</b>	<b>0.3561</b>	<b>0.3557</b>
<b>Desviación Estandar</b>	<b>0.0051</b>	<b>0.0047</b>	<b>0.0056</b>
<b>CV</b>	<b>1.4</b>	<b>1.3</b>	<b>1.6</b>

De la misma forma en las tablas 7, 8 y 9 se presentan los resultados de  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$  y  $K_2O$ .

**Tabla 7.** Resumen de concentraciones de  $Al_2O_3$  obtenidos para la muestra.

Identificación	Concentración de $Al_2O_3$ (% w/w)		
	Primer Aproximación	Segunda Aproximación	Tercera Aproximación
Muestra 1	0.5351	0.5333	0.5290
Muestra 2	0.5322	0.5296	0.5265
Muestra 3	0.5379	0.5368	0.5314
Muestra 4	0.5334	0.5312	0.5276
Muestra 5	0.5356	0.5338	0.5294
Muestra 6	0.5320	0.5295	0.5264
<b>Promedio</b>	<b>0.5344</b>	<b>0.5324</b>	<b>0.5284</b>
<b>Desviación Estandar</b>	<b>0.002</b>	<b>0.003</b>	<b>0.002</b>
<b>CV</b>	<b>0.4</b>	<b>0.5</b>	<b>0.4</b>

**Tabla 8.** Resumen de concentraciones de  $TiO_2$  obtenidos para la muestra.

Identificación	Concentración de $TiO_2$ (% w/w)		
	Primer Aproximación	Segunda Aproximación	Tercera Aproximación
Muestra 1	0.8599	0.8575	0.8610
Muestra 2	0.8478	0.8454	0.8516
Muestra 3	0.8654	0.8631	0.8654
Muestra 4	0.8685	0.8662	0.8678
Muestra 5	0.8624	0.8600	0.8630
Muestra 6	0.8653	0.8629	0.8652
<b>Promedio</b>	<b>0.8615</b>	<b>0.8592</b>	<b>0.8623</b>
<b>Desviación Estandar</b>	<b>0.007</b>	<b>0.007</b>	<b>0.006</b>
<b>CV</b>	<b>0.9</b>	<b>0.9</b>	<b>0.7</b>

**Tabla 9.** Resumen de concentraciones de K<sub>2</sub>O obtenidos para la muestra.

Identificación	Concentración de K <sub>2</sub> O (% w/w)		
	Primer Aproximación	Segunda Aproximación	Tercera Aproximación
Muestra 1	0.0318	0.0315	0.0325
Muestra 2	0.0317	0.0314	0.0324
Muestra 3	0.0318	0.0315	0.0325
Muestra 4	0.0310	0.0308	0.0317
Muestra 5	0.0314	0.0312	0.0321
Muestra 6	0.0316	0.0313	0.0323
<b>Promedio</b>	<b>0.0316</b>	<b>0.0313</b>	<b>0.0323</b>
<b>Desviación Estandar</b>	<b>0.0003</b>	<b>0.0003</b>	<b>0.0003</b>
<b>CV</b>	<b>1.0</b>	<b>0.9</b>	<b>1.0</b>

Para evaluar la significancia de estas diferencias se realizó un análisis de varianza (ANOVA), utilizando el estadístico de Fisher. Cada una de las tres aproximaciones se considera un grupo y se estableció la hipótesis nula de no diferencia entre ellos con un valor de confianza de 95%.

$$H_0 = \text{Aprox}_1 = \text{Aprox}_2 = \text{Aprox}_3$$

Si;  $F_{\text{crítica}} < F_{\text{calculada}}$  Por lo tanto  $H_0$  se cumple. Los resultados obtenidos se muestran resumidos en la tabla 10. Se puede observar que para Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y K<sub>2</sub>O si existe una variación entre cada aproximación, lo que significaría que para estos elementos si es necesario realizar acercamientos mayores en el bracketing para mejorar los resultados.

Aunque para la variación en el K<sub>2</sub>O, esta podría ser por su baja concentración que disminuye su sensibilidad en el equipo.

**Tabla 10.** Resumen del ANOVA para considerar diferencias en cada una de las tres aproximaciones para cada compuesto.

Compuesto	Valor F crítico	Valor F calculado	Ho
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.682	0.42	No hay variación
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		9.89	Si hay variación
TiO <sub>2</sub>		0.34	No hay variación
K <sub>2</sub> O		16.21	Si hay variación

Finalmente, en la tabla 11 se muestra el resumen de tres mediciones independientes usando la tercera aproximación en el "bracketing", es decir sólo el patrón 5 y el patrón 6.

**Tabla 11.** Resumen de concentraciones para la muestra en tres días de medición.

Identificación	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> % w/w	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> % w/w	TiO <sub>2</sub> % w/w	K <sub>2</sub> O % w/w
Medición 1	0.3549	0.8642	0.5274	0.0321
Medición 2	0.3557	0.8623	0.5284	0.0323
Medición 3	0.3550	0.8654	0.5286	0.0321
<b>Promedio</b>	<b>0.355</b>	<b>0.864</b>	<b>0.528</b>	<b>0.032</b>
<b>Des.Est.</b>	<b>0.0004</b>	<b>0.0013</b>	<b>0.0005</b>	<b>0.0001</b>
<b>CV</b>	<b>0.10</b>	<b>0.15</b>	<b>0.10</b>	<b>0.18</b>

En la tabla 12 se presentan los valores anteriores pero ya afectados por el factor LOI. En el caso de una arena sílica, este paso podría no apreciarse tan significativo, sin embargo existen muestras minerales en donde un alto valor en el factor LOI provocan cambios de concentración relevantes, por lo que es muy importante no olvidarlo para obtener valores correctos del análisis.

De los resultados de la tabla 12 podemos ver que los valores obtenidos de cada compuesto analizado alcanzó un alto grado de repetibilidad y reproducibilidad ya que los valores de la desviación estándar son bajos, para el coeficiente de variación los valores son menores de uno.

**Tabla 12.** Resumen de concentraciones para la muestra en tres días de medición afectadas por el factor LOI.

Identificación	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> % w/w	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> % w/w	TiO <sub>2</sub> % w/w	K <sub>2</sub> O % w/w
Medición 1	0.3564	0.8678	0.5296	0.0323
Medición 2	0.3572	0.8660	0.5306	0.0324
Medición 3	0.3565	0.8690	0.5309	0.0323
<b>Promedio</b>	<b>0.3567</b>	<b>0.8676</b>	<b>0.5304</b>	<b>0.0323</b>
<b>Des.Est.</b>	<b>0.0004</b>	<b>0.0013</b>	<b>0.0005</b>	<b>0.0001</b>
<b>CV</b>	<b>0.10</b>	<b>0.15</b>	<b>0.10</b>	<b>0.18</b>

## 5. Conclusiones

El método de reconstitución, es utilizado en grandes instituciones metrológicas reconocidas a nivel mundial, tales como el NIST (National Institute of Standards and Technology) y BAM (Federal Institute for Materials Research and Testing), entre otros más. Es un método que ha sido comparado con diversos métodos primarios de medición, para materiales geológicos, donde los resultados obtenidos son altamente consistentes y comparables, como se ha demostrado en pruebas de ensayos a nivel del Comité Consultativo de la Cantidad de Materia (CCQM, por sus siglas en inglés) [9].

En el CENAM se ha aplicado el método de reconstitución con bastante éxito no solo en materiales geológicos, sino también en aleaciones de hierro y aluminio [10, 11]. Y aunque es un método muy laborioso y que exige especial cuidado, tiene a su favor que es menos costoso que otras técnicas primarias, mantiene la estabilidad de sus señales de medición por intervalos de tiempo amplios, ofrece optimización en la calibración y sobretodo, elimina los efectos de matriz y por ende, sus correcciones.

## 6 BIBLIOGRAFÍA

- [1] V. López Fenoy, R. Arana Castillo, C. Pérez Sirvent y R. J. Ortiz González. "Determinación de Sr y Ba en celestinas por fluorescencia de rayos x empleando patrones sintéticos". *Estudios geol.*, 44: 1-5 (1988). <http://estudiosgeol.revistas.csic.es/index.php/estudiosgeol/article/download/519/540>. 31/marzo/2012
- [2] Y. Torres, J. Suárez, R. Martínez. "Estudio del análisis por fluorescencia de rayos X de minerales lateríticos usando perlas de fusión". *Revista Cubana de Química*. Vol. X, N° 1-2, (1998). <http://ojs.uo.edu.cu/index.php/cq/article/view/1515/1071>. 31/marzo/2012
- [3] Ricard Boqué. "La selectividad en análisis químico". Grupo de Quimiometría y Cualimetría Universidad Rovira i Virgili (Tarragona). <http://argo.urv.es/quimio/general/selectividad.pdf> 11/mayo/2012
- [4] J. R. Sieber. "Matrix-independent XRF methods for certification of standard reference materials". *JCPDS-International Centre for Diffraction Data, Advances in X-ray Analysis*, Vol. 45. (2002), [http://www.icdd.com/resources/axa/VOL45/V45\\_77.pdf](http://www.icdd.com/resources/axa/VOL45/V45_77.pdf). 11/mayo/2012
- [5] ISO 11095 "Linear calibration using reference materials" (1995).
- [6] Gotthard Staats - Siegfried Noack. "Qualitätssicherung in der analytic" (1996)
- [7] Moreno G., Arvizu R. Certificación de Materiales de Referencia por el Método Gravimétrico de CENAM. <http://www.cenam.mx/publicaciones/gratuitas/descarga/memorias%20simposio/documentos/ta-or088.pdf>. 25/mayo/2012
- [8] E. Zapata. "Determinación de cromo, plomo y cadmio en polietileno por fusión de boratos mediante fluorescencia de rayos X". Universidad Autónoma de Querétaro. (2011)
- [9] A. Salas, E. Ramírez "CCQM-K57, Chemical composition of clay, Final Report". [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). (2009) 25/mayo/2012
- [10] 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)
- [11] A. Hioki, M. Kurahashi, G. Turk, R Matschat, S. "Recknagel CCQM-K33 Final Reporta: Determination of minor elements in steel". *Metrologia* 43 08007. (2006)

# DIGESTIÓN ÁCIDA EN SISTEMA DE REACCIÓN ACELERADA ASISTIDA POR MICROONDAS EN TEJIDO VEGETAL PARA LA MEDICIÓN DE METALES TÓXICOS Y ELEMENTOS ESENCIALES

Zulma F. Estrella C, María del Rocío Arvizu T, Raquel Arciga P y Edith Valle M  
Centro Nacional de Metrología (CENAM)  
km 4.5 Carretera a los Cués, Municipio El Marqués, Querétaro, México  
01 442 211 0500 zulf.es05@gmail.com

**Resumen:** Actualmente el ser humano consume vegetales para mejorar su salud, de aquí la importancia de medir metales tóxicos y minerales a nivel traza en diversos vegetales. Investigadores han realizado estudios de preparación de muestras vegetales con diversos métodos de digestión. En este trabajo se estudió la preparación de muestra: la digestión y la evaporación usando diversas mezclas ácidas, para la medición de contaminantes y minerales con el propósito de obtener condiciones óptimas en cada etapa. El uso de predigestión durante la digestión favoreció la disolución de la muestra, en sistema cerrado a baja y alta presión, los mejores resultados de evaporación se obtuvieron en sistema abierto.

## 1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años el ser humano se ha preocupado por proteger y mantener su salud al incrementar la ingesta de vegetales, así como el consumir diversos suplementos alimenticios y reemplazar la medicina alópata por los medicamentos tradicionales de origen vegetal; de aquí la importancia de evaluar la inocuidad de este tipo de vegetales, como lo es el contenido de los metales tóxicos, por su característica de acumularse en el organismo. La medición analítica de arsénico (As), cadmio (Cd), plomo (Pb), calcio (Ca) y zinc (Zn) en tejido vegetal, como en hojas de maíz, de manzano, tomate, hierba (*eclipta*) y brócoli, es importante porque desde el punto de vista analítico, son representativos y por encontrarse casi siempre, en diversas plantas que el ser humano consume como suplementos alimenticios y medicamentos tradicionales. En algunos países no se cuenta con buenas prácticas agrícolas que ocasionan la contaminación de las hierbas y vegetales, la cual ocurre principalmente por medio de los sistemas de riego con agua contaminada (aguas negras) o por el uso no controlado de fertilizantes y pesticidas, ATSDR (2007).

Para el análisis de As, Cd, Pb, Ca y Zn en tejido vegetal, se utilizan diversas técnicas analíticas espectroscópicas, las cuales tienen sistemas de introducción de muestra que requieren que la muestra esté en forma líquida, por lo que es necesaria la disolución completa de las mismas, empleando diversos métodos de preparación de muestra, como digestión ácida en sistemas abiertos

y sistemas cerrados. Kingston y Jessie (1988) describen que en los métodos de digestión ácida en sistemas cerrados, empleando hornos de microondas, aplicados a las muestras biológicas presentan alta presión, derivado de la descomposición inmediata de los altos contenidos de carbohidratos presentes. En los estudios realizados por Chan K. et al. (2010) se menciona la digestión de hierbas medicinales con una mezcla de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) y peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) sin mencionar que tipo de digestión aplicó y Chunwah Lam J. et al. (2010) realizó la digestión de hierbas chinas con una mezcla de  $\text{HNO}_3$  y fluorhídrico (HF) en sistema cerrado, empleando un método de digestión a alta presión (500 psi) en horno de microondas propuesto por Yip Y. et al. (2006), sin embargo estos investigadores no mencionan la aplicación de etapas previas a la digestión y si aplicaron métodos de evaporación.

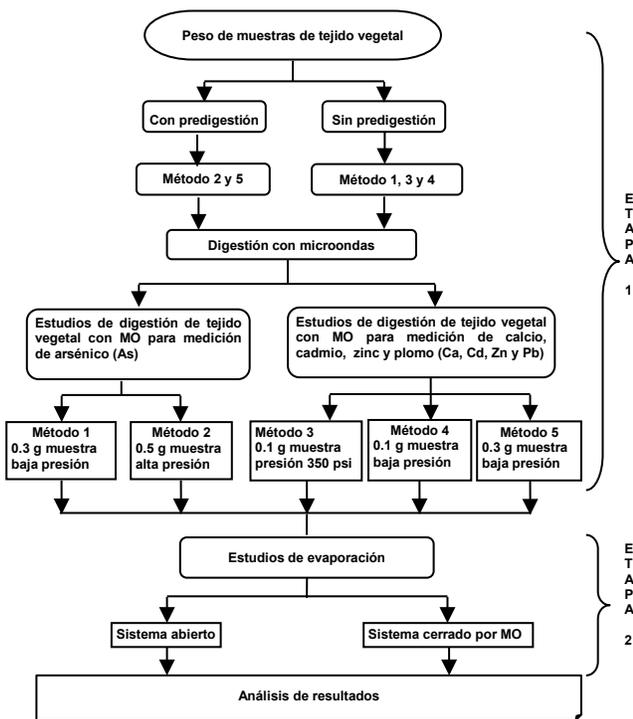
En este trabajo se propuso el estudio de métodos de preparación de muestras aplicando el sistema de reacción acelerada asistido por microondas, con el uso de volúmenes bajos de ácidos para disolver las muestras de origen vegetal que permita desarrollar un método de digestión robusto para la medición de los metales tóxicos y elementos esenciales a nivel traza en las siguientes muestras: hojas de maíz, manzano, tomate, hierba *eclipta* y brócoli, empleando técnicas analíticas espectroscópicas. El método de preparación desarrollado para muestras de hojas de maíz, manzano, tomate, hierba *eclipta* y brócoli, obtuvo una aplicación satisfactoria, usando la mezcla de ácidos  $\text{HNO}_3$  y HF, con una aplicación inicial de predigestión, para evitar la obtención de

alta presión, así como un el uso de evaporación en un sistema abierto.

## 2. METODOLOGÍA

Los reactivos que se utilizaron en estos estudios de preparación de muestra fueron, agua desionizada (Millipore) y doble subdestilada, ácido nítrico y ácido fluorhídrico de alta pureza. Los materiales de referencia certificados empleados de tejido vegetal, fueron hojas de manzano SRM 1515, hojas de tomate SRM 1573a, hojas de maíz DMR-183a. Para la preparación de las muestras se empleó el sistema de digestión por microondas Mars Xpress (CEM Corporation, Matthews, NC, E.U.A.), vasos empleados XP-1500, HP-500 y Xpress y Balanza analítica Mettler Toledo Modelo AT-261 y microvap (CEM Corporation).

En el siguiente diagrama se describe de manera general la metodología experimental empleada en este proyecto, para la digestión de los siguientes tejidos vegetales: hojas de maíz, manzano, tomate, hierba *eclipta* y brócoli.



**Fig. 1. Metodología del estudio de métodos de preparación de muestras de tejido vegetal.**

El estudio de preparación de muestra de tejido vegetal, empleando las muestras de hojas de maíz,

manzano, tomate, hierba *eclipta* y brócoli, para medición de elementos traza (As, Cd, Pb, Ca, Zn), se realiza en dos etapas como se ilustra en la fig. 1:

- Etapa 1, Digestión de muestras, que incluye procesos de predigestión, digestión con microondas con diversos parámetros.
- Etapa 2, Estudios de evaporación

El estudio de digestión de tejido vegetal propuesto en este trabajo se realizó en un sistema de reacción acelerada asistida por microondas con una mezcla de HNO<sub>3</sub> y HF, como se muestra en el diagrama de la fig. 1, en la etapa 1 se define el estudio de cinco métodos de digestión ácida en sistema cerrado por microondas a alta presión, baja presión, con previa predigestión, variando la masa de muestra y el volumen de ácidos; en la etapa 2 se realizó la evaporación de ácidos en las muestras en un sistema abierto y en un sistema cerrado.

### 2.1 Etapa 1 Digestión de muestras

Como se presenta en la fig. 1 en la etapa 1, la digestión se clasificó principalmente para dos aplicaciones, en la preparación de muestras para la medición de As, en donde se debe tener cuidado para evitar la pérdida de este elemento debido a su propiedad volátil y para la medición de Cd, Pb, Ca, Zn.

Para estudiar la preparación de muestra, se realizaron cinco métodos de digestión en el sistema de reacción acelerada asistida con microondas, donde se muestra que los parámetros que se variaron en este estudio fueron la masa de la muestra, el volumen de la mezcla de HNO<sub>3</sub> y HF y los parámetros en el horno de microondas como se describe en la tabla 1.

#### 2.1.1 Predigestión

En los primeros estudios, los métodos 1, 3 y 4 se realizaron sin predigestión, y para los métodos 2 y 5 se aplicó la predigestión; para conocer el comportamiento de la presión en este tipo de muestras con el antecedente del escrito de Kingston y Jessie 1988, que hace referencia a la descomposición de muestras biológicas y botánicas que por su alto contenido de carbohidratos generan subproductos gaseosos como NO<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> a 140 °C, por lo que se decidió estudiar una etapa de predigestión a una temperatura de 140 °C con una presión máxima de 180 psi, con una etapa en el sistema cerrado con microondas, con una rampa de 20 min y un tiempo de permanencia de 40 min, para

disminuir la presión en la etapa de digestión y evitar la pérdida de la muestra.

Los métodos 1 y 2 se aplicaron para As, el método 1 se realizó empleando 0.3 g de muestra, una mezcla de HNO<sub>3</sub>:HF (10 : 0.2 mL), con un programa de dos etapas en el horno de microondas a baja presión con una temperatura máxima de 180 °C y una presión máxima de 350 psi y el método 2 se preparó con 0.5 g de muestra, 4 mL HNO<sub>3</sub> y 0.2 mL de HF, con un programa de cuatro etapas en el horno de microondas a alta presión, con una temperatura máxima de 180 °C y una presión máxima de 500 psi.

**Tabla 1. Métodos de preparación de muestras empleados en el estudio.**

Método	1 (As)	2 (As)	3 (Cd, Pb, Ca, Zn)	4 (Cd, Pb, Ca, Zn)	5 (Cd, Pb, Ca, Zn)
Predigestión	No	Sí	No	No	Sí
Método de digestión	Microondas **Baja presión	Microondas ***Alta presión	Microondas **Autoventeo	Microondas **Baja presión	Microondas *Baja presión
Etapas microondas	2	4	2	2	3
Masa muestra (g)	0.3	0.5	0.1	0.1	0.3
Mezcla ácidos	HNO <sub>3</sub> : HF	HNO <sub>3</sub> : HF	HNO <sub>3</sub> : HF	HNO <sub>3</sub> : HF	HNO <sub>3</sub> : HF
Volumen ácidos	10 : 0.2	4 : 0.2	10 : 0.2	10 : 0.2	12 : 0.2
T máxima (°C)	180	180	180	180	180
P máxima (psi)	350	500	350	350	220

\*220 psi \*\*350 psi \*\*\*500 psi

### 2.1 Etapa 2, Estudios de evaporación

Después de la digestión de muestras, es necesario evaporar los ácidos en las muestras, con la finalidad de no introducir a los sistemas de medición altos contenidos de ácidos, que deterioren a los mismos. De acuerdo a la fig. 1 se estudiaron dos métodos de evaporación en las muestras digeridas, el método en sistema abierto empleando un plato caliente y el método en el sistema cerrado empleando el horno de microondas, con el objetivo de evaluar el contenido de los elementos volátiles tales, como el As.

Los estudios de evaporación para los métodos 1, 3, 4 y 5 se realizaron en el sistema abierto en plato caliente, para el método 1 se aplicó una temperatura de 80 °C en el líquido, para evitar la pérdida de As en un período aproximado de 360 min a obtener un volumen mínimo de muestra de 0.5 mL, para los métodos 3, 4 y 5 la evaporación de ácidos se efectuó a 90 °C, en el líquido la etapa se realizó en

un período aproximado de 360 min a obtener 0.5 mL de muestra.

La evaporación para el método 2 se realizó en el sistema cerrado con microondas, se desarrollaron tres métodos a diferentes temperaturas a 70 °C, 80 °C y 100 °C, los tres métodos se ejecutaron en una sola etapa con una rampa de 10 min y 60 min de permanencia.

### 2.2.1 Análisis de resultados

El análisis de resultados se realizó principalmente de manera visual, ya que es muy importante evaluar la disolución de las muestras, con las siguientes características: obtención de una disolución incolora que indica la eliminación de la materia orgánica, disolución sin presencia de partículas que indica la digestión total de materia inorgánica tipo refractaria, así como la no presencia de precipitados extraños.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se obtuvo la digestión completa en las muestras de tejido vegetal (hojas de maíz, manzano, tomate, hierba *eclipta* y brócoli), aplicando los métodos 2, 3, 4 y 5; con el método 1 no se obtuvieron resultados satisfactorios, ya que la muestra no se digirió completamente. Los métodos aplicados se describen en la tabla 1 y los resultados de la digestión se muestran en la tabla 2.

**Tabla 2. Resultados de digestión y evaporación.**

Método	1	2	3	4	5					
<b>Etapa 1. Digestión con microondas</b>										
Digestión autoventeo			Completa							
Digestión baja presión	Incompleta			Completa	Completa					
Digestión alta presión	Completa									
<b>Etapa 2. Estudios de evaporación</b>										
mL	V <sub>o</sub>	V <sub>f</sub>								
Evaporación sistema abierto			4.2	0.5						
Evaporación sistema cerrado	10.2	0.5			10.2	0.5	10.2	0.5	12.2	0.5

V<sub>o</sub>: volumen inicial  
V<sub>f</sub>: volumen final

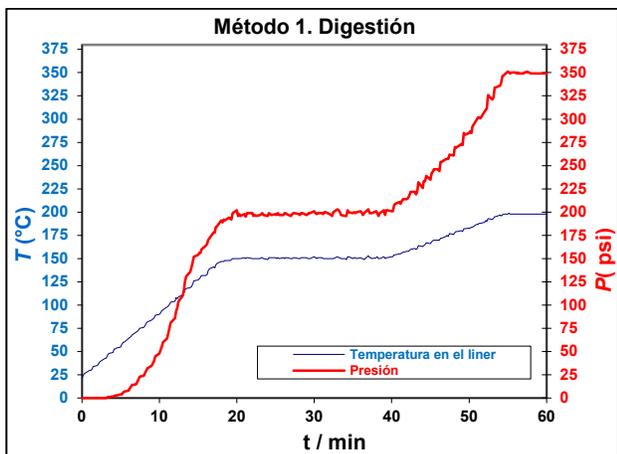
### 3.1 Etapa 1 Digestión con microondas

Durante el proceso de digestión que se realizó, sin la etapa de predigestión en los métodos 1, 3 y 4 que se describen en la tabla 1, se obtuvieron los siguientes resultados:

Método 1 con 0.3 g de muestra, se generó alta presión (349 psi) a una temperatura de 198 °C, como se muestra en la fig. 2, generando la ruptura de membranas en el 50 % de los vasos de digestión, provocando la pérdida de las respectivas muestras, por lo que los resultados no fueron satisfactorios, ya que la alta presión generada se obtuvo en poco tiempo durante el proceso de digestión.

Método 4 con 0.1 g de muestra, la presión máxima durante la digestión fue de 119 psi a 180 °C, como se observa en la fig. 3. Ambos métodos se realizaron bajo los mismos parámetros en el horno de microondas, lo que nos indica que el tamaño de este tipo de muestra durante la digestión incrementa los subproductos gaseosos como NO<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> como lo menciona Kingston y Jessie 1988.

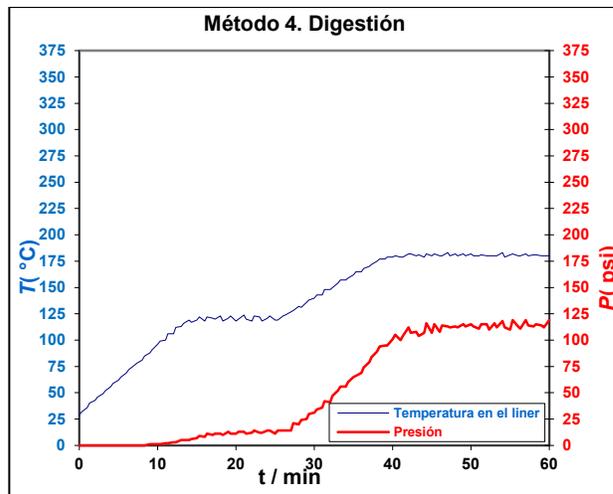
En el método 3 con 0.1 g de muestra, se obtuvo una digestión completa a 180 °C, sin problemas de presión debido al sistema automático de venteo que ocurre a una presión de 350 psi, característica de los vasos Xpress, la presión que se representa en la fig. 4 es la presión máxima de trabajo en este sistema.



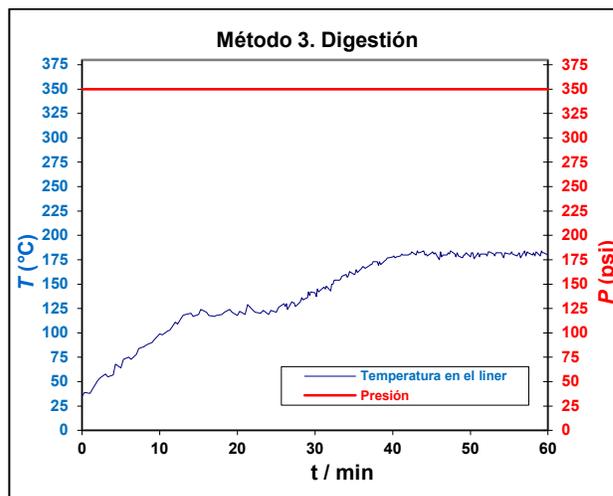
**Fig. 2.** Presión y temperatura durante la digestión en horno de microondas para el método 1.

En el método 1 con 0.3 g de muestra, se observa que la presión se incrementa, afectando la pérdida de muestra; para no reducir la cantidad de masa de

muestra, que es la mínima que se requiere usar para el análisis de elementos a nivel traza, se optó por continuar los siguientes estudios, aplicando el proceso de predigestión.



**Fig. 3.** Presión y temperatura durante la digestión en horno de microondas para el método 4.

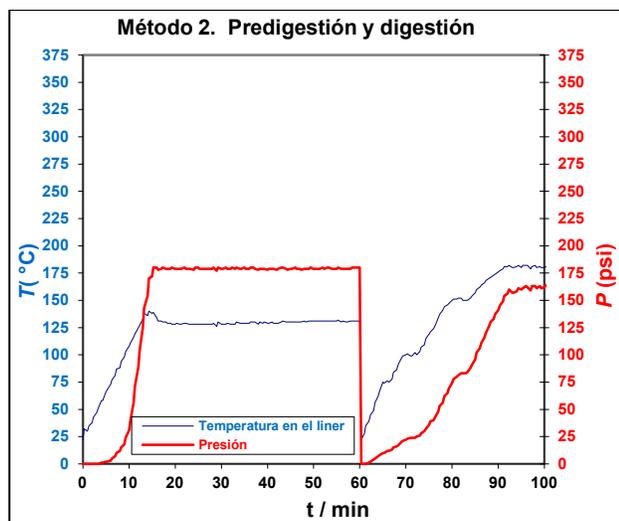


**Fig. 4.** Presión y temperatura durante la digestión en horno de microondas para el método 3.

Los estudios realizados con el proceso de predigestión con el sistema cerrado a 140 °C, se aplicó en el método 2 (0.5 g muestra) y método 5 (0.3 g de muestra) que se describen en la tabla 1, a alta y baja presión respectivamente, obteniendo mejores resultados durante la digestión y evitando la pérdida de muestras por exceso de presión generada por la matriz, de esta manera la predigestión favoreció la digestión de las muestras

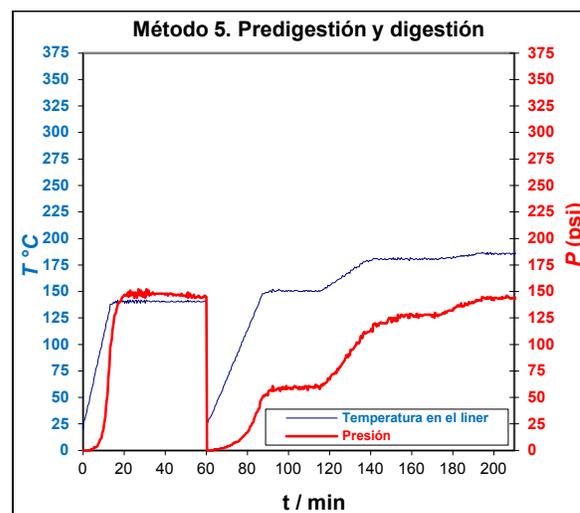
en el sistema de reacción acelerada a alta y baja presión, sin que afectara el usar una mayor cantidad de masa de la muestra.

Los resultados de presión y temperatura del método 2 se observa en la fig. 5, en la cual se ve que en la etapa de predigestión la temperatura promedio fue de 130 °C, debido a que a esta temperatura se alcanzó una presión de 180 psi, que fue la presión máxima establecida en el programa del horno de microondas, beneficiando el proceso de digestión que se efectuó a 180 °C con una presión de 160 psi. Para el método 5 (fig. 6), donde se usó menor cantidad de masa, la presión y temperatura durante la predigestión, alcanzó una temperatura de 140 °C y una presión de 150 psi, favoreciendo la etapa de digestión ácida con microondas, reduciendo ligeramente la presión a 140 psi a una temperatura de 180 °C, que a diferencia del método 1 se obtuvo una presión de 349 psi, este efecto se debió principalmente a la etapa de predigestión a 140 °C en horno de microondas.



**Fig. 5.** Presión y temperatura durante la digestión en horno de microondas para el método 2.

De acuerdo a los estudios realizados los métodos óptimos para la digestión ácida en sistema de reacción acelerada asistida por microondas en muestras de tejido vegetal, son los que se muestran en la tabla 4 métodos de digestión a alta presión para la medición de As y tabla 5 métodos de digestión a baja presión para la medición de Ca, Cd, Pb y Zn. Estos métodos cumplen con las características, de una disolución incolora, sin presencia de partículas y precipitados extraños.



**Fig. 6.** Presión y temperatura durante la digestión en horno de microondas para el método 4.

### 3.2 Etapa 2 Estudios de evaporación

La evaporación de ácidos se realizó en sistema abierto para el método 1, 3, 4 y 5 en plato caliente, obteniendo resultados satisfactorios a 90 °C en 360 min a diferencia del método de evaporación en el sistema cerrado asistido con microondas, el cual no es homogéneo porque el volumen final obtenido de las muestras varía, provocando la calcinación en algunas muestras.

En la evaporación en el sistema abierto se puede controlar la temperatura, por lo que se obtuvieron resultados homogéneos de las muestras en plato caliente, aunque es necesario que el analista este observando el contenido para retirarlas del sistema en un periodo de tiempo más prolongado que en el sistema cerrado, así se evita la calcinación de las muestras; en contraste, la evaporación con el sistema cerrado, donde las muestras, no se pueden observar, por lo que es necesario definir el término de la evaporación a través de la presencia de una caída de temperatura durante el proceso, la cual es monitoreada con el sensor del sistema de microondas, con la ventaja que el proceso se realizó en 66 min a diferencia del sistema abierto que se realizó en 360 min, sin embargo no se obtuvo una evaporación homogénea de ácidos en las muestras.

**Tabla 3. Método óptimo de digestión de muestras en tejido vegetal en sistema de reacción acelerada a alta presión.**

Preparación de muestra				
Pesar 0.5 g de muestra, adicionar 4 mL de HNO <sub>3</sub> y 0.2 mL de HF				
Predigestión en sistema cerrado a 140 °C, en una etapa con una rampa de 20 min, tiempo de permanencia de 40 min, con una presión máxima de 180 psi				
Programa de digestión ácida asistida con microondas				
Etapas	Rampa (min)	Permanencia (min)	T (°C)	P (psi)
1	5	1	75	200
2	3	3	100	300
3	7	4	150	400
4	5	12	180	500
Evaporación de ácidos en sistema abierto				
Evaporación de ácidos en plato caliente a 80 °C				

**Tabla 4. Método óptimo de digestión de muestras en tejido vegetal en sistema de reacción acelerada a baja presión.**

Preparación de muestra.				
Pesar 0.3 g de muestra, adicionar 12 mL de HNO <sub>3</sub> y 0.2 mL de HF				
Predigestión en sistema cerrado a 140 °C, en una etapa con una rampa de 20 min, tiempo de permanencia de 40 min, con una presión máxima de 180 psi				
Programa de digestión ácida asistida con microondas				
Etapas	Rampa (min)	Permanencia (min)	T (°C)	P (psi)
1	30	25	150	180
2	25	30	190	200
3	20	25	200	220
Evaporación de ácidos en sistema abierto				
Evaporación de ácidos en plato caliente a 90 °C en 360 min				

#### 4. CONCLUSIONES

En la preparación de muestras, donde se aplica digestión ácida en muestras de tejido vegetal como: hojas de maíz, manzano, tomate, hierba *eclipta* y brócoli, para la medición de elementos traza As, Ca, Cd, Pb y Zn, es necesario el uso de un proceso de predigestión previa a la digestión ácida en un sistema de reacción acelerada asistida por microondas, para disminuir la presión generada por los subproductos gaseosos de NO<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> que se producen en las muestras de tejido vegetal con ácido nítrico.

Se desarrollaron dos métodos de digestión ácida óptimos, empleando una mezcla de 10 mL de ácido nítrico y 0.2 mL de ácido fluorhídrico, para el método 5 a baja presión (220 psi) empleado para la medición de Ca, Cd, Pb y Zn y una mezcla de 4 mL de ácido nítrico y 0.2 mL de ácido fluorhídrico para el método (2) a alta presión (500 psi), para la medición de As.

Estos métodos fueron empleados posteriormente en una comparación internacional, en el marco del Comité Consultivo de Cantidad de Sustancia, CCQM-K89 "Trace and essential elements in *herba ecliptae*", con resultados satisfactorios, que confirma la digestión total de los analitos a medir, como As, Ca, Cd, Pb y Zn en muestras del tipo tejido vegetal [6].

Sobre los métodos de evaporación estudiados, se encontró que el método de evaporación de ácidos en las muestras digeridas, en sistema abierto empleando plato caliente es el más confiable, para evitar el deterioro por calcinación de las muestras y por consiguiente la pérdida de los analitos volátiles como el arsénico.

#### AGRADECIMIENTOS

Agradezco el apoyo prestado por el programa SIDEPRO del CENAM para la realización de este proyecto durante mi residencia, también al Jefe de División de Materiales Metálicos I. Q. V. Lara M., por las facilidades otorgadas para el desarrollo de este proyecto, así como a la Dra. F. Mercader, por su apoyo en el desarrollo de los estudios de digestión y evaporación para los métodos de arsénico.

#### REFERENCIAS

- [1] ATSDR (2007), Reseña Toxicológica de cadmio. Agencia de sustancias tóxicas y Registro de enfermedades, Atlanta, GA, E.U.A. (véase <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp.asp?id=4&tid=15>, último acceso 15 de mayo de 2012)
- [2] Jassie L. B. y Kingston H. M., *Introduction to Microwave Sample Preparation THEORY AND PRACTICE*, ACS Professional Reference Book, Washington, 1988.
- [3] Chan K., Cheung S., Cheng A., Mok C., Tholen D., Wong W., Wong Y., Proficiency tests for contaminants in food and herbal medicine in the Asia Pacific region, *Elsevier Ltd.*, vol 29, pp 562-576, 2010.
- [4] Chung-wah Lam J., Chan K., Yip Y., Tong W., Wai-mei Sin D., Accurate determination of lead in Chinese herbs using isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry (ID-ICP-MS), *Food Chemistry.*, vol. 121, pp. 552 - 560, 2010.
- [5] Yip Y. C., Chu H. S., Chan K. C., Chan K. K., Cheung P. Y. y Sham W. C., Determination of cadmium in oyster tissue using isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry:

comparison of results obtained in the standard and He/H<sub>2</sub> cell modes, *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 386, pp. 1475 – 1487, 2006.

- [6] Ma Liandi, Feng L, Akiharu H, and Kyung-Haeng Cho, Draft B Report of CCQM-K89 Trace and Essential Elements in *Herba Ecliptae*, Coordinated by NIM, Beijing, 2011.

## MEDICIÓN DE CADMIO, PLOMO Y ZINC EN TEJIDO VEGETAL EMPLEANDO EL PATRÓN NACIONAL DE DILUCIÓN ISOTÓPICA

Edith Valle Moya, María del Rocío Arvizu Torres, Adrian Reyes del Valle  
Centro Nacional de Metrología, Metrología de Materiales Metálicos.  
km 4,5 carretera a los Cués, Mpio. El Marqués Querétaro  
Teléfono: (42) 11-05-00 Ext. 3902, 3910, y 3924; Fax: (42) 11-05-69  
evalle@cenam.mx, marvizu@cenam.mx, areyes@cenam.mx

### RESUMEN

En este trabajo se presenta el desarrollo e implementación del método de medición para los metales cadmio (Cd), plomo (Pb) y metales esenciales como zinc (Zn) en tejido vegetal, empleando el Patrón Nacional de Dilución Isotópica, se describe la evaluación de las fuentes de incertidumbre involucradas en la medición, identificando las fuentes más significativas y su control durante la medición, con la finalidad de alcanzar la más alta calidad metrológica.

### 1. INTRODUCCIÓN

Las hierbas medicinales y sus preparados (infusiones frías y calientes, decocciones, tinturas) son ampliamente utilizados por los seres humanos en todo el mundo. La popularidad de las hierbas medicinales está relacionada con su accesibilidad, la eficacia terapéutica, costos relativamente bajos y el supuesto de la ausencia de efectos secundarios tóxicos. Las personas creen que al ser productos naturales, las hierbas medicinales son inofensivas, libres de efectos secundarios y por lo que incluso si el efecto terapéutico no es alcanzado, su consumo no es peligroso [1].

La posible contaminación de las hierbas o de las materias primas de los productos a base de hierbas depende de muchos factores complejos como la especie, cultivo, procesamiento, el tiempo de la cosecha, el nivel y la duración de la exposición a los contaminantes, la topografía, la procedencia geográfica y el almacenamiento. La creciente presión de los organismos reguladores y la protección del consumidor extienden requisitos para el seguimiento de control de calidad de hierbas medicinales y sus preparados [1].

El contenido de componentes indeseables como elementos tóxicos en las hierbas y hojas de tipo vegetal, deberían ser verificados en materia prima para productos medicinales y en remedios herbales. Los niveles de seguridad de exposición de cadmio (7 µg), plomo (25 µg) y arsénico inorgánico (15 µg) han sido establecidos por la organización Mundial de la Salud OMS, en términos de los valores en kilogramo de masa por semana de la ingestión

semanal tolerable provisional (ISTP)(JECFA, 1988, 1999,2005)[2].

Las frutas y las verduras de hoja verde son ampliamente utilizadas para propósitos culinarios y las hierbas, en la medicina tradicional. Se utilizan para aumentar la calidad de las sopas (Hortalizas de hoja) y también con fines dietéticos. Las frutas frescas y verduras son de gran importancia en la dieta, debido a la presencia de vitaminas y sales minerales. Además, contienen agua, calcio (Ca), hierro (Fe), azufre (S), Sodio (Na) y potasio (K). Estos minerales son alimento muy importante y útil para el mantenimiento de la salud y la prevención y el tratamiento de diversas enfermedades. Sin embargo, estos tejidos vegetales contienen metales esenciales y tóxicos, tanto en un amplio intervalo de concentraciones. Los elementos como el Fe, zinc (Zn), Ca y el cobre (Cu) son esenciales para las reacciones bioquímicas en el cuerpo. Los metales pesados como el cadmio (Cd), el arsénico As, el plomo (Pb) y el mercurio (Hg) son los principales contaminantes de los alimentos. En general, los metales pesados no son biodegradables, tienen una larga vida media biológica y tienen el potencial para la acumulación en los diferentes órganos del cuerpo dando lugar a efectos secundarios no deseados (Jarup, 2003; [3].

A finales del año 2010 el laboratorio de Hong Kong (GLHK) propuso una comparación fundamental, con un estudio clave y piloto en paralelo, para demostrar la capacidad de medición de los Patrones Nacionales de Institutos Nacionales de Metrología e institutos designados en la medición de elementos a nivel traza, mg/kg arsénico total (As), cadmio (Cd) y plomo (Pb) y los elementos esenciales (Ca y Zn) en

una muestra de tejido vegetal, a base de hierbas (Herba *Ecliptae*). La hierba *Eclipta* se utiliza ampliamente como un suplemento dietético, en la medicina tradicional (Medicina tradicional China), como un tónico para el hígado principalmente, externamente para el tratamiento de la pérdida del cabello y para prevenir encanecimiento prematuro del cabello [4]. Al demostrar la capacidad de medición utilizando diversas técnicas analíticas, se facilita la declaración de las capacidades de calibración y medición (CMC) ante el Apéndice C de la Base de Datos Comparativa de claves (por sus siglas en Inglés, KCDB), en el marco del Acuerdo de Reconocimiento Mutuo del Comité Internacional de Pesas y Medidas (CIPM ARM) [4].

CENAM, preocupado por la regulación internacional, que genera necesidades en la medición de elementos químicos tóxicos en muestras del tipo tejido vegetal en México, ha desarrollado la medición de Cd, Pb y Zn en diversos ejidos vegetales como *eclipta*, hojas de manzano y hojas de tomate, con la finalidad de certificar materiales de referencia de este tipo, por lo que es importante demostrar capacidad de medición a nivel internacional en este campo, a través del CCQM del BIPM al participar en la comparación clave CCQM K89 Trace and Essential Elements in Herba *Ecliptae*, organizada por el Instituto Nacional de Metrología (INM) de Hong Kong.

El procedimiento analítico de medición desarrollado para la medición de Cd, Pb y Zn en tejido vegetal, incluye una preparación empleando digestión ácida en sistema cerrado de reacción acelerada asistida por microondas, separación de los elementos Cd, Pb y Zn empleando separación por intercambio iónico, y la medición con dilución isotópica y espectrometría de masas de sector magnético con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (DI-ICP-SFMS), con igualación de relación isotópica [5,6]. Las relaciones isotópicas medidas para Cd fueron  $^{111}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$ ,  $^{111}\text{Cd}/^{112}\text{Cd}$ ,  $^{111}\text{Cd}/^{113}\text{Cd}$ ,  $^{111}\text{Cd}/^{114}\text{Cd}$ , para Pb fueron  $\text{Pb}^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  y  $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ ; para Zn  $^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ ,  $^{66}\text{Zn}/^{67}\text{Zn}$  y  $^{66}\text{Zn}/^{68}\text{Zn}$ .

## 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para la medición de Cd Pb y Zn en la muestra *eclipta* y en los materiales de referencia certificados (MRC) de control de hojas de tejido vegetal se inició con la preparación de muestras, en donde se desarrolló el método de digestión de la muestra

ácida en sistema cerrado de reacción acelerada asistido por microondas, 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 interferencias espectrales, la estabilidad instrumental, la selección del par isotópico a emplear y los parámetros instrumentales óptimos para la medición de los elementos, Cd, Pb y Zn. Finalmente se diseñó el experimento para la realización de las mediciones de relación isotópica en el instrumento.

### 2.1. Reactivos, isótopos, materiales de referencia e instrumentación

*Reactivos:* Ácido nítrico grado reactivo, marca Fermont; ácido nítrico, ácido fluorhídrico y ácido clorhídrico todos grado alta pureza y marca J.T.Backer, peróxido de hidrógeno, marca FLUKA.

*Materiales de referencia certificados (MRC):* SRM-981 material de referencia (primario) certificado en composición isotópica natural de plomo, NIST, EUA; SRM-982, material de referencia certificado en relaciones isotópicas de referencia de plomo, para mezclas, NIST, EUA. SRM-1515 hojas de manzano material de referencia (control) certificado de plomo con  $(0.470 \pm 0.024)$  mg/kg de Pb; NIST, EUA. DMR-461, material de referencia certificado (primario) de cadmio CENAM, con  $(997.3 \pm 2.1)$  mg/kg de Cd; SRM-1515 hojas de manzano material de referencia (control) certificado de cadmio con  $(1.520 \pm 0.040)$  mg/kg de Cd; NIST, EUA. DMR-441, material de referencia certificado (primario) de zinc, CENAM, Mex., con  $(981.410 \pm 0.010)$  mg/kg de Cd; SRM-1515 hojas de manzano material de referencia (control) certificado de zinc con  $(12.50 \pm 0.30)$  mg/kg de Zn; NIST, EUA; SRM-1573 hojas de manzano material de referencia (control) certificado de zinc con  $(30.90 \pm 0.70)$  mg/kg de Zn; NIST, EUA.

*Isótopos de referencia:* Para cadmio se empleó el isótopo de referencia  $^{111}\text{Cd}$  (96.5 %), adquirido en Oak Ridge National Laboratory, EUA. SRM-991, material de referencia certificado de plomo de referencia  $^{206}\text{Pb}$  (99.979 %), con un contenido de Pb de  $(0.322 \pm 0.000 \pm 0.000 \pm 0.000)$   $\mu\text{mol/g}$ , adquirido en NIST, USA. Para zinc se empleo el isótopo de referencia  $^{66}\text{Zn}$  (99.0 %), marca ISOFLEX, de EUA.

*Instrumentos:* Balanza electrónica, marca Mettler Toledo, modelo AX-205, alcance máximo de 220 g y resolución de 0.01 mg, sistema de digestión de reacción acelerada asistida por microondas (MW),

con vasos de baja presión, CEM, modelo Mars x. Espectrómetro de masas de sector magnético con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-SFMS) [7], ELEMENT 1 (Finnigan MAT, Bremen Alemania), este instrumento cuenta con tres resoluciones (m/Am= 300, 3000 y 8000). Para la introducción de muestra se empleó un micronebulizador de teflón PFA de 100 µL/min, y una cámara de nebulización de cuarzo tipo-Scott.

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) [8].

**2.2. Evaluación de interferencias**

Se hizo una medición preliminar, con dos finalidades, evaluar el contenido aproximado de los analitos a medir y para evaluar las posibles interferencias poliatómicas e isobáricas que podrían estar presentes en los diferentes isótopos de los analitos a medir (Cd, Pb y Zn) en las muestras empleando el ICP-SFMS de . En la tabla 1,2 y 3 se presentan las interferencias que se revisaron para los isótopos de Cd, Pb y Zn, utilizados en la medición.

**Tabla 1. Interferencias analizadas para cinco isótopos de Cd**

CADMIO				
110 Cd	111 Cd	112 Cd	113 Cd	114 Cd
70 40 Ge Ar	73 38 Ge Ar	74 38 Ge Ar	75 38 As Ar	76 38 Se Ar
70 40 Zn Ar	71 40 Ga Ar	72 40 Ge Ar	73 40 Ge Ar	74 40 Ge Ar
74 36 Ge Ar	73 38 Ge Ar	76 36 Ge Ar	77 36 Se Ar	76 38 Ge Ar
74 36 Se Ar	95 16 Mo O	96 16 Mo O	97 16 Mo O	78 36 Se Ar
94 16 Mo O	74 37 Ge Cl	96 16 Zr O	95 18 Mo O	74 40 Se Ar
94 16 Zr O	76 35 Ge Cl	94 18 Mo O	76 37 Se Cl	98 16 Mo O
92 18 Zr O	74 37 Se Cl	112 Sn	78 35 Se Cl	114 Sn
Pd	76 35 Se Cl	94 18 Zr O	76 37 Ge Cl	96 18 Mo O
93 17 Nb O		75 37 As Cl		
92 18 Mo O		77 35 Se Cl		

De la medición preliminar se observó que la muestra presentaba altos contenidos de K, Na, Fe, cromo (Cr) y aluminio, (Al), del orden desde (100 hasta 50000) mg/kg, por lo cual fue necesario aplicar un método de separación para remover la mayor cantidad de interferencias de la matriz.

**Tabla 2. Interferencias analizadas para diferentes isótopos de Pb**

PLOMO			
204 Pb	206 Pb	207 Pb	208 Pb
164 40 Er Ar	166 40 Er Ar	167 40 Er Ar	168 40 Er Ar
188 16 Os O	170 36 Yb Ar	171 36 Yb Ar	168 40 Yb Ar
204 Hg	190 16 Os O	191 16 Ir O	192 16 Pt O
			192 16 Os O

**Tabla 3. Interferencias analizadas para los isótopos de Zn**

ZINC			
64 Zn	66 Zn	67 Zn	68 Zn
64 Ni	28 38 Si Ar	52 16 V O	52 16 Cr O
28 36 Si Ar	50 16 Cr O	29 38 Si Ar	30 38 Si Ar
26 36 Mg Ar	30 36 Si Ar	31 36 P Ar	28 40 Si Ar
24 40 Mg Ar	26 40 Mg Ar	27 40 Al Ar	32 36 S Ar
48 16 Ca O	48 18 Ti O	134 Ba ++	38 14 16 Ar N O
46 18 Ti O	36 14 16 Ar N O		33 35 S Cl
23 23 17 1 Na Na O H	27 37 Al Cl		
23 23 16 2 Na Na O H	27 37 Al Cl		
14 18 16 16 N O O O			
29 35 Si Cl			
27 37 Al Cl			

De las tablas 1, 2 y 3, se identifica que es importante 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.

### 2.3. Preparación de pares de mezclas para obtener $R_{bx}$ en muestras. MRC control y $R_{bz}$ en el material de referencia primario

La relación isotópica  $R_b$  óptima está en función del factor de amplificación del error  $E(R)$ , que permita obtener la menor incertidumbre, las cuales fueron calculadas de acuerdo a lo descrito por Arvizu R. et al., 2008 [9], la selección de la  $R_b$ , se basó en el compromiso de emplear una mínima cantidad de isótopo sin incrementar significativamente el valor del  $E(R)$ .

Se realizó la preparación gravimétrica de 6 pares de mezclas con las muestras de *eclipta*, dos pares de mezclas del SRM-1515 Hojas de manzano y dos pares de mezclas del SRM-1573 hojas de tomate y las disoluciones primarias de Cd, Pb y Zn (puros)  $R_{bx}$  y  $R_{bz}$  de acuerdo a lo descrito por Valle E. et al., 2010 [10]. Para la preparación de las mezclas  $R_{bx}$  de la muestra (x) y  $R_{bz}$  del material de referencia primario (z), se empleó una masa de aproximadamente 0.3 g de muestra (x), y 2 g de una disolución multielemental de Cd, Pb y Zn (z), preparada a partir del DMR-461a, el SRM-981, y el DMR-441a con una fracción de masa de 0.463 mg/kg, 0.701 mg/kg y 6.24 mg/kg respectivamente; a dicha disolución multielemento se les adicionó, tanto a muestras, MRC de control de hojas, como a material de referencia primarios, una cantidad de masa de 5 g de la disolución isotópica de referencia multielemento con una fracción de masa de 0.089 mg/kg de  $^{111}\text{Cd}$ , 0.077 mg/kg de  $^{206}\text{Pb}$  y 1.77 mg/kg de la disolución isotópica de referencia  $^{66}\text{Zn}$ .

Como material de referencia certificado de matriz natural de tejido vegetal, se empleo como MRC de control el SRM-1515, hojas de tomate, SRM-1573, hojas de manzano. De cada material de referencia certificado, se prepararon dos pares de mezclas  $R_{bx}$  y  $R_{bz}$ :

- Mezcla del SRM-1515 hojas de tomate, se empleó una masa de aproximadamente 0.3 g de muestra y 2 g de una disolución multielemento de Cd, Pb y Zn (z) como a material de referencia primarios, y a éstas se les adiciona una masa de 5 g de la disolución isotópica de referencia multielemento con una fracción de masa de 0.0080 mg/kg de  $^{206}\text{Pb}$  y 0.535 mg/kg de la disolución isotópica de referencia  $^{66}\text{Zn}$ .
- Mezcla del SRM-1573 hojas de manzano, se empleó una masa de aproximadamente 0.3 g de muestra y 2 g de una disolución multielemental

de Cd, Pb y Zn (z) como a material de referencia primarios, y a éstas se les adiciona una masa de 5 g de la disolución isotópica de referencia multielemento con una fracción de masa de 0.0438 mg/kg de  $^{111}\text{Cd}$  y 1.32 mg/kg de la disolución isotópica de referencia  $^{66}\text{Zn}$ .

A todas las mezclas preparadas, tanto para muestras, como para MRC de control, se les adicionó 10 mL de  $\text{HNO}_3$  y 0.2 mL de HF, a todos los pares de mezclas, se sometieron a un proceso de digestión en sistema de reacción acelerada en horno de microondas.

### 2.4. 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), se desarrolló probando diferentes variables como: cantidad de muestra a digerir, cantidad de ácidos empleados en la digestión, rampa de temperatura, presión. En la tabla 4 se presenta un resumen del método de digestión desarrollado para la digestión de las muestras. Se aplicó un proceso de predigestión a las muestras el cual esta integrado por la primera etapa del método de digestión descrito en la tabla 4. Una vez aplicada la etapa de predigestión se dejaron las muestras a condiciones de temperatura y presión del laboratorio durante un período de 12 horas antes de aplicar las etapas de la digestión.

Una primera digestión facilitó hacer mediciones preliminares para conocer la fracción de masa de Cd, Pb y Zn aproximada en la muestra del tejido vegetal, de esta manera se realizó un cálculo previo para la preparación de los pares de mezclas.

**Tabla 4.** 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

## 2.5 Separación empleando intercambio iónico

### 2.5.1. Proceso de evaporación de ácidos del proceso de la digestión

Una vez digeridas todas 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 7 % de HCl.

### 2.5.2. Proceso de separación de cadmio empleando cromatografía de intercambio iónico

A todas las muestras se les aplicó un proceso de separación empleando el método de intercambio iónico, de acuerdo a lo descrito en referencia [11], en donde se emplearon columnas empacadas usando como intercambiador aniónico la resina Dowex 1-X-8, se tomaron alícuotas de 4 mL de muestra digerida y aforada (10 g) teniendo los elementos a separar en forma de complejos aniónicos de cloruro, los cuales son retenidos en la resina, para eluir las interferencias de matriz: Ca, aluminio (Al), Fe, cromo (Cr), K, Na, magnesio (Mg), y posteriormente se eluyó primeramente el Pb con 10 mL de 2.5 % HCl, luego el Zn con 10 mL de 0.25 % y finalmente el Cd empleando 10 mL de HNO<sub>3</sub> en una fracción de masa de 1 % de acuerdo al estudio realizado para la separación del Cd en la referencia [11]. Los elementos químicos de interés y las posibles interferencias fueron medidas en cada una de las fracciones por espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente ICP-SFMS.

## 2.6. Optimización instrumental

En la optimización del ICP-SFMS para la medición de Cd y Zn se empleó una disolución multielemental de 1 µg/kg de Cd y Zn preparada a partir de diluciones seriales del DMR-461a y DMR-441a a partir de disoluciones con metales puros (de pureza medida). Se hicieron mediciones de las diferentes relaciones isotópicas: para Cd en baja resolución  $R_z(^{111}\text{Cd}/^{110}\text{Cd})$ ,  $R_z(^{111}\text{Cd}/^{112}\text{Cd})$ ,  $R_z(^{111}\text{Cd}/^{113}\text{Cd})$  y  $R_z(^{111}\text{Cd}/^{114}\text{Cd})$ ; para Zn en media resolución  $^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ ,  $^{66}\text{Zn}/^{67}\text{Zn}$  y  $^{66}\text{Zn}/^{68}\text{Zn}$ . Así mismo, en la optimización para la medición de Pb, se empleó una disolución de 1 µg/kg de Pb, preparada a partir de diluciones seriales del SRM-982, disolución con Pb puro. Se hicieron mediciones de las diferentes relaciones isotópicas: en baja resolución  $R_z(^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})$ ,  $R_z(^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb})$  y  $R_z(^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb})$ .

## 2.7. Método cuantificación de dilución isotópica en dos etapas, con igualación exacta de la relación isotópica

Para la cuantificación de la fracción de masa de Pb se empleó el modelo matemático (ecuación 1) que rige el método de dilución isotópica en dos etapas, con igualación exacta de la relación isotópica para elementos químicos que varía su abundancia isotópica con la naturaleza. El proceso de la igualación exacta de la relación isotópica es realizado de acuerdo a la referencia [10].

$$k_{(B,x)} = k_{(B,z)} \cdot \left[ \frac{m_z m_{yx}}{m_x m_{yz}} \right] \cdot \left[ \frac{(K_y R_y - K_{bx} R_{bx}) (K_{bz} R_{bz} - K_z R_z)}{(K_{bx} R_{bx} - K_x R_x) (K_y R_y - K_{bz} R_{bz})} \right] \dots$$

$$\dots \frac{\sum_{i=1}^n R_{xi}}{\sum_{i=1}^n R_{zi}} \quad (1)$$

donde:

$k_{(B,x)}$	Contenido de cantidad de sustancia del elemento B en la muestra x
$k_{(B,z)}$	Contenido de cantidad de sustancia del elemento B en el material de referencia primario z
$m_{yx}$	Masa del isótopo enriquecido adicionada a la mezcla $R_{bx}$
$m_x$	Masa de la muestra x en la mezcla $R_b$
$m_z$	Masa del material de referencia primario z en la mezcla $R_{bz}$
$m_{yz}$	Masa del isótopo de referencia adicionada a la mezcla $R_{bz}$
$R_y$	Relación isotópica en el isótopo de referencia
$K_y$	Factor de corrección de sesgo de masa del isótopo de referencia
$R_{bz}$	Relación isotópica en la mezcla $R_{bz}$ (material de referencia primario z más isótopo de referencia y)
$K_{bz}$	Factor de corrección de sesgo de masa de la mezcla $R_{bz}$
$R_{bx}$	Relación isotópica en la mezcla $R_{bx}$ ( muestra x más isótopo de referencia y)
$K_{bx}$	Factor de corrección de sesgo de masa de la mezcla $R_{bx}$
$R_x$	Relación isotópica en la muestra x
$K_x$	Factor de corrección de sesgo de masa para $R_x$ , en la muestra x
$R_z$	Relación isotópica del material de referencia primario z
$K_z$	Factor de corrección de sesgo de masa para $R_z$ del material de referencia primario z
$\sum K_{xi} R_{xi}$	Sumatoria de todas las relaciones isotópicas $R$ en la muestra multiplicadas por su correspondiente factor de corrección de sesgo de masa $K$
$\sum K_{zi} R_{zi}$	Sumatoria de todas las relaciones isotópicas $R$ en el material de referencia primario multiplicadas por su correspondiente factor de corrección de sesgo de masa $K$

La ecuación 1 se expresó en términos de fracción de masa para el Pb, incluyendo los factores de corrección por empuje de aire para los valores de masa ( $b_x, b_y, b_z$ ), y el factor de corrección de humedad ( $w_{dry}$ ) para reportar la muestra en base seca,

obteniéndose la ecuación (2), que se empleó para cuantificar la fracción de masa de Pb en las muestra de tejido vegetal.

$$W_{(Pb,x)} = W_{(Pb,z)} \cdot \left[ \frac{b_z m_z \cdot b_y m_{yx}}{b_x m_x \cdot w_{dry} \cdot b_y m_{yz}} \right] \cdot \left[ \frac{(R_y - K_{bx} R_{bx}) (K_{bz} R_{bz} - R_z)}{(K_{bx} R_{bx} - K_x R_x) (R_y - K_{bz} R_{bz})} \right] \dots \left[ \frac{\sum (K_{xi} \cdot R_{xi})}{\sum (K_{zi} \cdot R_{zi})} \right] \quad (2)$$

Donde:

- $W_{(Pb,x)}$  Fracción de masa de Pb en la muestra
- $W_{(Pb,z)}$  Fracción de masa de Pb en el material SRM-981
- $w_{dry}$  Factor de corrección por humedad de la muestra

Cuando la abundancia de los isótopos naturales de un elemento B, no varían con su naturaleza, matemáticamente la sumatoria de todas las relaciones isotópicas en la muestra es igual a la sumatoria de todas las relaciones isotópicas en el material de referencia primario  $\sum R_{xi} = \sum R_{zi}$ , por lo tanto  $\sum R_{xi} / \sum R_{zi}$  de la ecuación (1) es igual a la unidad y se deben de remover los últimos términos de la ecuación. De la ecuación 1, obtenemos la ecuación 3 [9], Este modelo matemático se empleo para la cuantificación de la fracción de masa de Cd y Zn.

$$k_{(B,x)} = k_{(B,z)} \cdot \left[ \frac{m_z m_{yx}}{m_x m_{yz}} \right] \cdot \left[ \frac{(R_y - R_{bx}) (R_{bz} - R_z)}{(R_{bx} - R_x) (R_y - R_{bz})} \right] \quad (3)$$

Para el Cd y Zn, se utilizó la ecuación (3) y se expresó en términos de fracción de masa ( $w_{(B)}$ ), por ejemplo para Cd,  $w_{(Cd,x)}$ , incluyendo los factores de corrección por empuje de aire para los valores de masa ( $b_x, b_y, b_z$ ), el factor de corrección de humedad ( $w_{dry}$ ) para reportar la muestra en base seca, obteniéndose la ecuación (4).

$$W_{(Cd,x)} = W_{(Cd,z)} \cdot \left[ \frac{b_z m_z \cdot b_y m_{yx}}{b_x m_x \cdot w_{dry} \cdot b_y m_{yz}} \right] \cdot \left[ \frac{(R_y - R_{bx}) (R_{bz} - R_z)}{(R_{bx} - R_x) (R_y - R_{bz})} \right] \quad (4)$$

La evaluación de la incertidumbre se realizó de acuerdo a la Guía ISO-GUM [13] y a la Guía EURACHEM-CITAC [14], empleando el método numérico aproximado de diferenciación.

### 3. RESULTADOS

#### 3.1. Resultados de evaluación de interferencias

Como resultado de la evaluación de las interferencias (tabla 1, 2, y 3), se concluyó que el Cd no presentaba interferencias significativas del tipo isobáricas de estaño (Sn) y poliatómicas de Zr y Mo por lo se corroboró que el método de separación fue eficiente para remover las interferencias

Para Pb, se identificó la interferencia isobárica de  $^{204}\text{Hg}$ , para el isótopo  $^{204}\text{Pb}$ , es necesario realizar su medición para la corrección de  $R_x$  debido a que el plomo es un elemento que su composición isotópica es variable con su estado natural.

	isótopo	interferenci	Corrección (%)
Pb	$^{204}\text{Pb}$	$^{204}\text{Hg}$	1 - 6

Para el caso del Zn, una vez realizado el análisis de intereferencias, no se identificaron interferencias espectrales significativas, por lo que no fue necesario aplicar corrección por interferencias.

#### 3.2. Relaciones isotópicas de las mezclas $R_{bx}$ y $R_{bz}$ para Cd, Pb y Zn

Se realizaron los gráficos de relaciones isotópicas de  $R_b$  con respecto al E(R) las cuales fueron elaboradas de acuerdo a lo descrito por Arvizu R. et al. (2006) [9], tanto para Cd como para Pb y Zn. En la tabla 5 se presentan las  $R_b$  que fueron seleccionadas como óptimas con un valor E(R) adecuado, para la preparación gravimétrica de los pares de mezclas para la medición de Cd, Pb y Zn.

#### 3.3. 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: *eclipta*, hojas de manzano y hojas de tomate.

**Tabla 5.** Error de amplificación para cada  $R_b$  seleccionada en la medición de Cd y Pb.

Relación isotópica	$R_b$ seleccionado	Factor E(R) calculado
$R_b(^{111}Cd/^{110}Cd)$	4.6	1.3
$R_b(^{111}Cd/^{112}Cd)$	2.0	1.4
$R_b(^{111}Cd/^{113}Cd)$	4.6	1.3
$R_b(^{111}Cd/^{114}Cd)$	2.0	1.3
$R_b(^{206}Pb/^{207}Pb)$	2.5	1.8
$R_b(^{206}Pb/^{208}Pb)$	1.0	1.9
$R_b(^{66}Zn/^{64}Zn)$	2.0	1.4
$R_b(^{66}Zn/^{67}Zn)$	22.5	1.3
$R_b(^{66}Zn/^{68}Zn)$	5.0	1.4

### 3.4. Resultados del proceso de separación empleando intercambio iónico

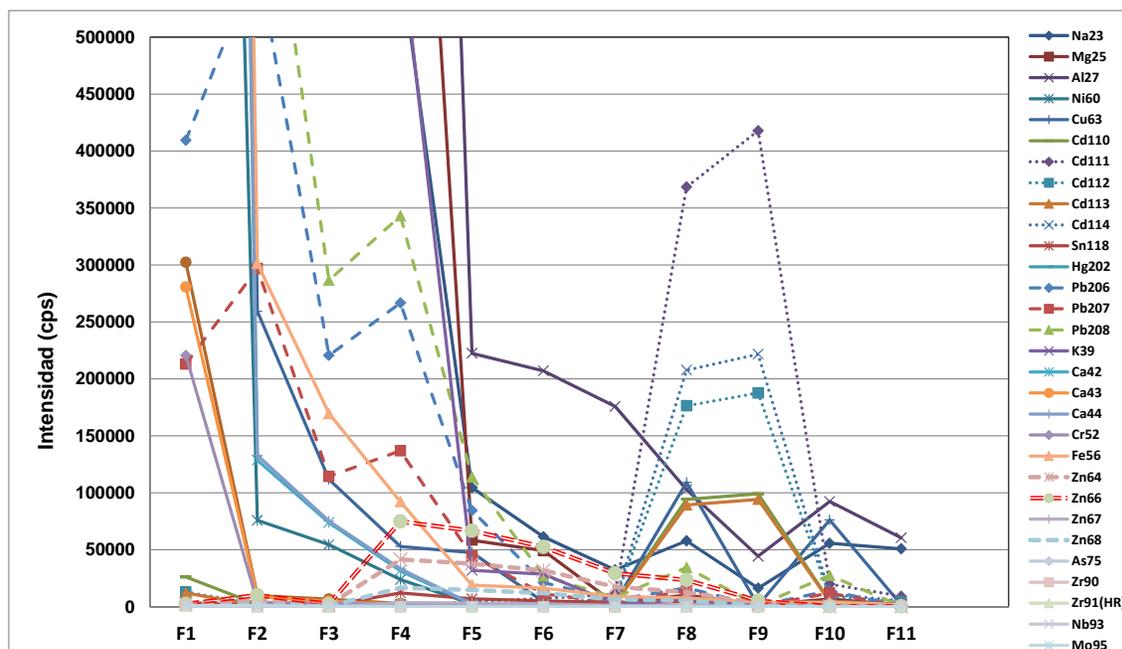
En la figura 1 se presenta las columnas de separación empleadas y en la figura 22 se presenta un gráfico que muestra los resultados del de separación en intercambio iónico, el cual fue realizado de acuerdo a la referencia [11]. Los elementos químicos de interés fueron separados en las siguientes fracciones: en la fracción 2- 5 el Pb,

en la 5 y 6 el Zn y en la 8-9 el Cd (ver figura 1), se analizaron posibles interferencias, para confirmar la separación, empleando espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente ICP-SFMS



**Fig. 1.** Proceso de separación de muestras.

En la figura 2 se presenta la grafica de la intensidad de la señal obtenida para los diferentes isotopos en las 11 fracciones obtenidas del proceso de separación de una muestra. En dicha figura se puede observar que la mayor intensidad medida de los isotopos de Cd se presenta en la fracción 8 y 9, para los isotopos del Zn en la fracción 5 y 6; y los isotopos de plomo en la fracción 2 - 5. Se decidió medir el Cd en la fracción 9, el plomo en la fracción 3 debido a que en la fracción 2 aún estaban presentes en mayor concentración las interferencias de matriz K, Na, Fe, Al, Mg, Cr y los isotopos del Zn en la fracción 6.



**Fig. 2.** Proceso de separación de muestras

### 3.5. Resultados de la optimización instrumental

En la tabla 6 se presenta un resumen de los parámetros instrumentales óptimos para la medición de los isótopos de los elementos a medir. Para la optimización de todas las relaciones isotópicas seleccionadas para Cd y Zn medidas fueron comparadas con los valores emitidos por la Unión Internacional de Química Pura y aplicada IUPAC [12]. Para la optimización de las relaciones isotópicas de interés medidas para Pb fueron comparadas con los valores del certificado del SRM-982.

**Tabla 6.** Condiciones instrumentales para la medición de Cd, Pb y Zn.

Parámetro	Cd	Pb	Zn
Resolución	300	300	4000
Potencia de la radiofrecuencia /w	1200	1200	1290
Flujo de gas de muestra/Lmin <sup>-1</sup>	0.749	0.715	0.783
Flujo de gas de enfriamiento/Lmin <sup>-1</sup>	15.10	15.10	15.10
Flujo del gas auxiliar/Lmin <sup>-1</sup>	0.71	0.69	0.74
Ancho de ventana (%) / ventana de integración	100/100	100/100	100/80
Número de picos por muestra	20	20	20
Corridas/pases	20/1	20/1	5/1
Tiempo muerto (ns)	25	25	25

#### 3.5.1. Resultados de las relaciones isotópicas para la medición de Cd

En la tabla 7 se presentan los resultados de las relaciones isotópicas para Cd.

**Tabla 7.** Resultados de optimización para  $R_z$ , empleando la disolución DMR-461a de Cd.

Relación isotópica, $R_z$	Valor IUPAC $R_z$	Valor medido de $R_z$	Sesgo (%)
$R_{b(^{111}Cd/^{110}Cd)}$	1.025	1.033	0.8
$R_{b(^{111}Cd/^{112}Cd)}$	0.531	0.524	-1.2
$R_{b(^{111}Cd/^{113}Cd)}$	1.047	1.047	-1.4
$R_{b(^{111}Cd/^{114}Cd)}$	0.446	0.439	-1.4

De los datos mostrados en la tabla 7, se observa que el sesgo obtenido para todas las relaciones

isotópicas es de aproximadamente el 1 % comparada con el valor de la IUPAC.

#### 3.5.2. Resultados de las relaciones isotópicas para la medición de Pb

Los resultados de la medición de las relaciones isotópicas para Pb en la disolución de Pb SRM-982, se presentan en la tabla 8.

**Tabla 8.** Resultados de optimización para  $R_{bz}$ , empleando la disolución SRM-982 de Pb.

Relación isotópica, $R_{bz}$	Valor certificado $R_{bz}$	Valor medido de $R_{bz}$	Sesgo (%)
$R_{b(^{206}Pb/^{207}Pb)}$	2.1410	2.1606	0.92
$R_{b(^{206}Pb/^{208}Pb)}$	1.0002	1.0042	0.44

En la tabla 8, se observa que el sesgo para las relaciones isotópicas de interés medidas para las dos relaciones isotópicas de Pb es menor del 1 %, comparadas con los valores certificados del SRM-982.

#### 3.5.3. Resultados de las relaciones isotópicas para la medición de Zn

Los resultados de la medición de las relaciones isotópicas, se presentan en la tabla 9.

**Tabla 9.** Resultados de optimización para  $R_{bz}$ , empleando la disolución Zn DMR-441a.

Relación isotópica, $R_{bz}$	Valor IUPAC $R_{bz}$	Valor medido de $R_{bz}$	Sesgo (%)
$R_{b(^{66}Zn/^{64}Zn)}$	0.5796	0.519	-12
$R_{b(^{66}Zn/^{67}Zn)}$	6.8198	7.036	3
$R_{b(^{66}Zn/^{68}Zn)}$	1.4705	1.605	8

En la tabla 9 se observa que el sesgo obtenido para las relaciones isotópicas de Zn es del (3 - 12) % comparado con los valores de la IUPAC. La relación  $R_{bz}(^{66}Zn/^{64}Zn)$  presenta el sesgo mayor, sin embargo con estos datos fue donde se obtuvo la mejor definición del pico para cada uno de los isótopos de Zn, así como la mejor estabilidad de sus señales, en el intervalo de trabajo con una intensidad de (200 000 – 1 000 000) cps.

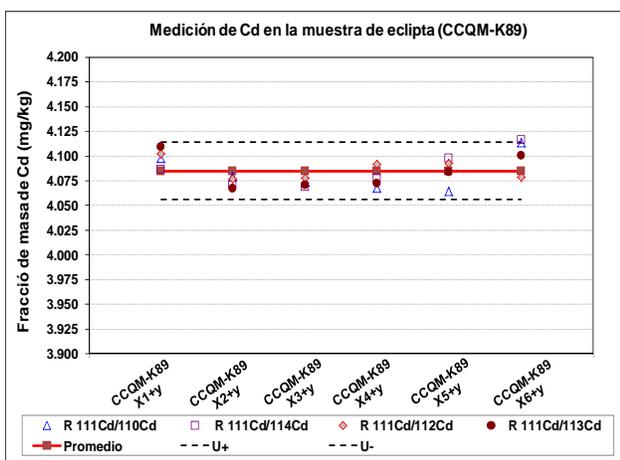
### 3.6 Resultados de la medición de Cd, Pb y Zn en la muestra de hierba *eclipta* y material de referencia certificado de control.

#### 3.6.1. Medición de Cd

En la tabla 10 se presentan los valores promedio de la medición de la fracción de masa  $w_{(Cd)}$  en mg/kg obtenidos para cada una de las relaciones isotópicas  $R_{bx}$  del Cd en la muestra de *eclipta*. En la figura 3, se observa el valor de la fracción masa de la medición del Cd para cada una de las seis muestras para cada relación isotópica  $R_{bx}$ .

**Tabla 10.** Resultados de  $w_{(Cd)}$  en hierba *eclipta* para cada una de las relaciones isotópicas  $R_{bx}$ .

Muestra	$W_{(^{111}Cd/^{110}Cd)}$	$W_{(^{111}Cd/^{112}Cd)}$	$W_{(^{111}Cd/^{113}Cd)}$	$W_{(^{111}Cd/^{114}Cd)}$
$w_{(Cd)}$ mg/kg	4.083	4.087	4.084	4.086
$U_{(w(Cd))}$	0.022	0.029	0.030	0.033

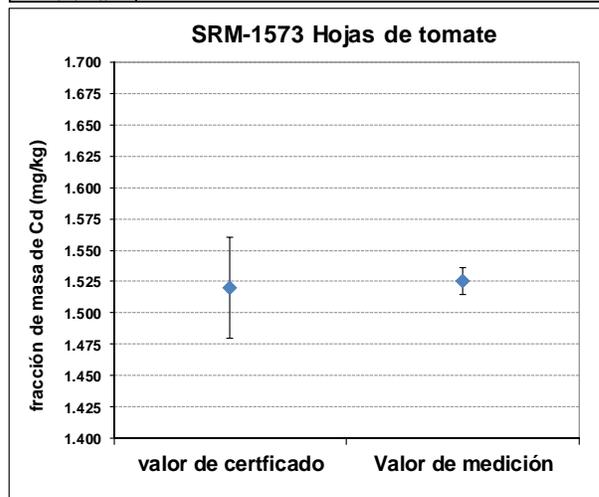


**Fig. 3.** Grafica de resultados de  $w_{(Cd)}$  en hierba *eclipta* para cada una de las relaciones isotópicas medidas.

Los resultados obtenidos para la fracción de masa de Cd son consistentes para las diferentes relaciones isotópicas, como se observa en la figura 3. En la tabla 11 y figura 4 se presentan los resultados del valor de la fracción de masa de la medición de referencia certificado SRM-1573 hojas de tomate, empleado como control en la medición de Cd.

**Tabla 11.** Resultados de  $w_{(Cd)}$  en mg/kg para las relaciones isotópicas  $R_{bx}$  en el MRC de control SRM-1573.

SMR-1573	$W_{(^{111}Cd/^{110}Cd)}$	$W_{(^{111}Cd/^{112}Cd)}$	$W_{(^{111}Cd/^{113}Cd)}$	$W_{(^{111}Cd/^{114}Cd)}$
$w_{(Cd)}$ mg/kg	1.5255	1.537	1.536	1.537
$U_{(w(Cd))}$	0.0083	0.011	0.011	0.012
$w_{(Cd)}$ certificado	1.520			
$U_{(w(Cd))}$	0.040			



**Fig. 4.** Grafica de resultados de  $w_{(Cd)}$  en el SRM-1573 Hojas de tomate.

Con base a los resultados obtenidos para el Cd medido como MRC de control SRM-1573 hojas de tomate, se obtuvo un diferencia de 0.36 %, al comparar el valor de la medición de Cd con respecto a el valor certificado de  $(1.520 \pm 0.041)$  mg/kg. Los resultados de la medicación fueron consistentes para Cd en hojas de tomate.

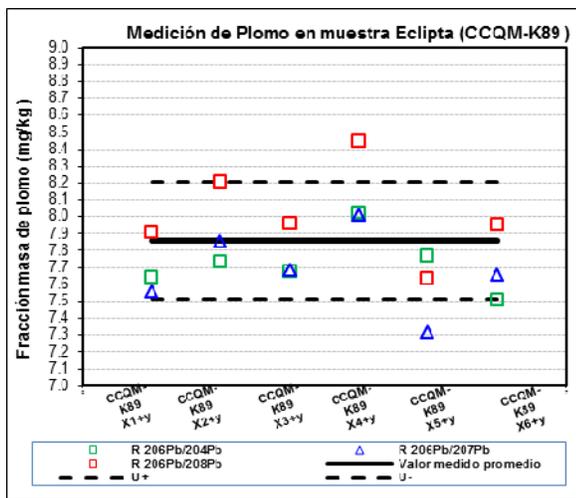
#### 3.6.2. Medición de la fracción de masa de Pb

En la tabla 12 se presentan los valores promedio de la medición de la fracción de masa  $w_{(Pb)}$  en mg/kg obtenidos para las dos relaciones isotópicas  $R_{bx}$  del Pb en la muestra de *eclipta*. En la figura 5, se observa el valor de la fracción masa de la medición del Pb para cada una de las seis muestras en con respecto a cada relación isotópica  $R_{bx}$ .

**Tabla 12.** Resultados de  $w_{(Pb)}$  en mg/kg para cada una de las relaciones isotópicas  $R_{bx}$  en eclipta.

Muestra	$W_{(^{206}Pb/^{207}Pb)}$	$W_{(^{206}Pb/^{208}Pb)}$	$W_{(^{206}Pb/^{204}Pb)}$
$w_{(Pb)}$ mg/kg	7.679	8.017	7.724
$U_{(w(Pb))}$	0.279	0.311	0.312

En la figura 5 se observa mucha variación entre los resultados de la fracción de masa de Pb entre las diferentes relaciones isotópica  $R_{bx}$ , esta variación podría ser atribuible a posibles problemas de contaminación de las abundancias isotópicas para el isótopo de plomo  $^{206}Pb$  durante el proceso de preparación, como se puede observar los valores de la fracción de masa de plomo obtenida para la relación isotópica medida  $R_{bx}(^{206}Pb/^{208}Pb)$  es mayor, comparada con las otras dos relaciones isotópicas  $R_z(^{206}Pb/^{204}Pb)$ ,  $R_z(^{206}Pb/^{207}Pb)$  tiene una tendencia a ser menores. Se plantea realizar estudios de robustez para confirmar el efecto de la contaminación de Pb en la muestra, durante la preparación de las mezclas.



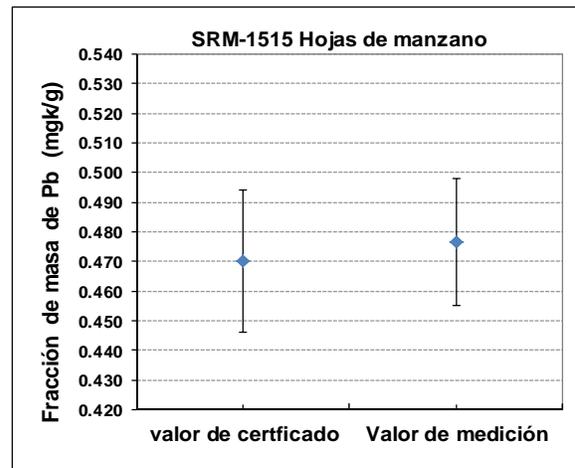
**Fig. 5.** Resultados de  $w_{(Pb)}$  para cada una de las relaciones isotópicas  $R_{bx}$ .

En la tabla 13 y figura 6 se presentan los resultados del valor de la fracción de masa de Pb  $w_{(Pb)}$  en el material de referencia certificado SRM-1515 hojas de manzano, empleado como control en la medición.

**Tabla 13.** Resultados de  $w_{(Pb)}$  en mg/kg para las relaciones isotópicas  $R_{bx}$  en el SRM-1515.

SRM-1515	$W_{(^{206}Pb/^{207}Pb)}$	$W_{(^{206}Pb/^{208}Pb)}$	$W_{(^{206}Pb/^{204}Pb)}$
$w_{(Pb)}$ mg/kg	0.475	0.474	0.481
$U_{(w(Pb))}$	0.021	0.021	0.021
$w_{(Pb)}$ certificado	0.470		
$U_{(w(Pb))}$	0.024		

Con base a los resultados obtenidos para la fracción de masa de Pb medido en el SRM-1515 hojas de manzano, se obtuvo una diferencia de 1.4 %, al comparar el valor de la medición con respecto a el valor certificado de  $(0.470 \pm 0.024)$  mg/kg. Los valores obtenidos de la fracción de masa de Pb para el material de referencia certificado empleado como control son consistentes, por lo que en esta muestra no se observa el efecto de posible contaminación, que podría ocurrir de manera aleatoria, lo cual se plantea realizar un estudio para evaluar este efecto.



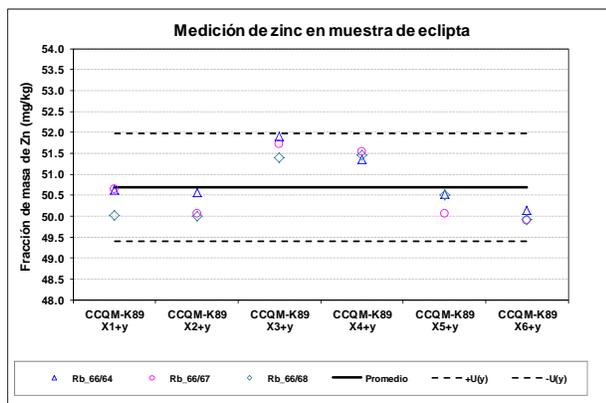
**Fig. 6.** Grafica de resultados de  $w_{(Pb)}$  en el SRM-1515 Hojas de manzano.

### 3.6.3. Medición de la fracción de masa de Zn

En la tabla 14 se presentan los valores promedio de la medición de  $w_{(Zn)}$  en mg/kg obtenidos para las dos relaciones isotópicas  $R_b$  del Zn en la muestra de eclipta.

**Tabla 14.** Resultados de  $w_{(Zn)}$  en mg/kg para cada una de las relaciones isotópicas  $R_{bx}$  en eclipta.

Muestra	$W_{(^{66}Zn/^{64}Zn)}$	$W_{(^{66}Zn/^{67}Zn)}$	$W_{(^{66}Zn/^{68}Zn)}$
$w_{(Zn)}$ mg/kg	50.85	50.66	50.55
$U_{(w(Pb))}$	1.06	1.03	1.26



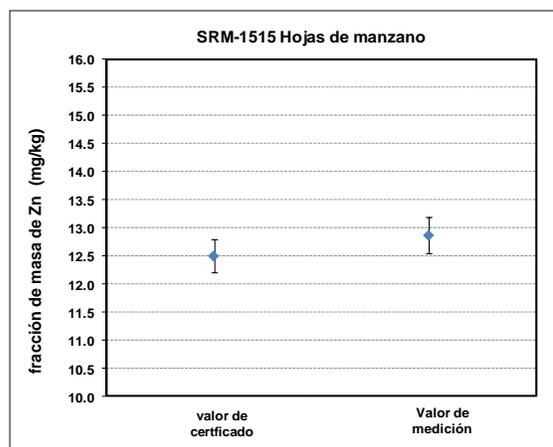
**Fig. 7.** Resultados de  $w_{(Zn)}$  para cada una de las relaciones isotópicas  $R_{bx}$ .

En la figura 7 se observa variabilidad entre los resultados de la fracción de masa de cada una de las seis muestras, sin embargo esta variabilidad no afecta, ya el valor de la incertidumbre estimada (ver líneas punteadas) esta de acuerdo con el nivel típico del método aplicado de DI-ICP-SFMS para matrices naturales.

En la tabla 15 y figura 8 se presentan los resultados del valor del SRM-1515 hojas de manzano empleado como control en la medición de  $w_{(Zn)}$  en mg/kg.

**Tabla 15.** Resultados de  $w_{(Zn)}$  para las relaciones isotópicas  $R_{bx}$  en el SRM-1515.

SRM-1515	$W_{(^{66}Zn/^{64}Zn)}$	$W_{(^{66}Zn/^{67}Zn)}$	$W_{(^{66}Zn/^{68}Zn)}$
$w_{(Zn)}$ mg/kg	12.83	12.81	12.96
$U_{(w(Pb))}$	0.33	0.33	0.33
certificado $w_{(Zn)}$	12.50		
$U_{(w(Zn))}$	0.030		



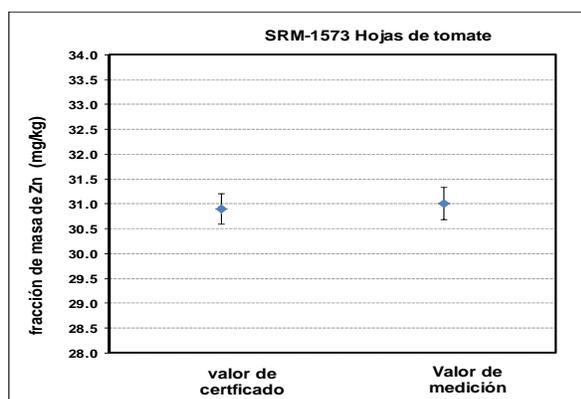
**Fig. 8.** Grafica de resultados de  $w_{(Zn)}$  en el SRM-1515 Hojas de manzano.

Con base a los resultados obtenidos para la medición de la fracción de masa de Zn en el MRC de control SRM-1515 hojas de manzano y SRM-1573 hojas de tomate, en la figura 8 y 9 respectivamente, se observa que los valores obtenidos de la fracción de masa de Zn son consistentes con respecto al valor certificado.

En la tabla 16 y figura 9 se presentan los resultados del valor del SRM-1573 hojas de tomate empleado como control en la medición de  $w_{(Zn)}$  en mg/kg.

**Tabla 16.** Resultados de  $w_{(Zn)}$  en mg/kg para las relaciones isotópicas  $R_{bx}$  en el SRM-1573.

SRM-1573	$W_{(^{66}Zn/^{64}Zn)}$	$W_{(^{66}Zn/^{67}Zn)}$	$W_{(^{66}Zn/^{68}Zn)}$
$w_{(Zn)}$ mg/kg	30.99	30.91	31.13
$U_{(w(Pb))}$	0.79	0.79	0.80
certificado $w_{(Zn)}$	30.90		
$U_{(w(Zn))}$	0.70		



**Fig. 9.** Grafica de resultados de  $w_{(Zn)}$  en el SRM-1573 Hojas de tomate.

### 3.7. Resultados promedio de $w_{(Cd)}$ , $w_{(Pb)}$ y $w_{(Zn)}$ en la medición de la muestra de eclipta

Los resultados de medición de la fracción de masa de Cd, Pb y Zn en la muestra de *eclipta* se presentan en la tabla 17. Dichos resultados representan el promedio de todas las relaciones isotópicas empleadas en la medición de los diferentes mensurandos.

**Tabla 17.** Resultados de  $w_{(Cd)}$ ,  $w_{(Pb)}$  y  $w_{(Zn)}$  en mg/kg para la muestra de *eclipta*.

Analito	$w_{(B)}$	$u_{c(B)}$	$U_{(B)} k=2$	$U_{rel(B)}$
Cd	4.085	0.014	0.029	0.71 %
Pb	7.81	0.17	0.35	4.5 %
Zn	50.7	0.65	1.3	2.6 %

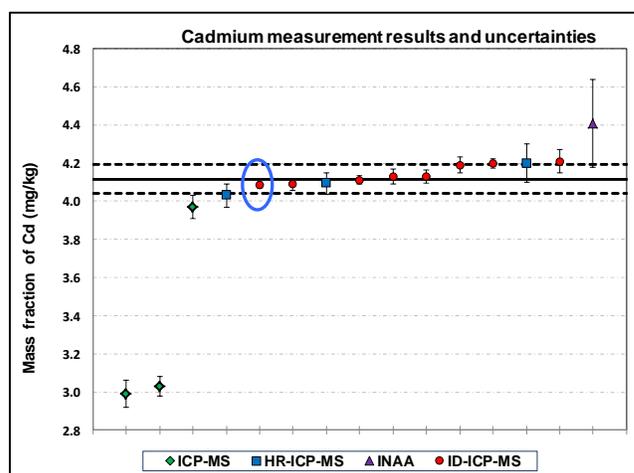
En la estimación de la incertidumbre se consideraron las fuentes de incertidumbre descritas en la sección 2.4, adicionalmente se incluye la contribución de incertidumbre debida a la reproducibilidad del método ( $D$ ), que representa la variabilidad debida a la preparación de la muestra (mezclas y método de separación).

### 4.8. Resultados de Cd y Pb en la muestra de eclipta en la comparación CCQM-K89

Los resultados obtenidos fueron comparados con los de otros INM y laboratorios reconocidos internacionalmente, a través de la comparación internacional CCQM-K89 Trace and Essential Elements in Herba Ecliptae, donde los Laboratorios Nacionales de Metrología participantes fueron: BAM (Alemania), BIM (Bulgaria), CCHEN (Chile), CENAM (México), CENA/USP (Brazil), GLHK (China), HSA (Singapur), INTI (Argentina), INMETRO (Brazil),

INRiM (Italia), JSI (Eslovenia), KRISS (Corea), LGC (Reino Unido), LNE (Francia), NIM (China), NIST (EUA), NMIA (Australia), NMIJ (Japón), NRC (Canadá), PTB (Alemania), TISTR (Tailandia) TUBITAK UNE (Turquía) y VNIIM (Rusia) [3].

Los resultados de la comparación se presentan en las figuras 10, 11 y 12 para Cd, Pb y Zn respectivamente. La línea horizontal sólida de color negro representa el valor de referencia asignado de la comparación clave (KCRV), las líneas horizontales segmentadas de color negro representan la incertidumbre estándar del KCRV. Los resultados del CENAM, están representados en un óvalo de color azul en las figuras.



**Fig. 9.** Resultados de la comparación CCQM-K89, para Cd en eclipta.

El valor obtenido para Cd, 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 Cd de 0.71 % es adecuada, al nivel de un método primario, para una matriz natural.

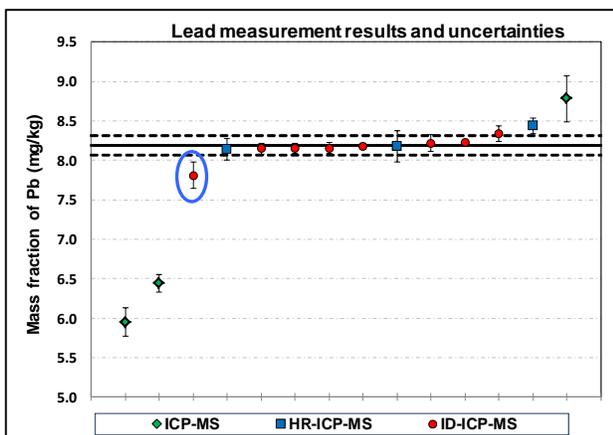


Fig. 10. Resultados de Pb en eclipta de la comparación CCQM-K89

El valor de la fracción de masa obtenido por CENAM para el Pb presenta una diferencia 4.6 % con respecto al KCRV, dicho valor obtenido por CENAM representa el promedio de las mediciones de las tres relaciones isotópicas de  $Pb^{206}Pb/^{204}Pb$ ,  $^{206}Pb/^{207}Pb$  y  $^{206}Pb/^{208}Pb$ . Esta diferencia podría ser atribuible a posibles problemas de contaminación de las abundancias isotópicas para el isótopo de plomo  $^{206}Pb$  durante el proceso de preparación.

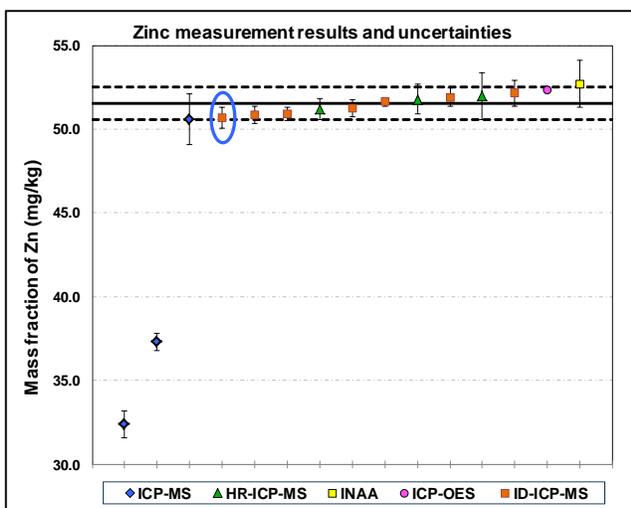


Fig. 11. Resultados de Zn en eclipta de la comparación CCQM-K89.

El valor obtenidos para Zn, es comparable con el valor de referencia asignado de la comparación clave (KCRV), la incertidumbre expandida relativa para Cd de 2.6 % es adecuada, al nivel de un método primario, para una matriz natural.

5. CONCLUSIONES

El método de digestión y medición desarrollado para la matriz de tejido vegetal: muestra *eclipta*, hojas de manzano y hojas de tomate, es robusto como se pudo observar con la digestión completa de la muestra, corroborándose con los resultados de medición obtenidos en la muestra *eclipta*, 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 CCQM-K89, por lo que demostró capacidad del CENAM para la medición de Cd, Pb y Zn empleando el patrón Nacional primario de Dilución isotópica (CNM-PNQ-5).

El proceso de separación empleando columnas de intercambio iónico fue eficiente para remover las interferencias de matriz: Ca, aluminio (Al), Fe, cromo (Cr), K, Na, magnesio (Mg), así como las interferencias del tipo isobáricas de estaño (Sn) y poliatómicas de Zr y Mo para Cd, por lo se corroboró al momento de medir las muestras ya que el Cd no presentaba interferencias significativas.

El valor de la fracción de masa para el Pb obtenido por CENAM presenta una diferencia 4.6 % con respecto al KCRV, esta diferencia podría ser atribuible a posibles problemas de contaminación de las abundancias isotópicas para el isótopo de plomo  $^{206}Pb$  durante el proceso de preparación. En mediciones posteriores se plantea realizar estudios de robustez para confirmar el efecto de la contaminación de Pb en la muestra, durante la preparación de las mezclas [15].

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a Karen Murphy del NIST de Estados Unidos de América, al Dr. Heinrich Kipphardt del BAM, Dr. Detlef Schiel y Dr. Olaf Rienitz del PTB, INM de Alemania, por su apoyo durante las mejoras realizadas en el CENAM para del Patrón Nacional Primario de Cantidad de sustancia para elementos químicos empleando el método de dilución isotópica. También agradecemos a la I.Q. Zulma F. Estrella Chavero, I. Q. Itzel Santiago Castellanos, Q .en A. Pedro Ramírez Cruz, I.Q. Judith Velina Lara Manzano y al Dr. Yoshito Mitani por su apoyo en el desarrollo y mejoras de este Patrón Nacional en el CENAM.

## REFERENCIAS

- [1] Arpadjan S., Celik G., Taskensen S., Gücer S. Arsenic, cadmium and lead in medicinal herbs and their fractionation. *Food and Chemical Toxicology* 46 (2008) 2871-2875
- [2]. JECFA, Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. Sixty-fourth Meeting. Summary and Conclusions. World Health Organization, Geneva (2005).
- [3] Sobukola O. P., Adeniran O. M., Odedairo A. A. and Kajihusa O. E. Heavy metal levels of some fruits and leafy vegetables from selected markets in Lagos, Nigeria African. *Journal of Food Science* Vol. 4(2), pp. 389 - 393, June 2010
- [4] Liandi Ma, Feng L, Akiharu H, and Kyung-haeng Cho, Report of CCQM-K89 Trace and Essential Elements in Herba Ecliptae, (Coordinated by NIM, KRIS), Hong Kong, Mar, 2012.
- [5] Henrion A. (1194) Fresenius J. *Anal. Chem.* 350:657-658.
- [6] L. Mackay G., Taylor C. P., Myers R. B, Earns R., and King B, High accuracy analysis by isotope dilution mass spectrometry using an iterative exact matching technique, *Accred Qual Assur* (2003) 8: 191-194.
- [7] Skoog D., Holler J., Nieman T., 2001, *Principios de Análisis Instrumental*. 5ª Edición, Ed. McGraw-Hill, Madrid.
- [8] ISO 14644-1. Part 1: 1999 Classification of air cleanliness.
- [9] Arvizu R. Valle E., y Reyes A., Implementación del método de dilución isotópica de dos etapas en la medición de Cd y Zn en tejido de molusco. Simposio de Metrología 2006.
- [10] Valle E., Arvizu R. y Reyes A., Medición de cadmio y plomo en polipropileno empleando el patrón nacional de dilución. Simposio de Metrología 2010.
- [11] Arvizu T. M. R, Pedraza A. G., Diemer K., Jaehrling R. Separación de Cd en sedimento marino por cromatografía de intercambio iónico para su medición por dilución isotópica con espectrometría de masas, XXII Congreso Nacional de Química Analítica. Ed. Asociación Mexicana de Química Analítica. A. C. México, 2008. ISBN 978-968-9400-01-1, pp. 47 – 52.
- [12] International Union of Pure and Applied Chemistry. Inorganic Chemistry Division, Commission on Atomic Weights and Isotopic Abundances. Atomic Weights of Elements 2001. IUPAC Technical Report). Preparado para publicación por: R. D. Loss. *Pure Appl. Chem.*, Vol 75, No. 8, 2003, pp. 1107-1122.
- [13] ISO-GUM, Guide to the Expression of Uncertainty in Measurements, ISBN 92-67-10188-9, 1st Ed., International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland, 1995.
- [14] EURACHEM-CITAC, Guide: Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, 2nd. Edition, 2000, ISBN 0 948926 15-5.
- [15] Centro Nacional de Metrología, 2005, Patrón Nacional Primario de Cantidad de sustancia para elementos químicos empleando el método de dilución isotópica, (CNM-PNQ-5)

# COMPARACIÓN DE RESULTADOS VARIANDO EL MÉTODO DE RECONSTITUCIÓN EN FLUORESCENCIA DE RAYOS X

Edith Zapata C., Adriana Molina G., Antonio Guardado P., y Antonio Salas T.  
Centro Nacional de Metrología  
Km 4.5 Carretera a Los Cués, El Marqués Querétaro México  
Teléfono: (442) 2110500 [mzapata@cenam.mx](mailto:mzapata@cenam.mx)

**Resumen:** En el presente trabajo se evaluó el uso de patrones sintéticos (método de reconstitución) a través de dos diferentes formas de calibración utilizando espectrometría de rayos X. Por un lado se usó estrictamente el método de reconstitución; patrones sintéticos y un intervalo muy corto de calibración llamado bracketing (corchete). En el otro, se utilizó una curva de calibración con un intervalo lineal amplio y con un mayor número de patrones sintéticos, combinando además con materiales de referencia certificados. El material estudiado fue una arena sílica y los compuestos analizados fueron  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{K}_2\text{O}$ . En ambos métodos los resultados fueron muy similares por lo que se buscó diferentes formas de evaluación para poder discernir posibles diferencias.

## 1. INTRODUCCIÓN

La espectrometría de fluorescencia de rayos X (FRX) es una técnica analítica que requiere de patrones muy similares a la muestra, para compensar los efectos de matriz (efectos inter elementales) y obtener resultados exactos.

Comúnmente para minimizar los efectos de tamaño de partícula y de matriz en FRX, se utiliza la preparación de muestra por fusión de boratos. En los últimos años, aprovechando este tipo de preparación, se ha desarrollado el método de reconstitución [1,2], el cual permite la preparación sintética de casi cualquier tipo de muestras minerales y de aleaciones metálicas [3,4,5], para su uso como patrones.

El método de reconstitución se refiere a reproducir en forma sintética la composición química de un material dado, utilizando diferentes reactivos como fuente de los analitos y uniéndolos mediante una fusión a base de boratos. La preparación de muestras por fusión no sólo permite disminuir los efectos de matriz, sino además simplifica la comparación entre muestras y contra materiales de referencia (calibrantes) al disolver cualquiera de ellos en un mismo tipo de matriz, obteniendo una solución sólida homogénea en forma de un disco vítreo. De la misma forma los patrones sintéticos se preparan en base a la misma cantidad de la muestra y sufren la misma "dilución" en el borato, pudiendo ser utilizados como calibrantes en la caracterización de una muestra con idéntica matriz [6], como se puede ver en la figura 1.

El principio de calibración del método de reconstitución considera unos pocos patrones sintéticos con composiciones muy similares que rodean en forma cercana a la muestra a analizar. Este método de calibración es conocido como bracketing (corchete) [7] y se considera útil cuando existe alguna duda acerca de la linealidad de la función de calibración.



*Fig. 1. Muestra de arena sílica y patrones sintéticos preparados por fusión.*

El método de reconstitución en sí es un método iterativo, ya que aunque la caracterización puede realizarse con sólo dos patrones, se hacen varias preparaciones por pares. En cada preparación del par de patrones, estos se miden con la muestra y se analiza si existe la necesidad de preparar nuevamente otros dos patrones para ir acercando lo más posible a la muestra.

El objetivo de este trabajo es hacer una comparación de resultados obtenidos al realizar formalmente el método de reconstitución que usa el corchete, contra los resultados al construir una curva de calibración de un intervalo amplio usando también patrones sintéticos y verificando el ajuste

de éstos, con materiales de referencia de naturaleza similar a la muestra.

En ambos métodos se considera que se puede lograr un alto grado de exactitud debido principalmente a la preparación de patrones sintéticos.

Los resultados de ambos métodos se analizaron principalmente con una confrontación entre medias y su incertidumbre. El material que se utilizó fue una arena sílica y los elementos que se analizaron fueron  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{K}_2\text{O}$ .

Finalmente, con los resultados aquí expuestos y dado que la preparación de patrones sintéticos es laboriosa y requiere de cuidados estrictos, el analista podrá decidir si prefiere la calibración en corchete para realizar su trabajo en forma rápida, o la preparación de una curva de calibración que pueda serle útil en un número mayor de muestras con ligeras variaciones en composición química.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

A continuación se hace la descripción de los detalles en la preparación de las muestras y los patrones sintéticos, así como del equipo utilizado.

### 2.1 Reactivos

a) *Fuente de los analitos.* Dado que cualquier método de medición tiene como objetivo el obtener un valor más exacto, la principal condición para preparar patrones sintéticos fue recurrir a fuentes confiables como materiales con valores certificados. Los cálculos para la composición química de los patrones sintéticos se realizan considerando los analitos en forma de compuestos, sin embargo la mayoría de las fuentes utilizadas para este fin se encuentran en forma elemental.

Los materiales utilizados se presentan en la tabla 1, los cuales son principalmente disoluciones espectrométricas. El silicio que se menciona fue utilizado como la matriz (elemento mayoritario en la composición) y cuya cantidad de adición se calculó para dar el balance a 1 gramo del patrón sintético y es el único material en forma de polvo.

b) *Fundente.* Es un reactivo de base borato que permite disolver materiales oxidados muy por debajo del punto de fusión del compuesto, minimizando las pérdidas de elementos volátiles. En

este trabajo se utilizó una mezcla 50% de tetraborato de litio ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) y 50 % de metaborato de litio ( $\text{LiBO}_2$ ) de grado puro y de marca Claisse. Esta mezcla se simbolizará en este trabajo como TMBL [8].

**Tabla 1.** Descripción de los reactivos utilizados como fuente para los analitos.

Compuesto necesario en el patrón	Identificación	Origen	Concentración certificada y presentación
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	SRM 3126a NIST	Instituto Nacional de estándares y tecnología de Estados Unidos	Elemental Fe = 10.001 mg/g
$\text{Al}_2\text{O}_3$	DMR 78d CENAM	Instituto Metrológico Nacional de México	Elemental Al = 1018.6 mg/L
$\text{TiO}_2$	SRM 3162a NIST	Instituto Nacional de estándares y tecnología de Estados Unidos	Elemental Ti = 10.011 mg/g
$\text{K}_2\text{O}$	DMR 57d CENAM	Instituto Metrológico Nacional de México	Elemental K = 996 mg/L
$\text{SiO}_2$	RS1 BAM	Instituto Federal para la investigación y ensayo de materiales de Alemania	Compuesto $\text{SiO}_2 = 99.99$ (pureza)

c) *Desmoldante.* Es un reactivo químico que se utilizan en concentraciones y cantidades pequeñas como "aditivo" para mejorar los resultados de la fusión, disminuyendo la tendencia a que la mezcla quede adherida en crisoles y moldes en estado sólido y en estado líquido. El desmoldante utilizado fue una solución de yoduro de litio a una concentración aproximada a 0.25 g/g.

### 2.2 Equipo

a) *Para la fusión.* Se utilizó un equipo de fusión marca Claisse modelo FLUXER-BIS! En el proceso de fusión se emplearon crisoles y moldes hechos de una aleación 95% platino, 5% oro.

b) *Para la medición.* Se utilizó un Espectrómetro de fluorescencia de Rayos X de longitud de onda secuencial, marca PANalytical modelo Axios advanced.

### 2.3 Preparación de muestra y MRC

Se peso 1 gramo de muestra considerando el factor debido a sus pérdidas por calcinación (LOI, por sus siglas en inglés *Loss on Ignition*). Después se agregó 6 gramos de TMBL y se llevó a fusión para obtener un disco vítreo de 33 mm de diámetro. Se prepararon en total 6 muestras independientes y duplicados de los MRC.

## 2.4 Preparación de patrones sintéticos

Se realizó el diseño de la composición química de los patrones sintéticos en base a 1 g de muestra. A través de cálculos estequiométricos y preparación gravimétrica se adicionaron uno a uno los reactivos. Actualmente se considera que la preparación gravimétrica ofrece una mayor exactitud que la adición por volumen [9]. Primeramente se agregaron las disoluciones espectrométricas y al final el SiO<sub>2</sub>. Después se adicionaron 6 g de TMBL y se llevó a fusión logrando un disco vítreo también de 33 mm de diámetro.

## 3. METODOLOGÍA

### 3.1 Análisis semicuantitativo

Previamente se evaluó a la muestra a través de un análisis semi cuantitativo por FRX, para considerar la composición inicial en la preparación de los patrones sintéticos.

Los resultados iniciales permitieron además examinar los materiales de referencia certificados (MRC) disponibles de matriz similar a la muestra para su posible uso como material de control para validar los resultados obtenidos a través de la calibración. El conjunto de estos valores de concentración se muestran en la tabla 2.

**Tabla 2.** MRC utilizados en la caracterización y valores preliminares de la muestra desconocida.

Identificación / MRC	Procedencia	Concentración en fracción masa(%)			
		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O
DMR 73a Arena sílica	CENAM	0.20	1.85	0.31	0.12
SRM 1413 Arena alta alúmina	NIST	0.24	9.9	0.11	3.94
SRM 165a Arena sílica	NIST	0.012	0.059	0.011	
SRM 81a Arena sílica	NIST	0.082	0.66	0.12	
Análisis semi cuantitativo	Muestra problema	<b>0.291</b>	<b>0.789</b>	<b>0.975</b>	<b>0.090</b>

Como puede observarse a excepción del Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, si se deseara realizar la calibración usando solo los MRC, los analitos no estarían dentro del intervalo de calibración, lo cual arrojaría resultados erróneos.

### 3.2 Método de bracketing

Se prepararon los patrones sintéticos por pares y los seis que se prepararon detallan sus

concentraciones en la tabla 3. Los patrones 1 y 2, fueron los primeros utilizados para evaluar la muestra, posteriormente se usaron los patrones 3 y 4, y finalmente los patrones 5 y 6. Para la determinación final de la arena sílica se optó por utilizar solamente los patrones 3, 4, 5 y 6.

En este método, debido al acercamiento de los patrones a la muestra no fue posible incluir dentro del intervalo de calibración un material de control que permitiera evaluar la curva de calibración.

**Tabla 3.** Composición química de los patrones sintéticos usados para la cuantificación por bracketing.

Identificación	Concentración en fracción masa(%)			
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O
PATRÓN 1	0.2425	0.4998	0.8134	0.0111
PATRÓN 2	0.3862	0.8275	1.0096	0.1297
PATRÓN 3	0.3037	0.5195	0.9069	0.0405
PATRÓN 4	0.3655	0.5511	0.8530	0.0309
PATRÓN 5	0.3540	0.5310	0.8525	0.0308
PATRÓN 6	0.3598	0.5394	0.8652	0.0382

### 3.3 Curva de calibración

En total se prepararon 16 patrones sintéticos incluyendo algunos utilizados en el corchete. Sus concentraciones se presentan en la tabla 4. Se incluyeron además los MRC pertinentes en cada caso, mostrados en la tabla 2.

**Tabla 4.** Composición química de los patrones sintéticos usados para la cuantificación por curva de calibración.

	Concentración en fracción masa (%)			
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O
Patrón 1	0.2425	0.3536	1.1327	0.0111
Patrón 2	0.3037	0.4022	0.9069	0.0309
Patrón 3	0.3540	0.4998	0.8134	0.0507
Patrón 4	0.3566	0.5559	0.4151	0.0720
Patrón 5	0.3862	0.6534	0.2417	0.0928
Patrón 6	0.3933	0.6996	0.1817	0.1326
Patrón 7	0.1324	0.2005	1.3106	0.1498
Patrón 8	0.1503	0.4524	1.0096	0.1297
Patrón 9	0.2142	0.6014	0.7461	0.1106
Patrón 10	0.4877	0.7834	0.6520	0.0527
Patrón 11	0.4514	0.8275	0.4989	0.0405
Patrón 12	0.5786	0.9025	0.2545	0.0187

**3.4 Correcciones por efectos inter elementales**

Debido a la dilución que sufren las muestras y a la igualación de matrices, en los dos métodos estudiados en este trabajo, no se realizaron correcciones por efectos de matriz.

**3.5 Incertidumbre**

La incertidumbre fue evaluada de acuerdo a la Guía para la Expresión de Incertidumbres [10,11], considerando el modelo matemático mostrado en la ecuación 1:

$$C = \frac{y-b}{m} + \delta + \gamma \tag{1}$$

Donde;

- C = Concentración de cantidad de sustancia.
- $\frac{y-b}{m}$  = Término relacionado con la calibración analítica, que involucra a los patrones de calibración, la repetibilidad instrumental y el ajuste por mínimos cuadrados.
- $\delta$  = Representa la reproducibilidad de la medición; muestras y variaciones instrumentales.
- $\gamma$  = Representa la homogeneidad de la muestra analizada.

El valor de incertidumbre estándar combinada  $u_c$ , se obtiene de la raíz cuadrada de la suma de cada uno de los componentes al cuadrado. Finalmente el valor de incertidumbre expandida  $U$ , fue estimado como  $U = ku_c$ , en donde  $k$  es el factor de cobertura igual a 2, y define un nivel de confianza de aproximadamente el 95 %.

Adicionalmente se estimó la incertidumbre relativa ( $U_{rel}$ ), la cual expresa la dispersión de los datos en comparación con el valor de concentración estimado. Esto se hace a través de la ecuación 2.

$$U_{rel} = \frac{U}{C} * 100 \tag{2}$$

Donde;

- $U_{rel}$  = Incertidumbre relativa expresada como porcentaje en fracción masa.
- $U$  = Incertidumbre estimada en fracción masa.
- $C$  = Concentración del compuesto en fracción masa.

**3.6 Comparación de los resultados de ambos métodos**

Se evaluó el promedio y la incertidumbre de cada método en cada analito. Posteriormente se identificaron a través de las curvas de calibración, los parámetros de regresión y su valor de correlación  $R^2$ . Ya que las curvas también se veían muy semejantes, se realizó análisis de residuales.

**3.7 Análisis estadístico**

Para comprobar si los dos métodos arrojan resultados similares, se adopta la hipótesis nula que dice que la cuantificación por curva de calibración o por bracketing no influye en los resultados obtenidos;  $H_0: \mu_1 = \mu_2$ . Para probar la hipótesis se recurre al estadístico de “t” de Student para la diferencia de dos medias experimentales, suponiendo una distribución normal y considerando un nivel de confianza del 95%.

Para saber que tipo de prueba “t” aplicar primeramente se realizó una prueba F-Snedecor de análisis de varianza (ANOVA) para verificar la igualdad de varianzas entre los dos métodos. La hipótesis nula al 95% de confianza establece que  $H_0: F_{calculada} < F_{crítica}$ .

Para el análisis de medias con varianzas iguales se utilizan las ecuaciones 3 y 4 [12].

$$t = \frac{(\bar{x}_1 - \bar{x}_2)}{s \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}} \quad (3)$$

Donde;

$\bar{x}_1$  y  $\bar{x}_2$  = medias de cada método de cuantificación.

$n_1$  y  $n_2$  = número de mediciones de cada método.

s se calcula a partir de la ecuación 4:

$$s^2 = \frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}{(n_1 + n_2 - 2)} \quad (4)$$

Y se considera que "t" tiene  $n_1 + n_2 - 2$  grados de libertad.

Considerando que si existe diferencia en las varianzas de cada método, se utilizan las ecuaciones 5 y 6 para la prueba "t" [12].

$$t = \frac{(\bar{x}_1 - \bar{x}_2)}{\sqrt{\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}}} \quad (5)$$

Con grados de libertad de Satterthwaite, para conocer el valor crítico de "t" de tablas.

$$gl = \frac{\left(\frac{s_1^2}{n_1} - \frac{s_2^2}{n_2}\right)^2}{\left(\frac{s_1^4}{n_1^2(n_1 - 1)} + \frac{s_2^4}{n_2^2(n_2 - 1)}\right)} \quad (6)$$

## 4. RESULTADOS

### 4.1 Comparación de los resultados de ambos métodos

#### 4.1.1 Método de bracketing

Los resultados finales obtenidos por el método de bracketing se muestran en la tabla 5, expresados en fracción masa. Los valores están acompañados de su incertidumbre expandida con  $K = 2$ , y mostrando cual es la incertidumbre relativa de cada valor.

**Tabla 5.** Concentraciones obtenidas por el método de bracketing.

	Compuesto	Fracción masa	Incertidumbre expandida U	U <sub>rel</sub>
	(% w/w)			
BRACKETING	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.356	0.006	1.7
	TiO <sub>2</sub>	0.866	0.012	1.4
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.534	0.004	0.8
	K <sub>2</sub> O	0.032	0.004	12.5

#### 4.1.2 Método de curva de calibración

La tabla 6 contiene los resultados para cada compuesto obtenidos por el método de curva de calibración.

**Tabla 6.** Concentraciones obtenidas por el método de curva de calibración.

	Compuesto	Fracción masa	Incertidumbre expandida U	U <sub>rel</sub>
	(% w/w)			
CURVA	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.356	0.007	2.0
	TiO <sub>2</sub>	0.864	0.013	1.5
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.538	0.004	0.7
	K <sub>2</sub> O	0.032	0.004	12.5

Debido al intervalo amplio de la curva se pudo incluir materiales de control, cuyos resultados se muestran en la tabla 7. Como puede observarse todos los resultados están dentro del valor certificado.

**Tabla 7.** Resultados de los materiales de control utilizados en el análisis por el método de curva de calibración.

Compuesto	MRC utilizado	Valor certificado	U*	Valor obtenido
Fracción masa (%w/w)				
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SRM 1413	0.24	0.01	0.24
TiO <sub>2</sub>	SRM 81a	0.11	0.02	0.13
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SRM 81a	0.66	0.011	0.65
K <sub>2</sub> O	DMR 73a	0.012	0.004	0.011

En ambos métodos, los resultados de la arena sílica ya se encuentran afectados por las pérdidas por calcinación (LOI), las cuales se determinaron con un valor de 0.0042 g.

A simple vista, los resultados de la tabla 5 y la tabla 6, se miran idénticos incluso en sus incertidumbres. En la figura 2 se muestra el desglose de los resultados para  $Fe_2O_3$  y puede observarse una comparación entre la curva de calibración con un gran numero de patrones y el segmento de calibración (bracketing), con sólo cuatro patrones.

Los rombos en color azul son los patrones sintéticos con los que se realizó la calibración. Los cuadros rojos representan los valores individuales obtenidos por el método de curva de calibración y los triángulos verdes son los valores obtenidos por el método de bracketing. En el recuadro pequeño que se encuentra en la parte inferior derecha está un aumento del segmento de curva usado para el bracketing.

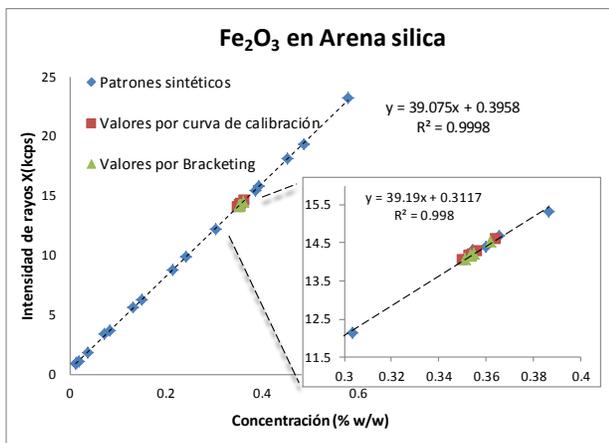


Figura 2. Comparación gráfica de los dos métodos de calibración para  $Fe_2O_3$ .

De la misma forma se presentan los resultados para el  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$  y  $K_2O$  en las figuras 3, 4 y 5 respectivamente.

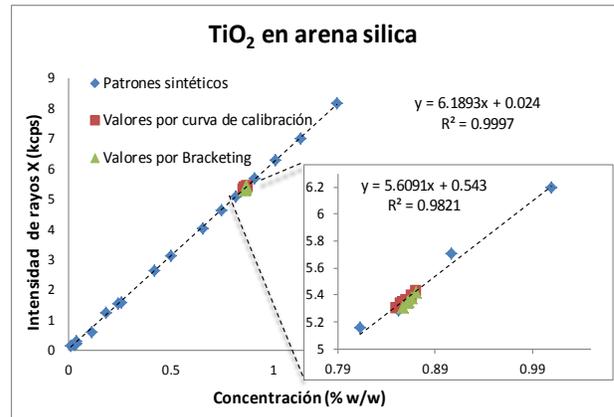


Figura 3. Comparación gráfica de los dos métodos de calibración para  $TiO_2$ .

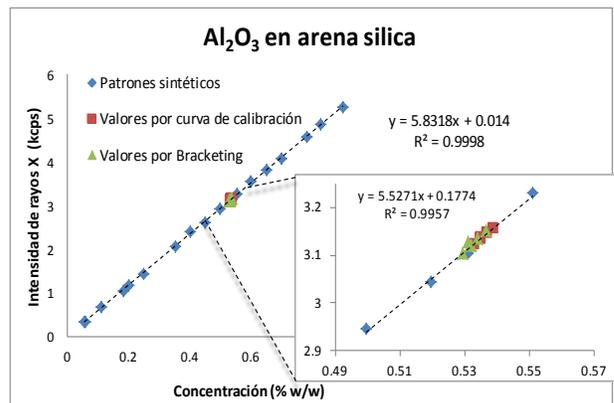


Figura 4. Comparación gráfica de los dos métodos de calibración para  $Al_2O_3$ .

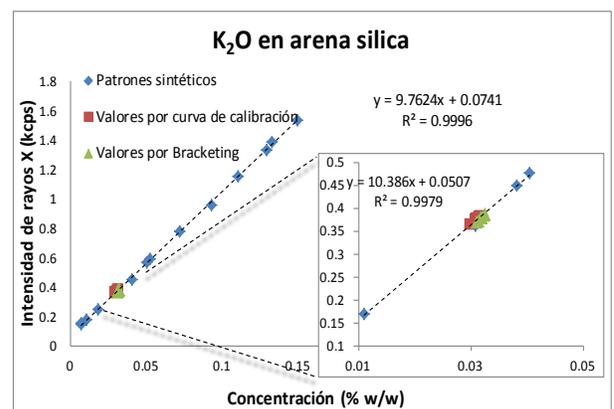


Figura 5. Comparación gráfica de los dos métodos de calibración para  $K_2O$ .

Al no observarse una diferencia significativa en las regresiones, se evaluaron los residuales tratando de determinar las diferencias entre los valores

pronosticados (de la regresión) versus los valores obtenidos.

En la figura 6 y 7 se puede observar que los valores obtenidos por bracketing presentan un “error” menor que por curva de calibración para Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TiO<sub>2</sub>.

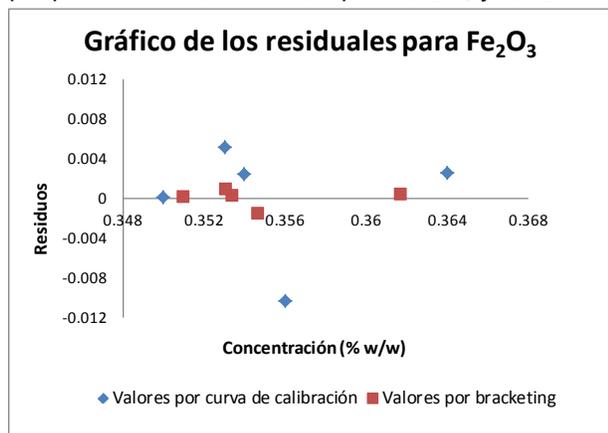


Figura 6. Comparación de residuales para Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

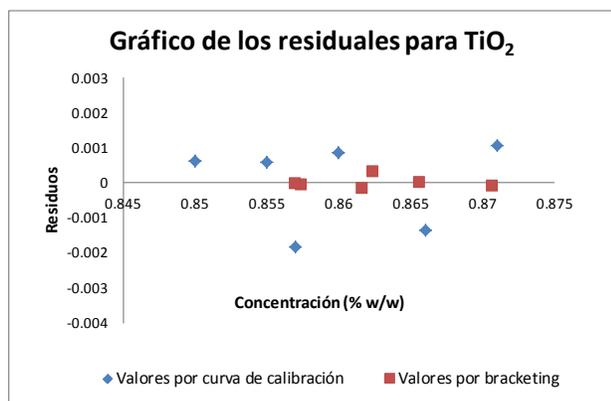


Figura 7. Comparación de residuales para TiO<sub>2</sub>.

En el caso del Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la figura 8, se observa un comportamiento contrario, ya que por bracketing es donde se aprecia mayor “error”.

De la comparación de residuales para K<sub>2</sub>O, sin embargo, se observa que no hay diferencia entre uno u otro. Ver la figura 9

No es posible predecir si estos comportamientos son aleatorios o están referenciados al método en sí.

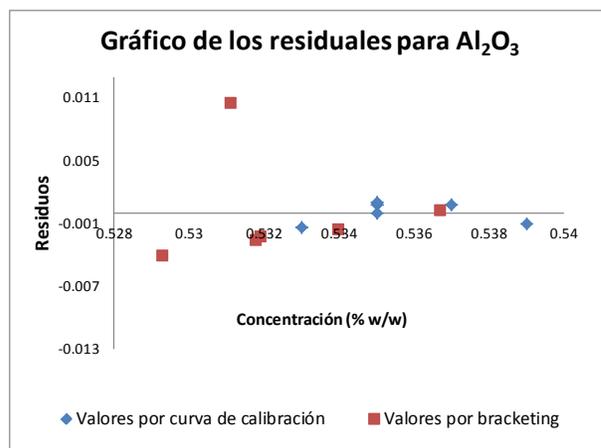


Figura 8. Comparación de residuales para Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

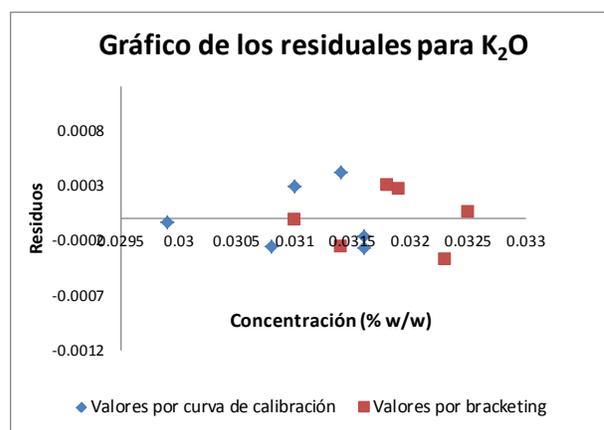


Figura 9. Comparación de residuales para K<sub>2</sub>O.

En todas las gráficas se puede apreciar que los parámetros de cada regresión y los valores de correlación (R<sup>2</sup>), son muy similares, por lo que se realiza la comparación de dos medias experimentales a través de la prueba “t”.

## 4.2 Análisis estadístico

### 4.2.1 Análisis de varianza

Los resultados del análisis de varianza se encuentran en la tabla 8. Los resultados arrojaron que para el Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y el TiO<sub>2</sub>, las varianzas de los resultados obtenidos entre los dos métodos se consideran iguales. Por lo que los analitos se tratarán con diferentes pruebas “t”, para comprobar la similitud entre medias.

4.2.2 Prueba “t” de Student.

Considerando un valor de confianza del 95% (P = 0.05), el valor “t” de tablas para 8 grados de libertad es de 2.31, para Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y para 10 grados de libertad es de 2.23 para el TiO<sub>2</sub>. Para el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y K<sub>2</sub>O que manejan varianza diferentes el valor obtenido con grados de libertad calculados por Satttherthwaite de 10 es de 2.23. Los resultados del estadístico “t” se muestran en la tabla 9.

**Tabla 8. Resultados del ANOVA en la comprobación de varianzas.**

Analito	Valor F crítico	Valor F calculado	Ho
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.32	0.04	Varianzas iguales
TiO <sub>2</sub>		0.47	Varianzas iguales
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.96	5.72	Varianzas diferentes
K <sub>2</sub> O		5.72	Varianzas diferentes

**Tabla 9. Resultados del estadístico “t” para la comparación de medias.**

$t_{Fe2O3} = 0.20914 < t_8$	Se acepta la hipótesis los dos métodos son iguales en resultados.
$t_{TiO2} = 0.68768 < t_{10}$	Se acepta la hipótesis los dos métodos son iguales en resultados.
$t_{Al2O3} = 2.39211 > t_{10}$	Se rechaza la hipótesis, los métodos no son iguales en resultados, en este caso se observa mayor dispersión en el método de bracketing.
$t_{K2O} = 2.26367 > t_{10}$	Se rechaza la hipótesis, los métodos no son iguales en resultados, en este caso se observa mayor dispersión en el método de curva de calibración.

5. DISCUSIÓN

Ambos métodos muestran resultados similares sin que se pueda en forma contundente, favorecer a uno u otro método. Se considera que esto es debido a que en ambos casos, la caracterización se apoya en la metodología de reconstitución. Es decir, los dos métodos proporcionaran resultados exactos por la preparación sintética de los patrones, cuya composición es muy parecida a la de la muestra desconocida.

En el método de bracketing, puede considerarse que existe una mayor seguridad de que el intervalo

de cuantificación es lineal debido a la cercanía de los patrones a la muestra. Aunque este intervalo tan corto, muchas veces no permite el uso de un material de control (MRC) que lo valide.

En la preparación de curvas de calibración con patrones sintéticos, la preparación requiere de mayor tiempo, pero permite la introducción de MRC en la curva que puedan servir para reforzar ésta, o para usarse como control para validarla. De los valores obtenidos de los MRC usados como control se puede observar que reproducen su valor certificado y en este caso, esto ha permitido validar los resultados de los dos métodos.

Una ventaja adicional al usar curva de calibración es que los patrones sintéticos ya preparados podrían permitir la evaluación de otras arenas sílicas, sin tener que realizar una nueva preparación de patrones sintéticos, o de muy pocos en caso de ser necesario.

Los resultados obtenidos para todos los analitos en este tipo de material no muestran diferencia, si se considera que todas las concentraciones están clasificadas en el nivel de “menores”, resultaría interesante realizar la misma prueba con un material diferente y con diferentes concentraciones para evaluar si estos cambios pueden arrojar igualmente resultados similares.

5. CONCLUSIONES

Dado que la preparación de patrones sintéticos es laboriosa y requiere de cuidados estrictos, los resultados obtenidos permiten al analista decidir si prefiere la preparación de tan sólo unos cuantos patrones sintéticos usando bracketing, para realizar su trabajo en forma rápida o la preparación de una curva de calibración más elaborada que pueda serle útil posteriormente en la caracterización de un mayor número de muestras nuevas.

Con este análisis se confirma la bondad del uso de patrones sintéticos, en la se realiza la reconstitución de la matriz de la muestra problema para elaborar patrones de calibración, ya sea en un método de bracketing, con pocos patrones, o en un método que extienda el intervalo de calibración y permita el uso de un material de control. El verdadero reto radica en la preparación cuidadosa de estos patrones y el uso de sustancias de concentración conocida y confiable, ya que este es el secreto para alcanzar una alta exactitud.

## AGRADECIMIENTOS

Al Dr. John Sieber del NIST por ser generoso con sus conocimientos y a Estela Ramírez por traerlos al CENAM.

## REFERENCIAS

- [1] G. Staats, S. Noak, "Qualitätssicherung in der Analytik Die Rekonstitution - Eine Methode zur Optimierung der Richtigkeit von Analyse". 1996. First edition.
- [2] M. Ostermann, "High precision X-Ray fluorescence Analysis (XRF) by reconstitution technique" Chapter 1: Inorganic Analysis.
- [3] J. Sieber. "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.
- [4] E. Ramírez Maldonado, A. Salas Téllez "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>.
- [5] J. Blanchette, F. Claisse. "Fused beads from metal drillings and chips example of application to tin-lead alloys". JCPDS-International Centre for Diffraction Data 2001, Advances in X-ray Analysis, vol. 44, pag. 404-408, 2001.
- [6] G. Staats. "Generation of accuracy in analytical chemistry by Reconstitution of the sample (GARS)". Fresenius Z Anal. Chem., vol. 315, pag. 1-5, 1983.
- [7] International Standard ISO 11095 "Linear calibration using reference materials", 1996. First Edition
- [8] F. Claisse, 1994. Claisse Fluxer-Bis! Instruction manual. Corporation Scientifique Claisse Inc.
- [9] W.R. Kelly, B.S. Mac Donald, W.F. Gurthrie. "Gravimetric approach to the standard addition method in instrumental analysis". Analytical Chemistry, vol. 80, No. 16, pag, 6154-6158, 2008.
- [10] JCGM 100:2008. GUM 1995 with minor corrections."Evaluation of measurement data – Guide to the expression of uncertainty in measurement", first edition 2008 o NMX-CH-140-IMNC-2002"Guía para la expresión de la incertidumbre de las mediciones".
- [11] Quantifying uncertainty in analytical measurement. LGC. London. EURACHEM, 1995.
- [12] J.N. Miller, J.C. Miller, "Estadística y quimiometría para Química Analítica" Cuarta edición. Ed. Prentice Hall pag. 46. 200.

# SIMULACION DE MONTECARLO DEL FACTOR DE CORRECCION POR ATENUACION Y DISPERSION EN LA PARED $k_{wall}$ PARA PATRONES PRIMARIOS DE KERMA EN AIRE

José T. Álvarez R<sup>1</sup>., Daniel de La Cruz H<sup>2</sup>., y Víctor M. Tovar M<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Laboratorio Secundario de Calibración Dosimétrica, Departamento de Metrología de Radiaciones Ionizantes, ININ;

Carretera Federal México Toluca S/N, La Marquesa, Ocoyoacac, México CP 52750

<sup>2</sup>Estudiante de Maestría de la Escuela Superior de Física y Matemáticas, IPN.

Edificio 9 U.P. Adolfo López Mateos, Col. San Pedro Zacatenco, México DF. C.P. 07730  
+55 53297255, trinidad.alvarez@inin.gob.mx

**Resumen:** Se describe la técnica de Montecarlo (MC) mediante el código Penélope y programa PENMAIN, con modificaciones en el etiquetado y regeneración de fotones – en relación al parámetro  $ilb(5)$  – para el cálculo del los factores de corrección por atenuación y dispersión en la pared de la cámara de ionización  $k_{wall} = k_{at} * k_{sc}$  – de un patrón primario de kerma en aire- BEV modelo CC01. En particular se usaron dos técnicas, una de conteo directo de las energía depositadas por los electrones corregidas por atenuación y otra que emplea la regeneración de fotones en la pared de grafito; los valores obtenidos son  $K_{wall} = 1.0208 \pm 0,0004(1\sigma)$  y  $K_{wall} = 1.0211 \pm 0,0011(1\sigma)$ , respectivamente.

## 1. INTRODUCCIÓN

El kerma en aire  $K_a$ , es una de las magnitudes fundamentales de la dosimetría de las radiaciones ionizantes [1]; que se usa tanto en radioterapia, para el tratamiento del cáncer [2], como en protección radiológica, para obtener las magnitudes operativas con las que se efectúan las mediciones para estimar las dosis efectivas o las dosis equivalentes efectivas, recomendadas por los sistemas nacionales e internacionales de limitación de dosis [3-5].

Aunque la unidad del  $K_a$  puede reproducirse utilizando patrones secundarios, su realización con patrones primarios implica un nivel de asimilación y desarrollo tecnológico alto, lo que es aconsejable que sea logrado en México, dado el creciente uso de las radiaciones tanto en la medicina como en la industria.

Esencialmente, en el caso de los patrones primarios basados en la ionización del aire en un condensador de paredes de grafito, las teorías de la cavidad empleadas en el diseño y la operación de los patrones primarios, no garantizan la obtención de las precisiones y exactitudes deseadas en las aplicaciones de radioterapia,  $U \leq 5\%$ , ( $k=2$ ) [6]. Por lo tanto, se requiere del cálculo de factores de corrección por la técnica de Montecarlo, calculo que va mas allá de ser simples operadores de *software*, entendidos como “cajas negras”, debido a la necesidad de implementar técnicas como la de

regeneración de fotones; técnica que por mencionar un ejemplo, ningún país de América Latina ha implementado en esta área de la metrología, [7].

Más aun, el cálculo de factores de corrección para varios tipos de patrones primarios con formas geométricas diferentes, permite adquirir experiencia sobre el rol de los fenómenos físicos que intervienen en la realización de esta magnitud, con el consecuente aumento de las precisiones y exactitudes en la operación del patrón.

## 2. TEORIA DE LA CAVIDAD

### 2.1 Teoría de Spencer Attix

Desde hace más de 60 años, la rapidez de kerma en aire se determina con patrones primarios, mediante la siguiente expresión, [8]:

$$\dot{K}_a = \frac{\bar{W}}{e} \cdot \frac{I}{\rho_0 V} \cdot (1 - \bar{g}_{aire})^{-1} \cdot \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{a,c} \cdot S_{c,a} \cdot \prod_i^n k_i, \quad (1)$$

donde  $\bar{W}/e$  es el cociente de la energía media necesaria para producir un par de iones y la carga elemental  $e$ ;  $I$  es la corriente de ionización por unidad de masa, colectada en el capacitor;  $V$  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,  $T_0 = 273.15$  K ( $0^\circ$  C) y humedad relativa  $h_0 = 65\%$ ;  $\bar{g}_{aire}$  es la fracción de

energía perdida como radiación de frenado;  $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{a,c}$  es el cociente del promedio de los coeficientes de absorción másicos del aire y el grafito;  $S_{c,a}$  es el cociente del promedio de los poderes de frenado del grafito y el aire; y  $\prod_i^n k_i$  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, [8].

**2.2 Factor de corrección por atenuación y dispersión en la pared de la cámara  $k_{wall}$**

La determinación de este factor ha sido un tema de investigación desde 1980 hasta la fecha, que ha permitido el perfeccionamiento de la técnica de MC [9,10].

Inicialmente, este factor se determinaba experimentalmente mediante el uso de capuchas adicionales a la pared de la cámara, para obtener  $I(x)$  vs  $x$ , para después extrapolar el valor de la corriente a un espesor  $x=0$  de la pared de la cámara, las principales componentes de este factor son, [11-13]:

$$k_{wall} = k_{at} * k_{sc} * k_{CEP} , \tag{2}$$

donde  $k_{at}$  es el factor de corrección de los fotones primarios en las paredes de la cámara de ionización;  $k_{sc}$  es el factor de corrección por la dispersión de fotones en la pared de la cámara;  $k_{CEP}$  es el factor de corrección que considera que los electrones que ionizan el aire de la cavidad son liberados por fotones que atraviesan una fracción de la pared, esto resulta en una reducción de la atenuación de la pared que depende de la posición del centro medio de producción de los electrones, [11, 12]; sin embargo, investigaciones del NRC-Canadá demostraron que el uso de esta técnica en las cámaras BEV CC01 subestima el valor de  $k_{wall}$  [9], siendo únicamente posible obtener valores exactos y precisos de, y por lo tanto del  $\dot{K}_a$ , aplicando la técnica de MC. Técnica en la que sólo se consideran dos componentes para este factor:

$$k_{wall} = k_{at} * k_{sc} . \tag{3}$$

En efecto, para determinar las componentes de  $k_{wall}$  existen dos técnicas de MC: la técnica de

conteo directo de Witzani [14, 15], y la técnica de regeneración de fotones, [16, 17].

**2.2.1 Técnica de Witzani**

Esta técnica fue propuesta inicialmente por Rogers del NRC-Canadá [9], y después implementada para los patrones BEV por Witzani, [14,15],

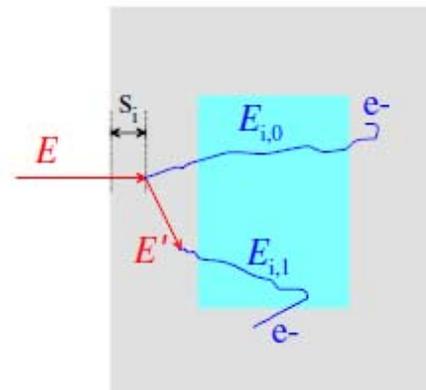
$$k_{at} = \frac{\sum_i E_{i,0} x e^{\mu_i s_i}}{\sum_i E_{i,0}} , \tag{4a}$$

$$k_{sc} = \frac{\sum_i E_{i,0}}{\sum_i (E_{i,0} + E_{i,1})} . \tag{4b}$$

En el numerador de las Ecs. (4a) y (4b),  $E_{i,0}$ , es la energía depositada en la cavidad de aire, por electrones generados en la pared de la cámara, en la  $i$ -ésima interacción de un fotón primario ponderada por  $e^{\mu_i s_i}$ , donde  $\mu_i$  es el coeficiente de atenuación lineal del material de la pared y  $s_i$  la longitud de la trayectoria en la pared hasta el punto de interacción  $i$ .

La suma de estos componentes ponderada es la energía total primaria que sería depositada en la cavidad en ausencia de atenuación, note el factor  $k_{CEP}$  no es necesario considerarlo.

En el denominador de la Ec. (4b),  $E_{i,1}$ , es la energía depositada en la cavidad por los electrones, generados por los fotones dispersados en la  $i$ -ésima interacción del fotón primario en la pared de la cámara, esta energía es agregada a la energía  $E_{i,0}$  para obtener la energía total depositada en la cavidad.



**Fig. 1.** Atenuación de los fotones primarios E en la pared de la cámara, la trayectoria recorrida  $S_i$ , el fotón disperso

$E'$  y las correspondientes energías depositadas:  $E_{i,0}$  y  $E_{i,1}$  [17].

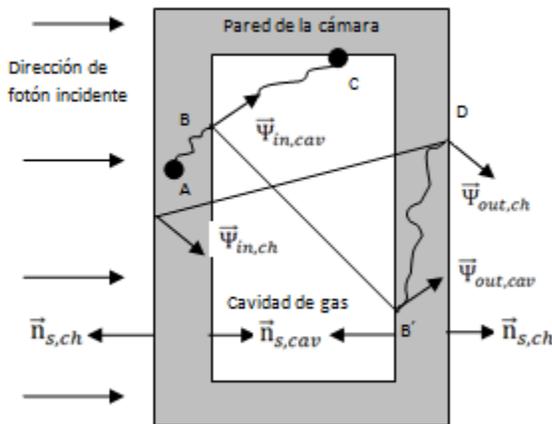
Concretamente, la aplicación de la técnica de MC para obtener las  $E_{i,0}$  y  $E_{i,1}$  requiere, por un lado, el uso de la técnica de reducción de varianzas mediante la generación de un espacio fase, que es necesario validar antes de usarlo.

El proceso de validación consiste en obtener experimentalmente con este espacio fase los perfiles trasversales de la dosis absorbida en aire  $D_{aire}$  en el plano de referencia 1 m para los diferentes tamaños de campo del irradiador y el factor de kerma de salida  $k_{out}$ , y estimar las curvas de porcentaje de dosis en profundidad PDD y compararlas con las PDD obtenidas experimentalmente.

Una vez validado el espacio fase, el siguiente problema a resolver es emplear alguna técnica de seguimiento y etiquetado de los fotones para distinguir y contabilizar  $E_{i,0}$  y  $E_{i,1}$ .

### 2.2.2 Técnica de Regeneración de fotones

Esta técnica es más sofisticada y tiene dos versiones, una donde se regeneran los fotones primarios que interaccionan en la pared y otra propuesta por el grupo Coreano del KRISS donde se regeneran los electrones secundarios en dicha pared, técnicamente ambas son equivalentes [18].



**Fig. 2.** Técnica de regeneración mostrada para el caso de electrones, observe las líneas punteadas que muestran como por cada electrón que sale o entra a la pared se regenera otro con la misma energía y trayectoria, [18].

Las ecuaciones para el cálculo de los factores de atenuación y dispersión son, [19]:

$$k_{at} = \frac{D_{inc} + D_{reg}}{D_{inc}} = \frac{\sum E_{inc} + \sum E_{reg}}{\sum E_{inc}}, \quad (5a)$$

$$k_{sc} = \frac{D_{inc}}{D_{inc} + D_{sc}} = \frac{\sum E_{inc}}{\sum E_{inc} + \sum E_{sc}}. \quad (5b)$$

En particular, en este trabajo se ha empleado el programa de simulación de MC denominado Penélope [20], para calcular las sumatorias de las Ecs. (4) y (5).

### 2.3 Técnica de regeneración y seguimiento de fotones y electrones

Usualmente este tipo de códigos de simulación son cerrados y operan como "cajas negras" y típicamente su programa fuente en Fortran contiene más de 10 000 líneas. Sin embargo, una de las ventajas de este código es que se pueden programar las modificaciones necesarias, como el etiquetado y la regeneración de los fotones primarios, en el programa genérico PENMAIN del código Penélope.

Concretamente, la forma de etiquetar los fotones y electrones es mediante el uso de la variable `ilb(5)`, que aparece como información común en la línea: `COMMON/TRACK/E,X,Y,Z,U,V,W,WGHT,KPAR,IB ODY,MAT,ILB(5)`

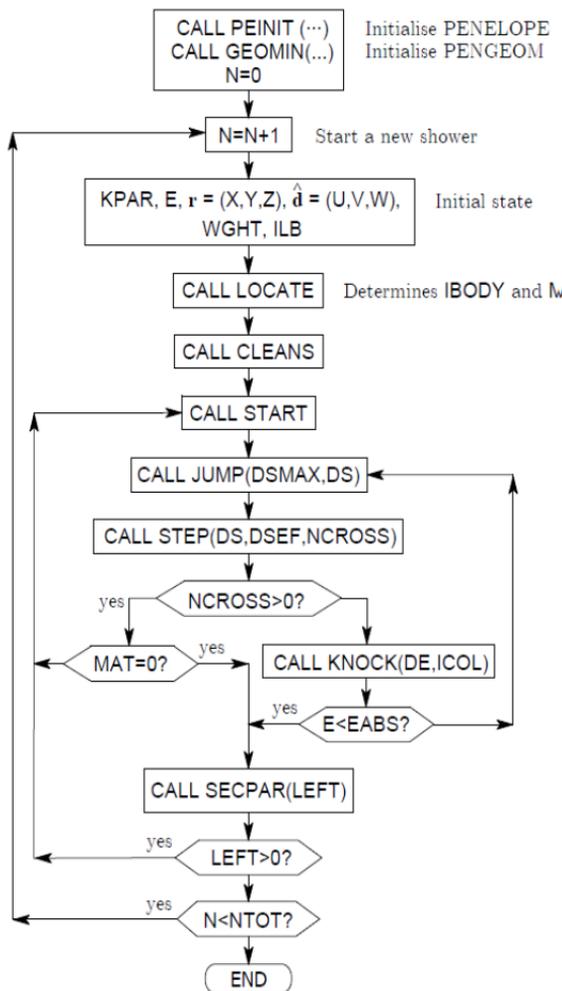
La característica principal de esta variable es que se hereda, es decir, definida para los fotones primarios, dispersos o regenerados el valor de `ilb(5)` se heredará a todos los electrones secundarios y terciarios generados por cada uno de estos fotones, con lo cual es fácil realizar las sumatorias correspondientes. Por ejemplo, para etiquetar los fotones dispersos con `ilb(5)=2`, donde `kpar=2`, significa clase de partículas, en este caso 2 para fotones, en nuestro caso la pared corresponde al cuerpo 4, e `ilb(5)=0` significa que pueden ser fotones primarios o descendientes, se tiene algo como:

```
*****label scatter photons *****
if(((ibody.eq.4).and.(kpar.eq.2).and.(ilb(5).eq.0)) then
  ilb(5)=2
endif
*****
```

Respecto a la técnica de regeneración, esta se implementa con la subrutina STORES, y básicamente se invoca como:

```

***** stores new regenerate particle *****
If((ibody.eq.4).and.(kpar.eq.2).and.(ilb(5).eq.0)) then
  ilb(5)=3
  call STORES(E,X,Y,Z,U,V,W,WGHT,2,ilb)
  ilb(5)=0
endif
*****
    
```



**Fig. 3.** Diagrama de Flujo de programa PENMAIN, donde se muestran sus principales instrucciones y subrutinas, [20].

Note que el fotón primario llega con  $ilb(5)=0$ , antes de regenerarlo se etiqueta con  $ilb(5)=3$ , se regenera y guarda con los mismos parámetros del fotón primario excepto el valor de  $ilb(5)$ ; y después se le coloca el valor inicial  $ilb(5)=0$  al fotón primario, para que continúe su simulación.

Las preguntas fundamentales a resolver son: ¿en qué parte del programa PENMAIN se deben realizar estas modificaciones y por qué?

Las respuestas se obtienen del estudio del diagrama de flujo del programa PENMAIN. Concretamente el etiquetado de los fotones dispersos se tiene que realizar después de que ha ocurrido la interacción, es decir después de la subrutina KNOCK. En el caso de la regeneración, esta debe realizarse después que el fotón primario está en el cuerpo de interés, después de la instrucción NCROSS y antes de que interaccione, es decir antes de KNOCK.

Adicionalmente, hay que recordar que las energías de interés son las depositadas por los electrones en la cavidad de aire, y hay que evitar el doble conteo de los electrones delta, la forma de hacer esto solo depende de la creatividad del programador.

### 3. RESULTADOS

Los resultados de validación del espacio fase para una fuente de  $^{60}\text{Co}$  contenida en un irradiador Picker C9, mediante el cálculo de los perfiles transversales y PDD y su comparación con los medidos experimentalmente se puede consultar en [21].

Por lo tanto mostraremos los valores obtenidos con las técnicas descritas para el  $k_{wall}$  de la cámara BEV modelo CC01 para  $^{60}\text{Co}$ .

#### 3.1. Cálculo de $k_{wall}$ con la técnica de Witzani

Para el caso de la cámara BEV modelo CC01 con una  $\rho=1.8 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  para grafito, una fuente de  $^{60}\text{Co}$  con 1.95 cm de altura y 2 cm de diámetro y una densidad nominal de  $5.7 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , con un ángulo de emisión de  $\alpha = 20^\circ$ , se tiene:  $k_{at} = 1.0599 \pm 0.0004 (1\sigma)$ ;  $k_{sc} = 0.9631 \pm 0.0002 (1\sigma)$ ; y  $k_{wall} = 1.0208 \pm 0.0004 (1\sigma)$ .

Las energías de corte de electrones y positrones para la cavidad y pared son de 25 keV, 1 keV para los fotones, CC1=CC2=0.2,  $W_{cc} = 1.0\text{E}+04 \text{ eV}$ ,  $W_{cr} = 1.0\text{E}+04 \text{ eV}$  para el grafito y  $W_{cc} = 1.0\text{E}+03 \text{ eV}$ ,  $W_{cr} = 1.0\text{E}+03 \text{ eV}$  para el aire de la cavidad.

#### 3.2. Cálculo de $k_{wall}$ con la técnica de regeneración

Se emplearon los mismos parámetros que los usados en 3.1 con la técnica de Witzani, obteniendo:  $k_{at} = 1.054 \ 1 \pm 0.000 \ 9 \ (1\sigma)$ ;  $k_{sc} = 0.968 \ 7 \pm 0.000 \ 6 \ (1\sigma)$ ; y  $k_{wall} = 1.021 \ 1 \pm 0.001 \ 1 \ (1\sigma)$ .

En ambos conjuntos de simulaciones se emplearon tres espacios fases con  $10^6$  fotones primarios cada uno, generados a su vez con  $10^9$ , donde no se consideró el transporte de electrones.

#### 4. DISCUSIÓN

Se aplica la técnica del error normalizado [23], para los diferentes factores de corrección obteniendo los siguientes valores de la Tabla 1

**Tabla 1.** Error normalizado para la comparación de los factores de corrección obtenidos con la técnica de Witzani y regeneración.

Técnica	Witzani		Regeneración		En k=3
	valor	$u_c$	valor	$u_c$	
$k_{at}$	1.0599	0.0004	1.0541	0.0009	1.96
$k_{sc}$	0.9631	0.0002	0.9687	0.0006	2.95
$k_{wall}$	1.0208	0.0004	1.0211	0.0011	0.09

En esta primera aproximación el valor calculado para  $k_{wall}$  con ambas técnicas es consistente con los reportados por la literatura [16], dentro del orden de la incertidumbre:  $k_{wall} = 1.021 \ 47 \pm 0.000 \ 09 \ (1\sigma)$  por el BIPM y  $k_{wall} = 1.021 \ 90 \pm 0.000 \ 05 \ (1\sigma)$  por el NRC.

En efecto, por un lado el valor de error normalizado es menor que uno y por el otro aunque las incertidumbres de los valores reportados son un orden menor que las obtenidas en nuestras simulaciones ambos conjuntos de valores arrojan una corrección del 21 en 1 000, es decir de 2.1 % sobre el valor del kerma sino se considera esta corrección.

Sin embargo, los valores para  $k_{at}$  y  $k_{sc}$  no son consistentes de acuerdo con el valor del error normalizado, pero cuando se multiplican ambos factores conducen a una cancelación de los efectos físicos que conducen a un mismo valor de  $k_{wall}$ .

Por lo que es necesario mejorar la exactitud y precisión de nuestros resultados, considerando la

verificación de la densidad y dimensiones de la fuente, ya que la relación de la fluencia espectral de fotones dispersos respecto a la fluencia espectral total arroja un valor del orden del 3.7 %, (4 % para el caso de la fluencia).

La literatura, reporta para fuentes de las dimensiones simuladas razones del orden del 20 % y 30%, para la fluencia espectral y la fluencia respectivamente, [19, 22].

Cálculos preliminares realizados para  $^{60}\text{Co}$  con  $\rho=8.8 \ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  y emisiones isotrópicas ( $\alpha=180^\circ$ ), nos permiten obtener las razones de dispersión del 17 % y 30 %, respectivamente. Lo que implica la generación de nuevos espacios fases, su verificación, y nuevo cálculo de  $k_{wall}$ .

#### 5. CONCLUSIONES

Se logra asimilar e implementar la técnica de MC con modificaciones para etiquetado y regeneración de fotones, para el cálculo del factor de corrección  $k_{wall}$  con una exactitud y precisión entre 4 y 11 partes en 10 000.

El próximo objetivo es lograr la consistencia de los valores  $k_{at}$  y  $k_{sc}$  mejorando la exactitud en la geometría del la fuente e irradiador Picker C9, y estadística de la simulación, para lograr exactitudes y precisiones en el cálculo de estos factores de una parte en 10 000.

#### AGRADECIMIENTOS

Agradecemos los comentarios y sugerencias del Dr. David T. Burns de la sección de radiaciones ionizantes del BIPM, quien amablemente nos ha asesorado y transmitido su experiencia en la implementación de la técnica de regeneración de fotones y etiquetado de los mismos.

#### REFERENCIAS

- [1] Fundamental Quantities and Units for Ionizing Radiation, ICRU, Report 85a (revised), Journal of ICRU 11,1a, 2011.
- [2] Determinación de la Dosis Absorbida en Haces de Fotones y Electrones, Código de Práctica Internacional (OIEA Colección de Informes Técnicos No. 277, Segunda Edición, STI/DOC/010/277/2, Viena Austria, 1998.

- [3] Alvarez R.J.T. Evolución Histórica de Las Magnitudes Operativas en Protección Radiológica. VIII Congreso Regional de Seguridad Radiológica y Nuclear, I Congreso Latinoamericano del IRPA, V Congreso Nacional de Protección Radiológica DSSA, Medellín, Colombia, Octubre 2010.
- [4] RGSRS. Reglamento General de Seguridad Radiológica Secretaria de Energía, Minas e Industria Paraestatal. Diario Oficial de la Federación, 11-22-88, México, 1988.
- [5] ICRP Publication 103. The 2007 Recommendations of the International Commission on Radiological Protection. Ann. ICRP 37 (2-4), 2007.
- [6] Andreo P, Burns DT, Hohlfield K, Huq MS, Tatsuaki, Laitano F., Smyth V, Church C., Vynckier S. Absorbed dose determination in external beam radiotherapy: An international code of practice for dosimetry Based on standards of absorbed dose to water. IAEA, Vienna. ISSN 1011-4289, Vienna, Austria, 2000.
- [7] Allys-Roberts JP, Burns D T y C Keesler. Comparison of the standard for air kerma of the LNMRI/IRD and the BIPM for  $^{60}\text{Co}$   $\gamma$ -rays. Rapport BIPM-2005/01, Sèvres. France, 2005.
- [8] Allys-Roberts JP, Burns D T y C Keesler. Measuring conditions used for the calibration of National ionometric standard at BIPM, Report BIPM/09-04. 2009.
- [9] Rogers D.W.O, Treurniet J. Montecarlo calculated wall and axial non-uniformity corrections for primary standards of air kerma", NRCC Report PIRS-663, NRC Canada, 1999,
- [10] Büermann L, Kramer H-M and Csete Results supporting calculated wall correction factors for cavity chambers. Phys. Med. Biol. 48 3581-91, 2003;
- [11] BEV. Primary Standard Graphite Cavity chamber type CC01 ser 131. Forschungszentrum Seibersdorf, 1992 YW022.DOC.
- [12] Loftus TP y Weaver JT 1974 Standardization of  $^{60}\text{Co}$  and  $^{137}\text{Cs}$  gamma-ray in terms of exposure J. Res. Natl. Bur. Stand. A 78 465-476
- [13] Whyte GN. Principles of Radiation Dosimetry. John-Wiley & Sons, 1959.
- [14] Witzani y Leitner. Standards of air kerma at the BEV for  $^{137}\text{Cs}$  rays. Rad. Prot. Dos. 67, 4, 291-294. 1996.
- [15] Witzani J. Monte Carlo calculation of wall correction factors for the air kerma standards of the BEV for  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{60}\text{Co}$   $\gamma$ -rays. CCR(I) /03-11, BIPM, Sevres, France, 2003.
- [16] Burns DT, Calculation of Kwall for  $^{60}\text{Co}$  air-kerma standards using PENELOPE. CCR(I) 03-40, BIPM, Sevres, France, 2003.
- [17] Büermann L, Burns D.T., Air kerma cavity standards. Metrologia, 46, S24-S38, 2009.
- [18] Yi y Hah, Monte Carlo of the ionization chamber response to Co beam using PENELOPE, Med. Phys. 33, 1213-1221, 2006.
- [19] Burns DT. A new approach to the determination of air kerma using primary-standard cavity ionization Chambers. Phys. Med. Biol. 51 (2006) 929-942, 2006.
- [20] PENELOPE-2008: A Code System for Monte Carlo Simulation of Electron and Photon Transport, NEA DATA BANK, OECD, France, 2008.
- [21] Álvarez RMJT y Tovar M. Informe Técnico ININ-GANS: 2012-03-02, Caracterización y Estado de Desarrollo de los Patrones Para La Realización Absoluta De La Unidad De Rapidez de Kerma En Aire  $\dot{K}_a$  Para Fotones De  $^{60}\text{Co}$  En El LSCD-ININ. (Proyecto AS 001 FASES 1 y 2), Salazar, Edo. de México, Marzo 2012.
- [22] Carlsson T A, de Luelmo S, Grindborg JE, Characterization of a  $^{60}\text{Co}$  unit at a secondary standard dosimetry laboratory: Monte Carlo simulations compared to measurements and results from the literature. Med Phys. 37, 2777-86. 2010.
- [23] Hernández N, Licea P, Martínez L, Méndez L, Validación del método de corrección por efecto de columna emergente en termómetros de líquido en vidrio de inmersión total. Encuentro de Metrología Eléctrica, 2007.

## RESPONSABILIDAD SOCIAL: UNA RUTA PARA ALCANZAR LA EXCELENCIA EN LABORATORIOS DE ENSAYOS Y CALIBRACIONES

R. Herrera-Basurto<sup>1</sup>, F. Mercader-Trejo<sup>2</sup>, O. Torres Rivera<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Universidad de Córdoba, Departamento de Química Analítica, Campus Rabanales Córdoba España, CP 14071. Tel.: 0034680593855, correo-e: qa2hebar@uco.es

<sup>2</sup> Universidad Politécnica de Santa Rosa Jáuregui, Carr. Qro. – SLP km 28.5 Parque Industrial Querétaro. Privada la Noria S/N Santa Rosa Jáuregui, Querétaro México. Tel. +52(442)2409677 y 2911243

**Resumen:** Se propone un modelo de gestión estratégico para incluir la gestión de la Responsabilidad Social (RS) como una herramienta que permita no sólo la responsabilidad por la calidad de los resultados y el compromiso con los clientes, la sociedad y los grupos de interés, sino también como una herramienta para lograr la excelencia de la organización. Una nueva concepción del laboratorio es una "condición absoluta" para su legitimidad hoy y mañana. El modelo de gestión es integrador y compatible, donde se destaca la importancia de la inclusión o compromiso del ejecutivo de mayor rango y el código de conducta de la organización, como elementos clave en la gestión estratégica.

### 1. INTRODUCCIÓN

El espectacular crecimiento empresarial en las últimas décadas, ha alterado el balance social y medioambiental del mundo y ha propiciado: Pobreza, Discriminación, Inmigración, Derechos Humanos disminuidos, Cambio Climático, Falta de Solidaridad, Degradación de la Biodiversidad y Deforestación, y así, se pueden seguir enumerando más efectos con es la Movilización o Inmigración [1-4].

Para contrarrestar y concientizar estas situaciones a nivel mundial se han propuesto varias Iniciativas, por ejemplo, 1987 el Protocolo de Montreal, 1992 Cumbre de la Tierra, 1997 Protocolo de Kioto, 2002 Cumbre Mundial de Desarrollo Sostenible, 2009 Cumbre Mundial sobre el Cambio Climático, Convenio de lucha contra la corrupción, Principio de "Quien contamina paga", Principios del "Buen Gobierno empresarial". En la tabla 1 se clasifican algunas de las iniciativas y documentos de gran valor para la implementación de la RS, ya que constituyen tanto un argumento que justifica el cambio, como un apoyo teórico y técnico. La concientización creciente para un cambio de estrategia empresarial es consecuente con un interés creciente de la RS. Dentro del nuevo concepto de empresa se deben tomar en cuenta la sustentabilidad y los grupos de interés [5-7].

Los laboratorios de ensayo y de calibración tienen una responsabilidad social implícita desde su creación y se constituye con el compromiso de otorgar información confiable y responsable a la

sociedad. Además esta responsabilidad social también tiene un carácter de explícita desde la declaración de su visión y misión, a través de un sistema de gestión de la calidad (SGC) [8]. Los laboratorios deben entregar como productos: resultados fiables y de calidad. Estos resultados tienen propiedades como la exactitud y la incertidumbre [9]. Si la incertidumbre es pequeña y la exactitud alta, la calidad de los resultados se incrementa, pero también puede aumentar el costo y esta información puede ser inútil para el usuario N. del R. explicar brevemente la razón. Otra parte de la responsabilidad social es comprender y satisfacer las necesidades de los clientes, por ello, el laboratorio debe entregar resultados útiles en términos técnicos y de costos para la toma de decisiones eficaz. Hay otro aspecto que el laboratorio debe considerar como parte de la responsabilidad social y se refiere a la utilización de métodos de medición amigables o "verdes" con el medio ambiente, este punto es imprescindible para conocer y manejar los grupos de interés [10-12].

En el mejor de los casos el laboratorio debería entregar un conocimiento, que tiene dos connotaciones: la comprensión e interpretación de la realidad y la toma de decisiones fundamentadas y en tiempo.

Lo anterior es sin duda, parte de un sistema de gestión de calidad integral, por lo tanto, se propone un modelo para incluir la gestión de la responsabilidad social como una herramienta que permita no sólo la alta calidad de los resultados y el compromiso con los clientes, la sociedad y los

grupos de interés, sino también como una herramienta para alcanzar la excelencia como organización Una nueva concepción del laboratorio es una "condición absoluta" para su legitimidad hoy y mañana. Se presenta una visión general y un nuevo modelo de gestión para poner en práctica la responsabilidad social corporativa dentro de un laboratorio. Si nosotros -las personas que trabajamos en las organizaciones- no damos el ejemplo con la acción, si no aplicamos en nuestros proyectos las mejores prácticas profesionales, si no trabajamos en nosotros para que la responsabilidad social y la ética profesional" no sólo sean parte de nuestros discursos, libros y artículos y comiencen a visualizarse en nuestras actividades, tareas y actitudes. Si no mejoran las personas siendo

responsables y éticas nuestras instituciones por sí mismas no mejorarán, no serán ni más justas, ni más éticas, ni más inclusivas, ni más responsables. Somos las personas con nuestro accionar las que construimos, mantenemos y transformamos las organizaciones[13, 14].

Los documentos señalados en la tabla 1, describen varias definiciones, las cuales pueden agruparse entre: teóricas y básicas, mixtas, operativas, focalizadas para el cambio y según el ámbito: externas, internas o mixtas. Todas las definiciones conllevan a los 5 **fundamentos** de una empresa responsable y sustentable. En la figura 1, se plantean estos fundamentos.

**Tabla 1. Guías y documentos relacionados con la RS**

Normas y Guías Internacionales .		
Descripción	Origen	Ejemplos
Se refiere al derecho internacional de las normas basadas en principios generalmente aceptados o instrumentos intergubernamentales autorizados jurídicamente vinculantes entre los países que han ratificado y, en consecuencia, las empresas que residen o que operan en sus territorios.	Emanadas de los tratados internacionales, son un resultado de la regulación a través de organizaciones multilaterales como la ONU o ILO y son obligatorios	Declaración Universal de los Derechos Humanos 1948[15]
		Convenios Laborales de la Organización Internacional del Trabajo 1948[16]
		La Convención de la ONU sobre corrupción[17]
Normas Locales		
Son normas y directrices actuales en el país donde se encuentran las actividades empresariales	Surgen de la legislatura de cada país. También son el resultado de la transposición a los ordenamientos jurídicos nacionales con las normas internacionales ratificados por los gobiernos nacionales	La ley local varía enormemente de un país a otro, no hay ninguna referencia a las normas legales específicas
Principios de cumplimiento voluntario		
Son principios basados en las recomendaciones o instrumentos voluntarios para ser seguidos por las empresas que los han firmado	Procedentes de organizaciones públicas y privadas son el resultado de las iniciativas voluntarias y como tal debe cumplirse por las empresas que las han firmado	Directrices de la OCDE para empresas multinacionales (1976)[18]
		ISO 9000 Gestión de la Calidad (1987.2008)[8].
		ISO 14000 Sistema de Gestión Ambiental (1996)[19]
		SA 8000 Social Accountability, SAI USA. (1997, 2001, 2008)[20]
		OHSAS 18000 de la BSI (1999)[21]
		Principios de buena gobernanza, la OCDE (1999, 2004)[22]
		Principios de las Naciones Unidas, el Pacto Mundial (1999)[23]
		Principios Empresariales para Contrarrestar el Soborno Accountability International Transparency (2002)[24]
		Directrices de la sostenibilidad de GRI (2002, 2006)[4]
ISO 26000 Responsabilidad Social (2010)[25]		

**2. MODELO DEL NUEVO LABORATORIO.**

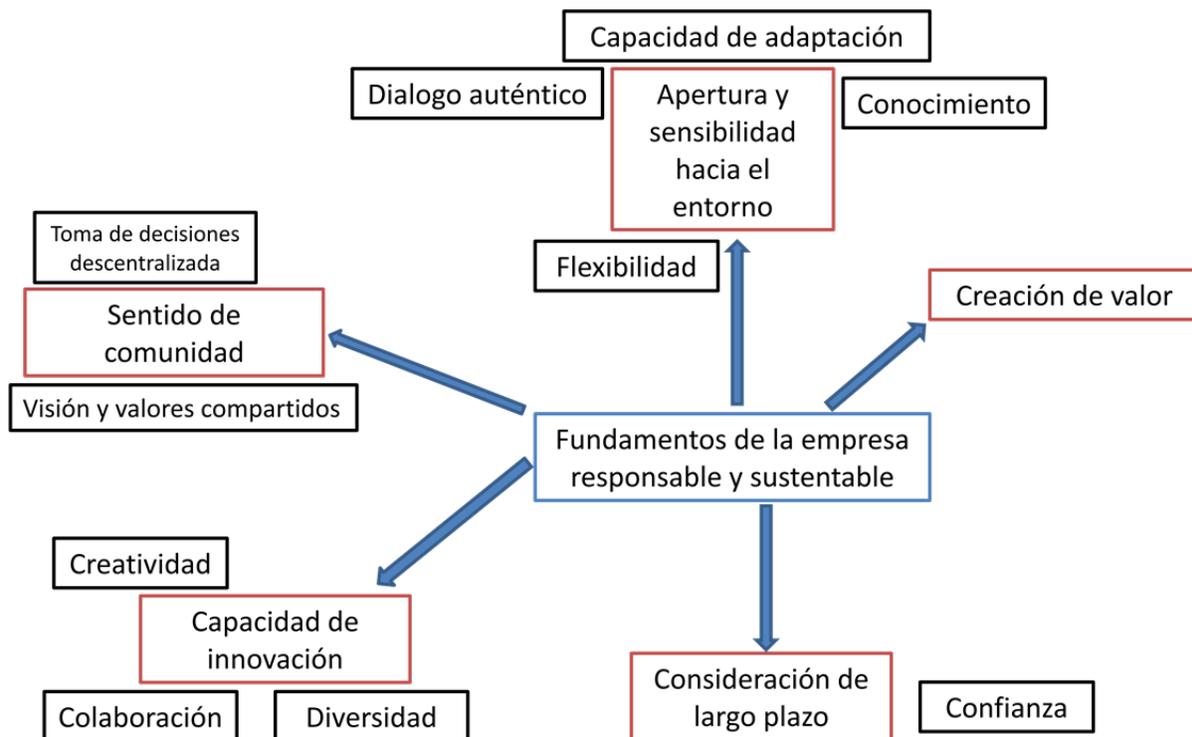
La mayoría de los laboratorios han logrado la certificación bajo los sistemas de gestión de la calidad ISO 9000 [8] , ISO 14000 [19] y quizás alguna acreditación bajo normas como ISO 17025 [9] u otra específica del ramo industrial en el que se desempeñan.

Después de que una organización ha demostrado que cumple con los requisitos señalados en las normativas anteriores, la EXCELENCIA es la siguiente etapa para continuar con el crecimiento de la organización. Para alcanzar la excelencia se tienen 4 rutas disponibles:

1. ISO 9004:2009 [26], Sistemas de gestión de la calidad- Directrices para la mejora del desempeño .
2. La Responsabilidad Social Corporativa[27-29]
3. Una fórmula mixta entre ambas.
4. ISO 26000, a partir de 2011 [25]

La figura 1, es una representación esquemática de la nueva concepción de la empresa, la cual, es una

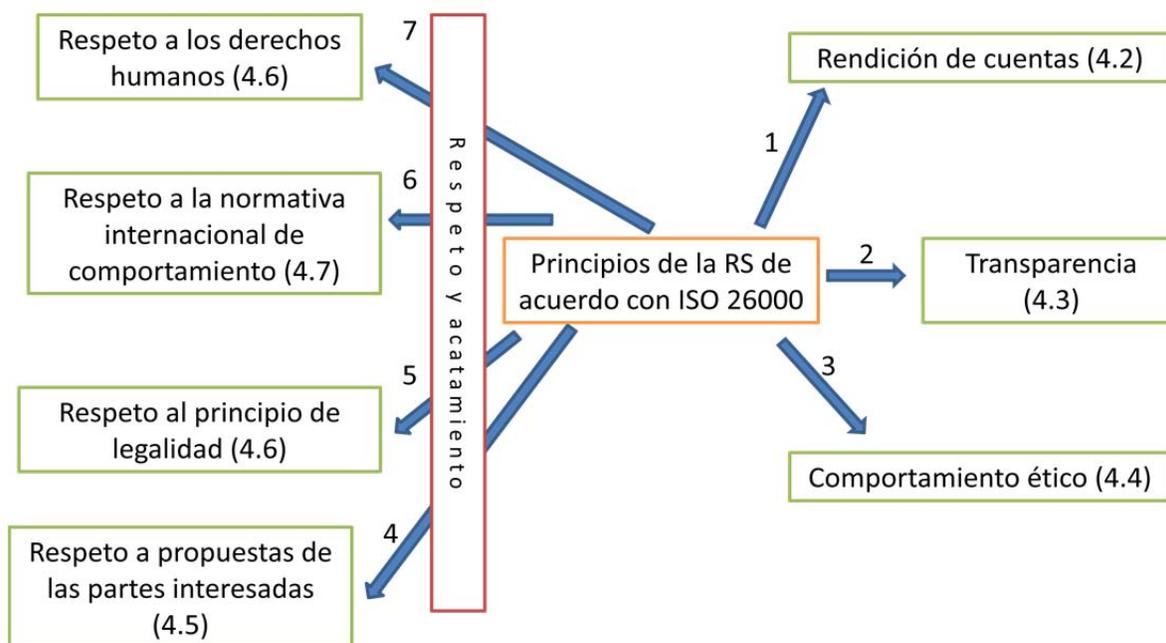
condición absoluta para gestionar la RS de manera estratégica y alcanzar la excelencia. En el esquema se presentan los 5 fundamentos, los cuales, pueden generar la nueva empresa, pero aun son insuficientes. Estos fundamentos deben integrarse en la estrategia, en el gobierno, en los sistemas y procesos de la empresa, por consecuencia habrá cambios importantes. Por lo tanto esto supone un reto muy considerable, pero ofrece grandes oportunidades. La apuesta por la RS y sustentabilidad del laboratorio puede suponer su éxito y sostenibilidad, pero implica una dosis de humildad, coraje, curiosidad, comprensión. Los fundamentos deben estar relacionados directamente entre sí. Además cada fundamento está rodeado de elementos independientes que apoyan la conceptualización de cada uno y la conexión con sus pares. Los logros pueden ser una empresa inteligente con integrantes capaces de aprender permanentemente para alcanzar el éxito, entre los logros, se pueden esperar: dominio personal, modelos mentales, visión compartida, aprendizaje en equipo y pensamiento sistémico.



**Fig. 1.** Fundamentos de la nueva concepción de empresa [6, 7, 27, 28].

Las iniciativas mundiales de la tabla 1, están orientadas a los derechos fundamentales de los trabajadores, sobre el trato a empresas multinacionales y de carácter voluntario. Dentro de estos documentos se encuentra la Norma ISO 26000 "Guía de Responsabilidad Social", en esta referencia se expresa el trabajo y enfoque de expertos a nivel mundial, por ello, se toman los principios de la RS, punto 4 de la norma, que deben quedar impregnados en todos los departamentos del laboratorio. En la figura 2, se hace una

representación esquemática. La norma establece 7 puntos como principios de la RS, estos se encuentran en la misma dentro de los numerales 4.2 al 4.7. Cuatro principios tienen que ver con el respeto y acatamiento a iniciativas, normas o principios reconocidos en todo el planeta. Los otros 3 puntos tienen que ver con el comportamiento y compromiso de ser una empresa inteligente, responsable y sustentable.



**Fig. 2.** Principios de la RS que deben ser impregnados en todos los departamentos del laboratorio [7, 25].

### 3. GESTIÓN ESTRATÉGICA DE LA RS

Se debe evitar que la RS se vuelva un departamento más del laboratorio, ya que una estructura tradicional de este tipo, impide realmente que se implanten los principios y prácticas de la RS. Las pre-etapas de implantación de la RS no pueden nacer con errores de estructura, que posteriormente serán difíciles de eliminar.

Para que la estrategia de la RS tenga un impacto en la organización, es fundamental que todas las áreas (departamentos) de la misma consideren cómo pueden integrar los principios y prácticas de la RS en sus actividades. Es fundamental que el cuerpo directivo, la estructura y la gestión del laboratorio se impregnen de los principios y prácticas de la RS,

esto implica grandes cambios en varios sentidos, costumbre y ámbitos. Es clave que la misión, visión y valores compartidos dentro de la organización reflejen el carácter central de la RS, puede quedar establecido en el código de conducta y con indicadores correspondientes en el control de mandos.

La estructura adecuada de la RS debe estar soportada por los siguientes elementos:

1. Liderazgo del máximo responsable individual y colectivo.
2. Comisión de Responsabilidad y Gobierno Corporativa.
3. Director de la RS (dependiendo directamente del máximo responsable).

4. Comisión interna de la RS (responsabilidad de todas las áreas del laboratorio).

Es esencial que se defina una política de RS que unifique las diferentes políticas de gestión del laboratorio y se oriente a los diferentes grupos de interés. La gestión de los grupos de interés es clave en la estrategia de la RS. Es también fundamental que se establezca un nuevo código de conducta coherente con la RS. El grado de implantación de la RS debe tener indicadores específicos en el cuadro de mandos del laboratorio. También de gran importancia es implementar un sistema de medición del cumplimiento de la política de la RS y del código de ética. El motor de la implantación es el convencimiento de los integrantes del laboratorio. Esta tarea deberá ser ejecutada por el líder del laboratorio.

En la figura 3, se observa un panorama general de los principales factores de éxito para la implantación de la RS. Se han encontrado 7 factores: Implicación total del responsable máximo (primer ejecutivo), la creación de la estructura adecuada para la RS, la integración de la RS en la gestión existente,

integración de la RS en el código de conducta (misión, visión y valores) esto es planeación estratégica, gestión de la comunicación y dialogo con los grupos de interés, integración en la cadena de creación de valor (implantación en todos los departamentos compras, recursos humanos, innovación, marketing, relaciones institucionales) y sistema de medición sistemática de la RS. Hay tres elementos fundamentales de la RS, dentro de estos, el elemento clave es el nivel de implicación del máximo responsable del laboratorio. La composición, funciones y coordinación del primer ejecutivo, asumir la responsabilidad de liderazgo, tienen el mayor peso del éxito de la RS. Los otros elementos claves son el Director de la RS y el comité interno de la RS. Estos elementos deben tener la composición y funciones basadas en el código de conducta del laboratorio. En la figura 4, hay un esquema con la estructura de la RS, donde se observan los elementos fundamentales y el elemento clave.

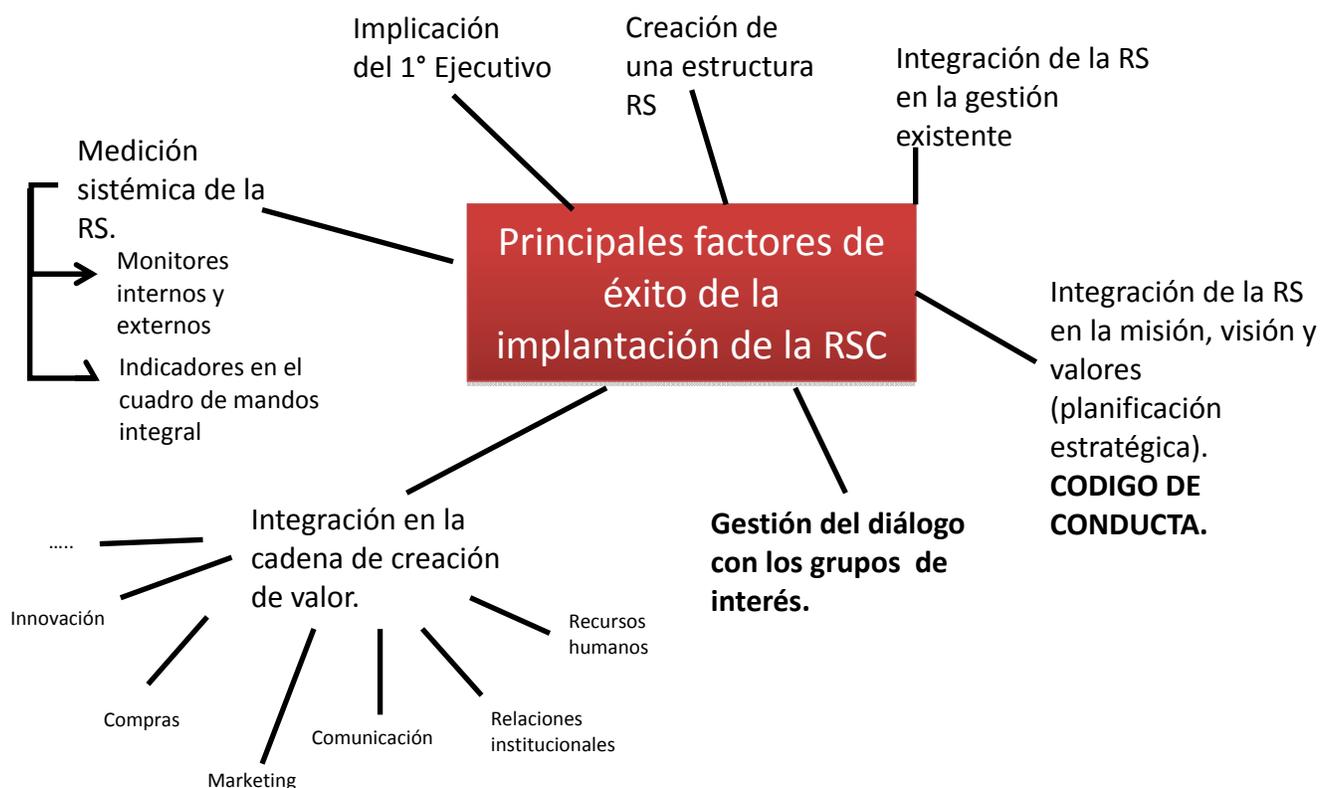
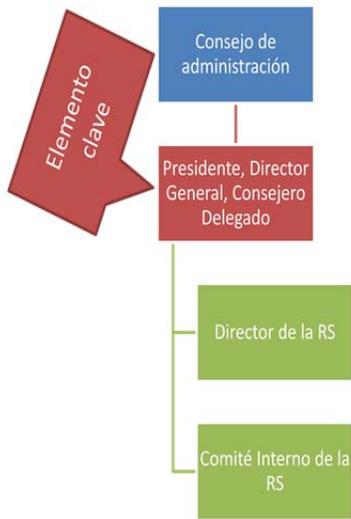


Fig. 3. Panorama general de los factores que afectan la implantación de la RS [7].



**Fig. 4.** Estructura de la RS, elementos fundamentales y elemento clave.

En la figura 5, se presenta un diseño de la integración de la RS en los sistemas de gestión. Es importante evitar la duplicidad de funciones y responsabilidades, debe ser un vértice de una estructura integral de la gestión, complementar e integrar un sistema de gestión avanzando. Los otros vértices por ejemplo pueden ser: calidad, gestión del medio ambiente y prevención de riesgos laborales. La integración de la RS en procesos básicos de gestión (planeación, organización y control) deben estar regidos por el liderazgo en la RS. Dentro del proceso de planeación se debe integrar la planeación estratégica, a través de la creación de la estructura de la RS. En el proceso de la organización se debe incorporar vía el sistema de gestión actual. El control debe ser afectado por el código de conducta de la organización (visión, misión y valores).



**Fig. 5.** Integración de la RS en los sistemas de gestión.

En la visión, misión y valores la integración de la RS debe realizarse a través de la declaración de la política de RS y se deben considerar como elementos esenciales de esta política a los grupos de interés y el código de conducta del laboratorio. La política también debe integrar la misión, visión, objetivos estratégicos y operativos. Estos elementos deben tener características cuantitativas y cualitativas que permitan un nivel de consolidación. El código de conducta es una herramienta de gestión que contribuye a la interiorización de los valores organizativos y concretar las pautas de comportamiento que han de seguir los integrantes de una empresa con sus diferentes grupos de interés y respeto a algunos temas especialmente sensibles. Tiene la importancia de promover la obtención de valores, alinear o hacer coherentes los comportamientos de todos los integrantes y es elemento clave en la gestión estratégica y operativa de la RS. El código de conducta debe tener un alcance temático dependiente de la actitud en su elaboración. El contenido del código de conducta debe ser en una temática seleccionada, en la tabla 2, se desglosan la visión tradicional y avanzada para la elaboración del código de conducta. Los procedimientos para el código de conducta deben ser efectivos en su implantación y su cumplimiento. El código de conducta debe estar dirigido a los cuadros directivos y todo el personal del laboratorio. Una práctica deseable es que se incorpore los grupos de interés externos e internos en la elaboración. La difusión del código puede realizarse a través de programas de comunicación y sensibilidad. También se puede solicitar la integración a través de recursos humanos. Se recomienda establecer una unidad específica para solucionar problemas y dudas. Se deben realizar auditorías de conducta y ética empresarial en todas las unidades. Dentro del cuadro de mandos se debe incluir un indicador de seguimiento del progreso en el conocimiento de los principios por parte de los empleados. En la tabla 2, se observa la visión tradicional y avanzada para la elaboración del código de conducta.

**Tabla 2. Elementos y visión del Código de Conducta [7].**

Código de conducta		Visión tradicional	Visión avanzada
Audiencia (implicados)		Interna	Interna y externa
Contenido		Reactivos: evitar problemas	Pro-activo y coherente con la cultura organizativa
Proceso de elaboración		Sin involucrar a los empleados	Involucramiento de los empleados y otros grupos de interés
Procesos de implantación	Difusión	Solo comunicación	Sensibilización, formadores y cohesión con sistemas de gestión
	Estructura	Poco definidos y desarrollados. Responsabilidades difusas. Implicación escasa del Consejo Administrativo.	Nombramiento de un responsable dependiente de la alta dirección. Creación de un departamento de apoyo. Informe semestral o anual. La responsabilidad de implantación en las áreas de negocio recae en los primeros ejecutivos de éstas.
Sistema de aseguramiento del cumplimiento		Poco desarrollados. Cuando existen, es un canal de denuncia anónima gestionado internamente.	Auditorías regulares. Indicador en cuadro de mandos. Sanciones en casos de incumplimiento. Cuando existe: canal de denuncia anónima gestionado externamente.

La gestión del dialogo con los grupos de interés debe seguir las siguientes etapas claves:

1. Identificación, segmentación y priorización (existen metodologías descritas para esta etapa {Gil, 2011 20 /id})
2. Diseño de un marco de relaciones: enfoque, herramientas y actividades de relación que la empresa brinda a sus grupos de interés:
  - a. Intercambio de información.
  - b. Mejora de la relación.
  - c. Incremento de la confianza mutua.

Los resultados serán la mejora de las variables intangibles y de la reputación de la empresa frente al colectivo implicado.

La gestión de los grupos de interés internos y externos supone la nueva empresa, rompe las fronteras de la empresa tradicional. Este enfoque implica reajustar tanto los modelos de relación como los de gestión. La RS tiene el reto de incrementar el peso específico de los grupos de interés en la gestión empresarial y de su repercusión en los resultados tangibles e intangibles. Los grupos de interés pueden ser organizados como: internos y

externos; estructurales, de gestión y complementarios, figura 6.

La gestión del convencimiento, es un proceso específico para la creación de valor de la empresa. Es el motor de la implantación de la RS. Está basado en conductas y todos los elementos necesarios para influir en las decisiones de los grupos de interés. Sus finalidades dentro del laboratorio responsable y sostenible van dirigidas a los grupos de interés tanto internos como externos, tales como: captar la atención, adecuar contenidos, legitimar decisiones, hacer evidente los beneficios para todos, trasladar a los grupos de interés las conductas de la empresa en sus diferentes ámbitos de actuación a través, de medios de comunicación. Los medios de comunicación son claves para la gestión del conocimiento: papeles de receptores, evaluadores y transmisores hacia la sociedad deben ser seleccionados para lograr la transparencia informática.

El empleo de causas sociales y medioambientales como herramientas de marketing y comunicación, son perfectamente legítimos para que una empresa responsable y sostenible “venda”, el problema es que las causas no sean fachadas y no respondan

plenamente con los principios de buenas prácticas de la RS.

#### 4. CONCLUSIONES

La RS es una demanda diaria y se consolida como una herramienta potente de gestión empresarial que es plataforma para el nuevo modelo de empresa o negocio, como empresa responsable y sostenible.

Un laboratorio responsable y sustentable debe pensar en la globalización, capitalismo, economía de mercado y RS, este grupo de elementos aportan: garantía para el desarrollo y bienestar de la humanidad, aumenta la eficacia y sostenibilidad y contribuye a reducir las desigualdades.

La RS tiene un carácter transversal en el laboratorio, ya que afecta y debe encadenarse con los eslabones de la cadena de valor del laboratorio.

El papel de los gobiernos y administraciones públicas es complementario, pero también relevante. Deben asegurar: la promoción, desarrollo y evaluación de la RS en las empresas mediante políticas de impulso, divulgación e incentivación. Sería recomendable un órgano asesor de carácter estatal.

La RS es responsabilidad directa y esencial del laboratorio. Sus decisiones son trascendentales para la consolidación de este nuevo modelo empresarial.

El modelo propuesto está enfocado a un laboratorio de ensayos y calibración, sin embargo, puede ser aplicado a otro tipo de organizaciones como: instituciones educativas, empresariales y grupos científicos y de innovación con las adaptaciones correspondientes.

#### AGRADECIMIENTOS

Raúl Herrera Basurto agradece al CONACyT por el apoyo económico recibido a través del registro 163961. Al CENAM por el permiso para realizar el doctorado.

#### REFERENCIAS

- [1] S. B. Banerjee, *Critical Sociology* 2008, 34, 51-79.
- [2] A. B. Carrol, *Bus. Soc.* 38 1999, 38, 268-295.
- [3] B. M. Bestratén, S. L. Pujol, NTP 644: Responsabilidad social de las empresas (II): tipos de responsabilidades y plan de actuación, in (Ed. NSHT) 2004.
- [4] Global Reporting Initiative, Las directrices sobre reportes de sostenibilidad de la GRI, 2002. <http://www.globalreporting.org/AboutGRI/>, consultado: Mayo 2010.
- [5] Pablo Baltera, Estrella Díaz, Responsabilidad social empresarial alcances y potencialidades en materia laboral. Cuaderno de Investigación, 2005. <http://www.globalreporting.org/AboutGRI/>, consultado: Mayo 2012.
- [6] Resolución del Parlamento Europeo, Responsabilidad social de las empresas: una nueva asociación, 2007. <http://www.europarl.europa.eu/sides/getDoc.do?pubRef=-//EP//TEXT+TA+P6-TA-2007-0062+0+DOC+XML+V0//ES>, consultado: Mayo 2012
- [7] M. Valcácel, Seminario Responsabilidad Social Corporativa, Universidad de Córdoba, 2010.
- [8] ISO 9000:2008 Quality Management, 2008.
- [9] ISO/IEC 17025:2005 General requirements for the competence of testing and calibration laboratories, 2005.
- [10] W. M. Adams, *El Futuro de la Sostenibilidad: Repensando el Medio Ambiente y el Desarrollo en el Siglo Veintiuno*, 2006, 29-31.
- [11] A. Olcese, *La responsabilidad social de la empresa*, Real Academia de las Ciencias Económicas y Financieras, Madrid 2007.
- [12] M. Valcácel, R. Lucena, *Trends Anal. Chem.* 2012, 2012, 1.
- [13] P. K. Larsen, P. Thostrup, F. Besenbacher, *Angew. Chem. Int.* 2011, 2-4.
- [14] M. Perez, *El ser jefe o parecer*, 2011. <http://pensardenuovo.org/el-jefe-ser-o-parecer/>, consultado: Mayo 2012.
- [15] Organización de las Naciones Unidas (ONU), *Declaración Universal de Derechos Humanos*, 1948.
- [16] Organización Internacional del Trabajo, *Condiciones de Trabajo*, 1948.

- 
- [17] Organización de las Naciones Unidas (ONU), Convención de las Naciones Unidas contra la corrupción, 2005.
- [18] Organización para la Cooperación Económica y el Desarrollo, Líneas directrices de la ocde para empresas multinacionales, 2000.  
<http://www.comercio.mityc.es/NR/rdonlyres/9228964F-991D-4A08-8F70-D070E04B6250/62/TextoDIRECTRICES.pdf>, consultado: Mayo 2012.
- [19] ISO 14000 Environmental management, 2003.
- [20] Social Accountability International, SA8000:2008 social accountability 8000, 2008.
- [21] British Standards Institute, OHSAS 18001:2007 Salud y seguridad en el trabajo, 2007.
- [22] Organización para la Cooperación Económica y el Desarrollo, Principios de Buen Gobierno de la OCDE, 2004.
- [23] Organización de las Naciones Unidas (ONU), Pacto Mundial, 1999.
- [24] Transparency International, Principios Empresariales para Contrarrestar el Soborno, 2003.
- [25] ISO 26000:2010 Responsabilidad Social, 2010.
- [26] ISO 9004:2009 Managing for the sustained success of an organization -- A quality management approach, 2009.
- [27] Comité sobre Políticas de Consumidores de ISO (ISO/COPOLCO), La integridad social de las corporaciones y sus operaciones en un mercado globalizado., 2001.
- [28] C. I. Giuliana, V. D. García, El ABC de la Responsabilidad Social Empresarial en el Perú y en el Mundo, in (Ed: Siklos S.R.Ltda.) 2005.
- [29] World Business Council for Sustainable and Development, 2000.  
<http://www.wbcsd.org/templates/TemplateWBCSD5/layout.asp?MenuID=1>, consultado: Mayo 2012

# PROTOCOLO DE CALIBRACIÓN PARA MAQUINAS DE CIRCULACIÓN EXTRACORPÓREA

J. H García<sup>1</sup>, L. G. Meza<sup>2</sup>, R. A Suarez<sup>3</sup>, V. Ramirez<sup>4</sup>

1. GIBIC Universidad de Antioquia Medellín Colombia (574) 2198589 [javiergarciar@udea.edu.co](mailto:javiergarciar@udea.edu.co).
2. Universidad Tecnológica de Pereira Colombia (096) 3137300 [lgmeza@utp.edu.co](mailto:lgmeza@utp.edu.co)
3. Instituto Tecnológico Metropolitano Medellín Colombia (574) 3847883 [ramirosuarez@itm.edu.co](mailto:ramirosuarez@itm.edu.co)
4. Especialistas en Metrología sas Pereira Colombia (096) 3275445 [especialista.metro@gmail.com](mailto:especialista.metro@gmail.com)

**Resumen:** En metrología biomédica existen una serie de equipos de gran importancia que no son tenidos en cuenta dentro de los planes de calibración y esto se debe en gran parte al desconocimiento que tienen los laboratorios de calibración sobre este tipo de equipos especializados, la máquina de circulación extracorpórea (MCE) se encuentra en la clasificación de equipos de soporte vital, razón por la cual es obligatoria su calibración, se presentan en este artículo los pasos para la creación del protocolo desarrollado para la calibración de MCE de tal forma que permita su inclusión en el control metrológico de la institución.

## 1. INTRODUCCIÓN

En Colombia, toda institución que preste servicios de atención coronarios debe contar con una máquina de circulación extracorpórea [1] y el plan de aseguramiento metrológico de una institución de salud debe estar diseñado de tal forma que solo se excluyan aquellos equipos que no sean importantes para el servicio de atención al paciente, o cuando los resultados obtenidos de este no sean tenidos en cuenta para un diagnóstico o también en aquellos casos en los cuales la atención del paciente no se vea afectada por el resultado de una medición; en cualquier otro caso se debe tener garantía sobre el funcionamiento del equipo. Se puede decir que sin importar los criterios tenidos en cuenta para la selección de equipos al plan de aseguramiento metrológico, cualquier equipo de soporte vital debe estar incluido, sin importar las variables, rangos, o número de veces que se utilice.

Una máquina de circulación extracorpórea es utilizada en procedimientos coronarios complejos y de alto riesgo como bypass coronarios, procedimientos de corazón abierto, cirugía valvular, cardiopatías congénitas, trasplante de corazón; este equipo reemplaza el funcionamiento del corazón y la oxigenación de los pulmones [2] y con el cual se debe controlar la presión, temperatura, flujo, saturación de oxígeno y velocidad de los rotores [3]. En este artículo se tratará la MCE desde el punto de vista técnico, como máquina sin entrar en detalles acerca de los procedimientos realizados con esta.

## 2. FUNCIONAMIENTO Y PROTOCOLO

En este equipo se utilizan rotores para impulsar la sangre por los diferentes caminos que sean

necesarios y que en adelante se denominaran circuitos, se realizó este estudio con dos tipos de máquinas, una terumo y una Performer CPB, que aunque son de diseños diferentes el funcionamiento es similar, se eligió la Performer para la toma de datos ya que cuenta con un panel de control que permite seguir todas las variables. A continuación se detallan paso a paso el método de creación del protocolo y simultáneamente los datos seleccionados para cada caso.

a. Seleccionar las variables a medir: se deben seleccionar todas aquellas que puedan ser controladas en el equipo y de las cuales se conozca en valor seleccionado, en este caso son velocidad angular, temperatura y presión. Aquí es muy importante aclarar que la MCE indica el valor del flujo de sangre y los médicos piden aumentar, mantener o disminuirlo, pero lo que la perfusionista hace para lograr esto es variar la velocidad del rotor, por lo tanto es ésta variable la que se calibra y no el flujo. El manual de servicio de la Performer [4] indica que los rotores pueden girar entre 0 rpm y 4 000 rpm pero los valores de mayor uso se muestran en la tabla 1; La toma de datos se realizó por generación de velocidad rotacional en los rotores del equipo bajo prueba y comparación directa entre el valor programado en el equipo y el leído en el patrón, al ser un tacómetro laser fue necesario utilizar un soporte con un brazo mecánico lo que permitió una posición firme del haz del laser evitando el movimiento involuntario del metrólogo y al mismo tiempo una de las fuentes de incertidumbre. Esta medición se realizó en forma ascendente y buscando la estabilidad de la medida como es común en estos dispositivos de velocidad; el tacómetro óptico utilizado no realiza mediciones

por debajo de 40 rpm, para las velocidades inferiores a ésta se opto por seguir las indicaciones del manual del tacómetro el cual dice que se debe colocar doble cintilla reflectiva para obtener lecturas que serán el doble de la real y se obtiene el valor dividiendo por 2.

**Tabla 1.** Valores mas utilizados en los procedimientos con MEC.

Rotor	Velocidad mínima de uso $\text{min}^{-1}$	Velocidad máxima de uso $\text{min}^{-1}$
1	20	160
2	20	80
3	20	80
4	20	120

En este documento se utilizará para presión la unidad mmHg (133,3 Pa) para facilitar la comparación con el valor entregado por la maquina que utiliza esta notación; las MCE tienen varios sensores de presión para conocer el valor en diferentes partes del circuito, en este caso son 8 sensores que se calibran de forma independiente y que pueden medir entre 0 mmHg y 500 mmHg, pero como en el caso de velocidad los valores de uso son inferiores, para este caso el rango de trabajo está entre 40 mmHg y 220 mmHg por lo que se elige como valor máximo de medida 240 mmHg, la toma de datos se realizó por inyección de aire y comparación directa entre el valor de presión indicado en el equipo bajo prueba y el valor medido en el patrón de forma ascendente, por ser un equipo que monitorea la presión sanguínea de forma continua; este procedimiento se realizó para cada uno de los 8 sensores de presiones en el equipo.

**b.** Definir las unidades de medida: son en el respectivo orden de selección revoluciones por minuto [ $\text{min}^{-1}$ ], grados celsius [ $^{\circ}\text{C}$ ] y pascales [Pa].

**c.** Escoger los rangos de calibración: para esto es necesario conocer el rango de medida del equipo, el de trabajo y definir los valores de calibración en puntos inferiores y superiores a los límites de trabajo, en la tabla 1 se muestran estos valores.

**d.** Numero de valores a medir: por cada variable se seleccionan cuantos valores medir dentro del rango de calibración, de tal forma que se pueda conocer el estado de funcionamiento y poder dar garantía sobre el resultado, para esto se toman los puntos extremos seleccionados en el rango de calibración

de cada variable, luego se escoge un punto central y alrededor de este se seleccionan un numero de valores equidistantes que permitan evaluar el numero de puntos necesarios para garantizar el resultado.

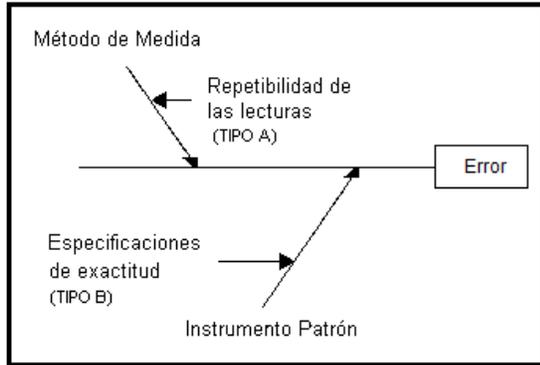
**e.** Número de repeticiones: una vez seleccionados los valores a medir, se decide cuantas veces medir cada uno de ellos, esto depende de cada variable y la estabilidad de esta, en este caso se decidió tomar 4 veces cada valor.

**f.** Forma de medición: algunas variables deben medirse de forma ascendente/descendente tomando el primer valor y pasando al inmediatamente superior hasta llegar al último y luego hacer el mismo proceso de forma inversa; otra opción es medir el mismo valor varias veces y luego pasar al siguiente, como esto depende de la variable a medir se analizará cada una: para velocidad angular el procedimiento normal en el procedimiento quirúrgico es colocar un valor y trabajar en ese valor por un tiempo [2] normalmente no se cambia el valor continuamente, por lo tanto se elige para esta la segunda forma, medir varias veces el mismo punto y aquí se busca conocer si el equipo puede sostener el valor programado el tiempo que se requiere o si por el contrario se programa un valor y la maquina no lo mantiene obteniendo como resultado que la velocidad varíe; para presión es completamente lo opuesto, cada vez que se hace una medición de presión se inyecta aire de forma continua con lo que la presión va aumentando, luego se libera la presión y se entrega el valor, por lo tanto el procedimiento de medida que utiliza la MCE es ascendente/descendente y de la misma forma se tomaran los valores; finalmente temperatura es un valor estable  $37^{\circ}\text{C}$  se realiza también en un punto.

**g.** Estimación de la Incertidumbre de medida: La metodología empleada para estimar la incertidumbre de medida en el proceso de calibración de las variables de velocidad angular y presión, se compone de 5 etapas:

- i) Modelado del procedimiento de medición
- ii) Evaluación de las incertidumbres estándar Tipo A y Tipo B
- iii) Calcular la incertidumbre combinada
- iv) Calcular el número efectivo de grados de libertad
- v) Calcular la Incertidumbre expandida.

Las fuentes de incertidumbre involucradas en el proceso de calibración pueden apreciarse en la figura 1.



**Fig 1.** Fuentes de incertidumbre en la calibración de instrumentos.

**3. RESULTADOS**

Los instrumentos de medida se deterioran con el correr del tiempo, la forma de uso, las condiciones ambientales en que se emplean; esto hace que se afecten los resultados del equipo y con ello la calidad del proceso de medida empieza a perder confiabilidad. Lo anterior no puede evitarse, pero mediante la CALIBRACIÓN, se puede identificar y cuantificar los errores o defectos de los instrumentos de medida y con esto implementar las acciones pertinentes para evitar que se afecte la calidad de las mediciones. Finalmente, y como lo indica el Vocabulario Internacional Metrológico, a esta calibración se asocia la Incertidumbre de medida, que es un indicador de la calidad de las mediciones, pues se relaciona con los equipos de medida empleados y con las capacidades que poseen los metrólogos.



**Fig 2.** Performer CPB Medtronic, tomado de Service manual Medtronic Performer CPB.

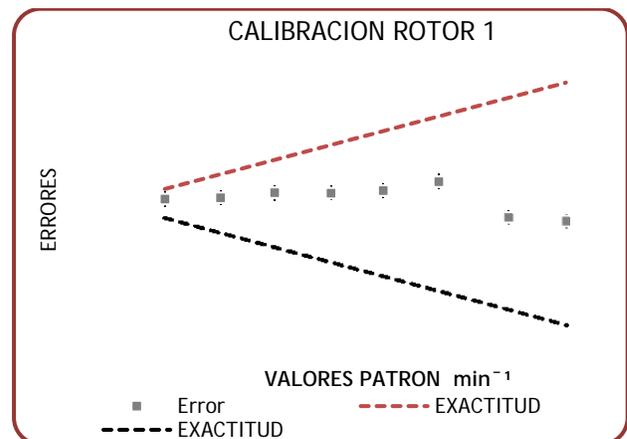
A continuación se exponen los resultados de calibración en las variables de presión y frecuencia para la maquina Performer CPB mostrada en la figura 2.

**3.1. Calibración de velocidad rotacional, revoluciones por minuto, [min<sup>-1</sup>]**

Para la medida de velocidad se utilizó el tacómetro óptico Exttech modelo RPM 10 número de serie H.199842 con resolución de 0,1 min<sup>-1</sup> que fue calibrado el 21 de noviembre de 2011. Los datos obtenidos en la calibración se observan en las tablas 2 y 3, el análisis gráfico se observa en las figuras 3 y 4, cabe resaltar que por espacio muestran los resultados de calibración de los rotores 1 y 4:

**Tabla 2.** Resultados de calibración del rotor 1.

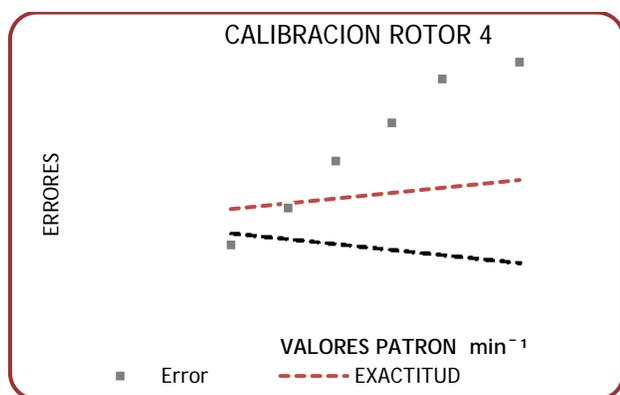
Ai (min <sup>-1</sup> )	Ar (min <sup>-1</sup> )	Error (min <sup>-1</sup> )	Exactitud (min <sup>-1</sup> )	K	Ue (min <sup>-1</sup> )
20,00	19,39	0,61	1,94	1,98	0,64
40,00	39,23	0,78	3,92	2,01	0,69
60,00	58,55	1,45	5,86	1,98	0,68
80,00	78,60	1,40	7,86	2,04	0,79
99,00	97,26	1,74	9,73	1,96	0,65
120,00	117,08	2,93	11,71	2,09	0,87
140,00	141,88	-1,88	14,19	1,96	0,67
160,00	162,39	-2,39	16,24	1,96	0,68



**Fig 3.** Gráfico de errores contra error máximo permitido, rotor número 1

**Tabla 3.** Resultados de calibración del rotor 4.

Ai (min <sup>-1</sup> )	Ar (min <sup>-1</sup> )	Error (min <sup>-1</sup> )	Exactitud (min <sup>-1</sup> )	K	Ue (min <sup>-1</sup> )
20,00	25,03	-5,03	2,50	1,96	0,61
40,00	37,21	2,79	3,72	2,06	0,79
60,00	47,31	12,69	4,73	1,96	0,63
80,00	59,24	20,76	5,92	1,96	0,63
100,00	69,98	30,03	7,00	1,96	0,63
120,00	86,40	33,60	8,64	1,98	0,67



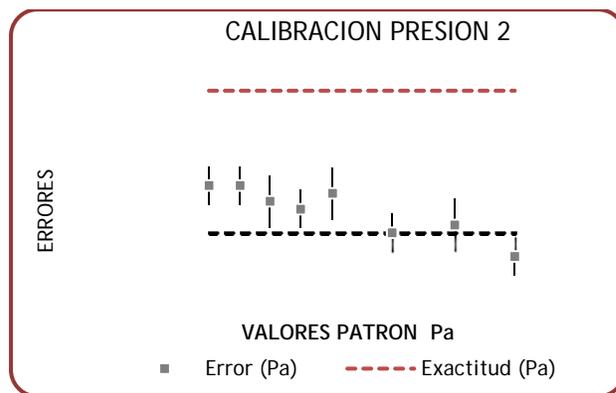
**Fig 4.** Gráfico de errores contra error máximo permitido, rotor número 4

### 3.2. Calibración de presión

Para la medida de presión se empleó la bomba neumática pneumatic test pump 700PTP1 FLUKE, el calibrador de procesos FLUKE 725 número de serie 1828094 con resolución de 133,3 Pa (1 mmHg) calibrado en noviembre de 2011 mas el modulo de presión 700P27 FLUKE. Al igual que la calibración de la velocidad rotacional, los datos obtenidos en la calibración de los sensores de presión, se observan en las tablas 4 y 5, el análisis gráfico se observa en las figuras 5 y 6, cabe resaltar que por espacio se muestran los resultados de calibración de los medidores de presión 2 y 8:

**Tabla 4.** Resultados de calibración del medidor de presión 2.

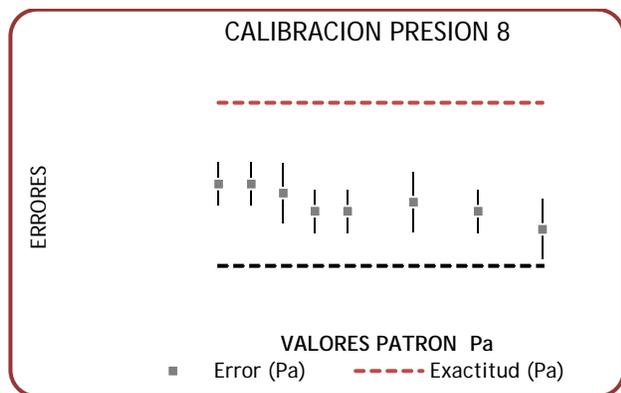
Ai (Pa)	Ar (Pa)	Error (Pa)	Exactitud (Pa)	K	Ue (Pa)
5332,89	5199,57	-133,32	399,97	1,96	106,71
7999,34	7866,02	-133,32	399,97	1,96	106,75
10665,79	10443,59	-222,20	399,97	2,10	147,66
13332,24	13065,59	-266,64	399,97	1,96	106,87
15998,68	15820,92	-177,76	399,97	2,10	147,79
21331,58	20931,61	-399,97	399,97	1,96	107,17
26664,47	26308,95	-355,53	399,97	2,09	147,50
31997,37	31464,08	-533,29	399,97	1,96	107,79



**Fig 5.** Gráfico de errores contra error máximo permitido, medidor de presión 2.

**Tabla 5.** Resultados de calibración del medidor de presión 8.

Ai (Pa)	Ar (Pa)	Error (Pa)	Exactitud (Pa)	K	Ue (Pa)
5332,89	5332,89	0,00	399,97	1,96	107
7999,34	7999,34	0,00	399,97	1,96	107
10665,79	10621,35	-44,44	399,97	2,10	148
13332,24	13198,91	-133,32	399,97	1,96	107
15998,68	15865,36	-133,32	399,97	1,96	107
21331,58	21242,70	-88,88	399,97	2,10	148
26664,47	26531,15	-133,32	399,97	1,96	107
31997,37	31775,16	-222,20	399,97	2,09	148



**Fig 6.** Gráfico de errores contra error máximo permitido, medidor de presión 8.

#### 4. DISCUSIÓN

En Colombia, aun no existe un laboratorio acreditado que realice la calibración de este equipo de soporte vital, lo que implica la necesidad de incursionar en el campo de la calibración de este tipo de dispositivos (Electrobisturí de ablación cardíaca, marco estereotáxico, entre otros), pues en el área de la salud se evidencia un incremento en el manejo de las tecnología de avanzada y una institución que cuente con un proceso de calibración muy desarrollado debe incursionar en investigación que redunde en protocolos y procedimientos de calibración de alta complejidad.

#### 5. CONCLUSIONES

Durante el proceso de CALIBRACIÓN de un instrumento de medida, se identifican y cuantifican los errores o defectos de los instrumentos. Una vez detectado esto, se pueden llevar a cabo actividades necesarias que puedan evitar la mala calidad en las mediciones, lo que finalmente repercute en los diferentes procedimientos necesarios para la solución de alteraciones de salud.

- En el análisis gráfico, de la calibración del rotor 4 de la máquina de circulación extracorpórea, se observa que sobrepasan los máximos errores permitidos dados por el fabricante, por lo que se hace necesario que el equipo sea sometido a ajuste. Lo anterior podría traducirse en la presencia de hemoconcentración que finalmente lleva a la formación de trombos que ocluyen las principales venas y arterias llevando al paciente a patologías cardíacas como síndromes

coronarios agudos (velocidades bajas en el rotor).

- Independientemente de las normas o regulaciones que se deban cumplir en las instituciones hospitalarias y de salud, como Habilitación o acreditación, el plan de aseguramiento metrológico es uno de los componentes importantes para brindar seguridad a un paciente, cuando los datos obtenidos de un equipo son confiables, existen menos riesgos en el procedimiento o diagnóstico.
- Independientemente de las normas o regulaciones que se deban cumplir en las instituciones hospitalarias y de salud, como Habilitación o acreditación, el plan de aseguramiento metrológico es uno de los componentes importantes para brindar seguridad a un paciente, cuando los datos obtenidos de un equipo son confiables, existen menos riesgos en el procedimiento o diagnóstico.
- La incertidumbre de medida estimada en el proceso de calibración de la máquina de circulación extracorpórea, es un indicador de la calidad de las mediciones realizadas ya que se involucra los patrones de medida empleados y la pertinencia de los metrólogos en el momento de efectuar las calibraciones.
- El procedimiento expuesto en este artículo sirve de incentivo a otras instituciones de servicios metrológicos para que continúen en la investigación de la calibración de equipos de soporte vital.
- De acuerdo con el análisis gráfico del medidor de presión arterial número 2, se observa un error de  $- 533,29 \text{ Pa}$  ( $- 4 \text{ mmHg}$ ) en el punto  $31997,37 \text{ Pa}$  ( $240 \text{ mmHg}$ ), según la norma OIML R-16, acepta un error de  $\pm 533,29 \text{ Pa}$  ( $\pm 4 \text{ mmHg}$ ) para equipos en uso. Este instrumento puede utilizarse ya que el error se encuentra en un valor muy alto, con relación a los valores normales de medida en pacientes; pero debe ser programado para ajuste el siguiente mantenimiento

#### AGRADECIMIENTOS

Bioingeniero Sebastián Roldan. Clínica Las Vegas Medellín, Colombia.

**REFERENCIAS**

- [1] Republica de Colombia, Decreto 1043 de 2006, anexo técnico número1.
- [2] Silvio Cavalcanti et al Mathematical modeling of arterial pressure response to hemodialysis-induced hypovolemia, Computers in Biology and Medicine 36 (2006) 128–144
- [3] M Perthel et al, Reducción del uso de Productos Sanguíneos Asociada al Empleo Rutinario de Mini Sistemas de Derivación en Circulación Extracorpórea, Perfusion 2007;22:9-14
- [4] Medtronic inc. Performer™ CPB An Advanced Extracorporeal Circulatory Support System, Service Manual BE
- [5] Mejía s., md, diseño y construcción de una bomba de flujo pulsátil para circulación extracorpórea, i congreso colombiano de bioingeniería e ingeniería biomédica, octubre 2003
- [6] Norma Técnica Colombiana GTC 51, Guía para la expresión de incertidumbre en las mediciones, 1997-11-26.

## VÍA HACIA LA EXCELENCIA METROLÓGICA DE UNA ORGANIZACIÓN. CALIDAD, CONFIANZA Y LA EFICACIA EN LA GESTIÓN.

Juan G. Rodríguez C., Mayra Carvajal A., Emérita Veitia Á., Tania García R., José O. Saavedra O.,  
Unión Eléctrica del Ministerio de Energía y Minas de Cuba  
Ave. Salvador Allende No. 666 entre Oquendo y Soledad, Centro Habana, Cuba  
Tel. (537) 877 - 5111, Fax: (537) 877 - 5041 y Email: juanitorc@oc.une.cu

### RESUMEN

Los actuales avances de la ciencia y la técnica, la automatización e informatización se han hecho sentir en las mediciones y en el aseguramiento metrológico de su calidad.

El trabajo tiene como objetivo exponer argumentos sobre la implementación de un Sistema de Gestión de las Mediciones en una organización y proponer la evaluación de su eficacia. También plantear métodos, herramientas básicas y medidas dirigidas a la gestión y sostenibilidad de un sistema eficaz en dicha organización con vista a la satisfacción de las necesidades y expectativas de los clientes y encaminarse hacia la Excelencia en base metrológica.

### 1. INTRODUCCION

Los avances de la ciencia y la técnica unido a la automatización y a la informatización se han hecho sentir en las mediciones y en los medios para el aseguramiento de la calidad de las mediciones, esto ha conllevado a la calibración de los sistemas o lazos de medición que están asociados al funcionamiento, control y garantía de la seguridad técnica de los equipos, las instalaciones y las personas. [1]

En la actualidad ya los ciclos de vida media de los productos se han reducido drásticamente en muchos sectores, ha aumentado la complejidad de los productos y servicios técnicos y las nuevas tecnologías. En paralelo la demanda de los servicios metrológicos con laboratorios competentes se incrementa paulatinamente entrando así en una nueva era donde está imperando la innovación e inversiones en las capacidades metrológicas y su diseminación, lo cual es esencial para ajustarse a la tendencia de la demanda productiva y de servicios que se genera desde la actualidad hacia los próximos años. [1]

Teniendo en cuenta lo antes expuesto y el desarrollo tecnológico mundial para los próximos años, es que es necesario que la organización, consciente de la importancia de la satisfacción de las necesidades y expectativas de sus clientes, tendrán que contar con una base sólida metrológica, ya que:

- a) Muchos equipos de medición están asociados con la seguridad técnica, la salud de las personas y las transacciones comerciales, estos enmarcados en la Metrología Legal.
- b) Hay que cumplir rigurosamente con los requisitos de los documentos legales, regulatorios y normativos establecidos y que se pondrán en vigor en el país.
- c) Se requiere garantizar una elevada seguridad, eficiencia y eficacia en la operación, mantenimiento, fabricación de componentes y servicios técnicos asociados a los procesos y en los que se prestan.
- d) Hay que brindar y contar con resultados de las mediciones plenamente confiables y veraces.

Por otra parte la Economía Global de hoy depende de mediciones y ensayos confiables, comparables y seguros, los cuales son creíbles y aceptados internacionalmente.

### LA FILOSOFIA ACTUAL A NIVEL MUNDIAL ES: EL RESULTADO DE UNA MEDICION, DE UN ENSAYO ACEPTADO EN CUALQUIER PARTE.

Atendiendo a que la Excelencia en base metrológica de una organización la definimos como la tendencia a conseguir resultados sobresalientes y sostenidos para sus partes interesadas, mejorando e innovando sistemáticamente y cumpliendo rigurosamente todos los requisitos legales, regulatorios y normativos metrológicos, permitiendo la satisfacción continua de sus clientes [2], es por tanto que:

El trabajo tiene como objetivos:

- a) Exponer argumentos sobre la implementación de un Sistema de Gestión de las Mediciones (SGM) en la organización y Lineamientos para la Vía hacia la Excelencia en base metrología.
- b) Proponer la evaluación de la Eficacia del Sistema de Gestión de las Mediciones.
- c) Plantear métodos, herramientas básicas y medidas dirigidas a la gestión y sostenibilidad de un sistema de gestión eficaz de las mediciones.

## 2. LINEAMIENTOS PRINCIPALES PARA EL ALCANCE DE LA EXCELENCIA EN BASE METROLOGICA

Actualmente en algunos países, fundamentalmente los que se encuentra en vía de desarrollo ó del Tercer Mundo, dado sus escasos recursos económicos tienen un avance rezagado del Aseguramiento Metrologico. Este rezago se manifiesta en diversas vertientes, por ejemplo:

- a) Trazabilidad no garantizada en todas las mediciones.
- b) Servicios metrologicos primarios insuficientes.
- c) Baja transferencia de tecnologías desarrolladas en materia metrologica.
- d) No poder contar con todos los patrones y materiales de referencia.
- e) Contar con por laboratorios competentes.

Por otra parte, por ejemplo, partiendo de la situación que se expresa a continuación:

- ✓ Dificultades para la garantía de la trazabilidad.
- ✓ Limitaciones en los servicios metrologicos en algunos laboratorios estacionarios.
- ✓ Problemas con la garantía del servicio de calibración/ensayos in situ.
- ✓ No se cuenta con todos los equipos de medición de reservas en algunas instalaciones.
- ✓ No todos los laboratorios pueden demostrar la Competencia Técnica (ISO/IEC 17025:2006).
- ✓ Se requiere la sustitución de algunos equipos de medición no conformes con el sistema internacional de medidas implantado.

**Planteamiento** Realizamos estudios y proponemos, para la adopción por cualquier organización, métodos, herramientas y medidas técnico-organizativas para la Vía hacia la Excelencia en base metrologica en lo adelante, en particular:

### a) Diagnóstico Metrologico profundo [4]

- Revisión bibliográfica
- Conocimiento de las características de las organizaciones, sus objetivos y su visión a corto, mediano y largo plazo.
- Consideración de los resultados de las inspecciones y auditorias metrologicas, así como de su atención a las Mediciones y su eficacia, competencia de sus laboratorios, confiabilidad de sus mediciones, servicios metrologicos a los clientes, otros.
- Entrevistas.
- Trabajo en equipo.

### b) Manual de la Metrología establecido [5][6]

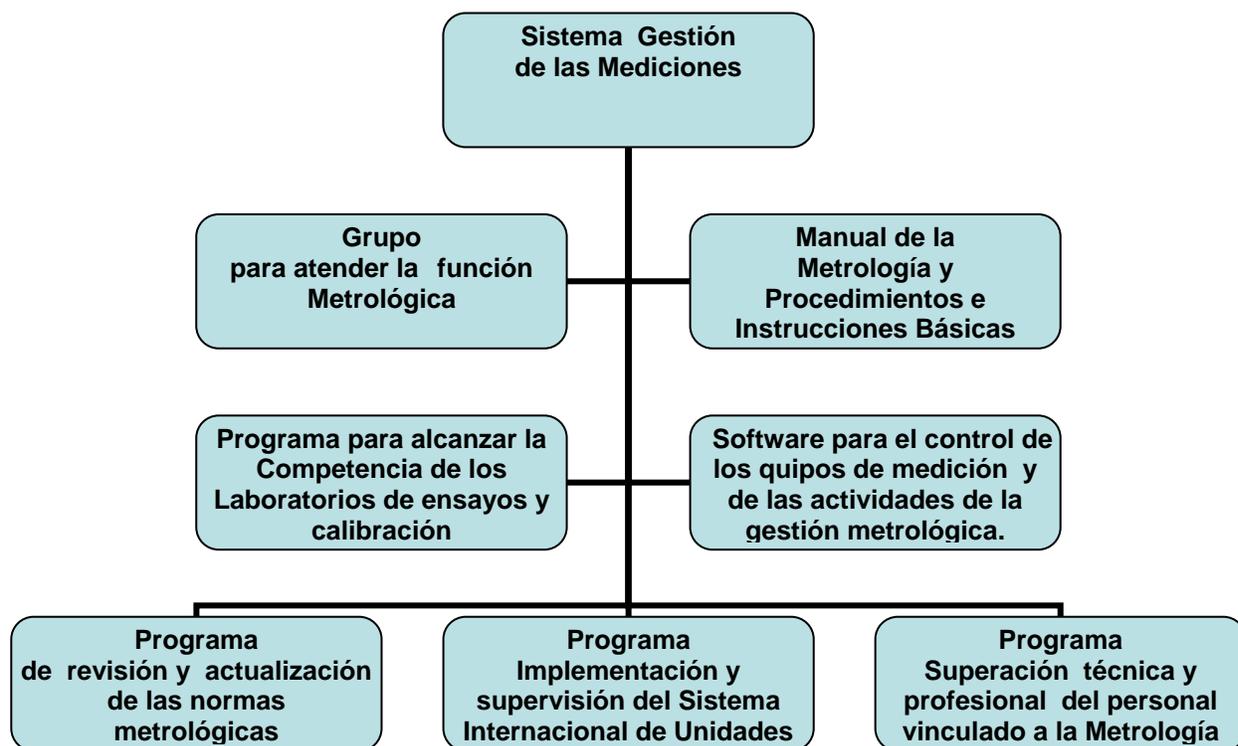
- Tiene como objetivo normalizar y establecer regulaciones generales para la actividad de metrología en la organización.
- Contiene el desarrollo de varios Capítulos, ejemplo, Alcance, Términos y definiciones, Marco Legal, Responsabilidades, autoridad e interrelación del personal, Recursos Humanos y Capacitación, Revisión por la Dirección del sistema de gestión de las mediciones, Documentación, Compra de equipamiento metrologico. Proveedores externos, Medición, análisis y mejora del sistema de gestión de las mediciones.

### c) Herramienta Informática aplicada [6]

Software integral corporativo con gran capacidad de memoria para el control de los equipos de medición y la gestión metrologica para una organización configurada en diferentes niveles desde la base hasta la dirección corporativa. (Está aplicado en una organización con unas 40 empresas subordinadas).

Se compone de varios módulos, que registran, controlan e informan, por ejemplo:

1. Inventario de equipos de medición con los datos técnicos, localización, proceso, proveedor, etc.
  2. Resultados de Calibraciones.
  3. Planes de calibración/verificación con intervalos.
  4. Gestión documental.
  5. Desempeño del personal.
  6. Otros.
- d) **Diseño de un Sistema de Gestión de las Mediciones acorde a las características de la organización según la ISO 10012:2007.** [4]



**e) Estado de la implementación de la Norma ISO 10012.2007 en la organización.**

Elaboración de una Guía (Lista de Chequeo con las preguntas por requisitos y una puntuación valorativa de los mismos) para llevar a cabo la Evaluación cuantitativa del estado de la implementación de los requisitos de la norma.

**f) Evaluación de la Eficacia del Sistema de Gestión de las mediciones (SGM). [7]**

Tiene como objetivo medir la Eficacia del Sistema de Gestión de las Mediciones por la alta dirección pues con ella se puede constatar, por ejemplo, el estado de cumplimiento de los objetivos y las tareas, planes de calibración, no conformidades, acreditación de laboratorios, requisitos legales y normativos y otros, con vista a facilitar la toma de decisiones y acciones de mejora.

La presente herramienta que exponemos es propia, salida de los diferentes análisis y consultas realizadas y la aplicación según el siguiente método:

1. Elaboración de los aspectos a evaluar y sus criterios de aceptación.

De acuerdo a nuestras condiciones definimos las siguientes entradas para la revisión:

- Objetivos de la calidad para el SGM
- Retroalimentación del cliente.
- Resultados de las auditorias/inspecciones asociadas a la metrología.
- Estado de las acciones correctivas y preventivas
- Desempeño de las mediciones y de la confirmación metrológica en los procesos
- Evaluación del cumplimiento de los requisitos legales y otros requisitos.

2. Se analizó y adoptó dar a cada entrada de la revisión una puntuación máxima de 100 puntos, por lo que la Evaluación total llegaría hasta 600 puntos. Establecimos inicialmente un valor mínimo de 480 puntos para considerar un Sistema Eficaz (en fase posterior subiremos a 571 puntos).

3. Aprobación y puesta en vigor de una Instrucción gerencial conteniendo todas las entradas y

criterios de aceptación, incluyendo algunos ejemplos generales de la aplicación.

4. Presentación periódica por las empresas subordinadas a la organización de una autoevaluación de su sistema de gestión de las mediciones aplicando la instrucción antes referida.
5. Realización de auditorias metrológicas a las empresas por un equipo de evaluadores seleccionados para la verificación in situ con evidencias y determinación de la conformidad de su autoevaluación con la realidad que se detecta.
6. Análisis de las informaciones recogidas por los evaluadores y emisión por estos de un informe con una tabla resumen adjunta con la evaluación que se obtiene sobre el estado del Sistema de Gestión de las mediciones en la empresa auditada.
7. Evaluación trimestral de la Eficacia del Sistema de gestión de las mediciones a nivel corporativo considerando los resultados de las auditorias realizadas.

A continuación mostramos como se presentaría y evaluaría el resultado.

**Tabla modelo representativa del Resultado de la Evaluación de la Eficacia**

Entradas	Criterios	Puntuación por criterio (Puntos)	Puntuación por entrada (Puntos)
Objetivos de la calidad del Sistema de Gestión de las Mediciones	Indicador	50	100
	Acciones y metas en tiempo	50	
Retroalimentación del cliente	Grado de satisfacción de clientes	50	100
	Acciones sobre No Conformidades	50	
Resultados auditorias e inspec-	Se cumple el Programa de Auditorias	40	100

ciones asociadas a la Metrología	internas		100
	Número de Reportes de No Conformidades mayores	30	
	Auditorías externas. Número de señalamientos.	30	
Estado de las acciones correctivas y preventivas	Acciones correctivas	40	100
	Acciones preventivas	40	
	Relación Acciones Preventivas y correctivas	20	
Desempeño de las mediciones	Planes de calibración y verificación	20	100
	Equipos No calibrados ó verificados, no ajustados ni protegidos.	30	
	Equipos No Conformes	20	
	No Conformidades del Sistema de Gestión de las Mediciones	20	
	Programa Acreditación de Laboratorios.	10	
Cumplimiento de los requisitos legales	Sistema Internacional de Unidades	20	100
	Metrología Legal	50	
	Exigencia Industrial	30	
<b>TOTAL</b>			<b>600</b>

### 3. RESULTADOS

La dinamización del comercio a nivel mundial, ha posibilitado que la Metrología haya adquirido mayor importancia y se hace más énfasis en la relación que existe entre ella y la calidad, entre las mediciones y el control de la calidad, la calibración, la acreditación de laboratorios, la trazabilidad y la certificación.

Por otra parte también ha crecido el reconocimiento de la metrología y de los sistemas de mediciones y ensayos, así como del reconocimiento mutuo de aquellas actividades que involucran mediciones. [4]

Las mediciones son la clave para una organización, pues si no se puede medir no se puede controlar y por ende no se puede gestionar. [3]

Las mediciones son importantes pues: [4]

- ❖ Brindan las evidencias necesarias de la calidad.
- ❖ Constituyen la base sobre la cual se fundamentan todas las transacciones comerciales.
- ❖ Desempeñan un papel decisivo en la protección e higiene del trabajo.
- ❖ Coadyuvan a la obtención de las evidencias científicas válidas para la credibilidad de los resultados de la investigación.

El método presentado de la Evaluación de la Eficacia ha sido aplicado en nuestro país desde el inicio del 2011 en una organización con 40 empresas subordinadas de diferentes temáticas, por ejemplo: empresas eléctricas, centrales termoeléctricas, ingeniería, mantenimiento, automática y comunicaciones, otras.

Los resultados obtenidos de la Evaluación de la Eficacia de las empresas de la organización ha sido el siguiente:

Resultados de la evaluación por trimestre y años.

Eficacia	2011				2012	
	I	II	III	IV	I	II
Excelencia	-	-	-	-	1	1
Muy Bien	1	2	2	4	5	8
Bien	8	10	12	15	16	17
Aceptable	24	21	20	16	14	11
No Eficaz	7	7	6	5	4	3
Total de empresa	40	40	40	40	40	40

NOTA: Aclaración del resultado cuantitativo antes expuesto de la Evaluación de la Eficacia:

- a) Excelencia – De 571 a 600 puntos.
- b) Muy Bien – De 551 a 570 puntos
- c) Bien – De 521 a 550 puntos
- d) Aceptable – De 480 a 520 puntos
- e) No Eficaz – Hasta 479 puntos.

Ejemplo del resultado de una Evaluación de la Eficacia de una empresa según las Entradas de revisión establecidas.

#### Situación

- a) Objetivos de calidad para el SGM. (100 puntos)
  1. Se cumplieron los 8 objetivos, los 24 indicadores y las 52 acciones previstas en el período.
- b) Retroalimentación del cliente. (90 punto)
  1. Grado de satisfacción de los clientes - un 80%.
  2. Se tomaron 20 acciones las cuales eliminaron todas las causas de no conformidad de quejas o reclamaciones de los clientes.
- c) Resultados de las auditorias/inspecciones asociadas a la metrología. (100 puntos)
  1. Se cumple el programa de auditorias internas, no se ha redactado ningún reporte de no conformidad mayor y ni hubo señalamientos por auditoria externas.
- d) Estado de las acciones correctivas y preventivas. (100 puntos)
  1. Se cumplieron las 20 Acciones correctivas.
  2. Las 25 Acciones Preventivas se ejecutaron.
  3. Relación positiva de Acciones preventivas y correctivas.
- e) Desempeño de las mediciones y de la confirmación metrológica. (91 puntos)
  1. El plan de calibración y verificación se cumplió al 100%.
  2. Los 10 equipos No Conformes detectados se encuentran controlados.
  3. Se encuentran controladas el 80% de las 10 No Conformidades de productos y servicios.
  4. Las no conformidades del SGM han sido controladas al 80%.
- f) Evaluación del cumplimiento de los requisitos legales y otros requisitos (ejemplos). (90 puntos)

1. 2 equipos claves no están conformes con el Sistema Internacional de Unidades.
2. No se han aplicado Medidas de Contravención.
3. El laboratorio de calibración aún no demuestra su competencia técnica.

Resultado de la Evaluación de la Eficacia de una empresa, según las Entradas de revisión (inciso f del planteamiento en el punto 2)

Entradas para la revisión	Puntos	
	Máximo a lograr	Obtenidos
a)	100	100
b)	100	90
c)	100	90
d)	100	100
e)	100	91
f)	100	90
Total de empresa	600	561

El Sistema de Gestión de las Mediciones en el período es Eficaz, ya que supera ampliamente los 480 puntos y está próximo en alcanzar la fase de la Excelencia al obtener 561 puntos.

#### 4. DISCUSION

Como alternativa al desarrollo vertiginoso en la que está inmerso la humanidad y las exigencias en materia metrológica, las diferentes herramientas y métodos propuestos aplicados en varios tipos de empresas nos mostraron virtudes y posibilidades reales de mejorar en cuanto a:

1. Gestionar las actividades metrológicas.
2. Tener bajo control y seguimiento a los equipos de medición.
3. Mejorar paulatinamente la calidad de las mediciones y de los procesos de mediciones
4. Disminuir los riesgos de mediciones incorrectas.
5. Incrementar la confianza en la validez de los resultados de las mediciones.
6. Dar seguimiento a los requisitos legales.

Por otra parte también nos posibilitan tener una idea cuantitativa del estado en que se encuentran la implementación del Sistema de Gestión de las Mediciones y de la Eficacia.

La importancia de las mediciones y su aseguramiento metrológico para las actividades de

las Normas vigentes que son certificables, me convoca a pensar y profundizar en que la norma ISO 10012.2003 "Sistema de Gestión de las Mediciones. Requisitos", la pudiera considerar e incluirla en un tipo de certificación, dado por sus objetivos concretos para las organizaciones.

#### 5. CONCLUSION

El desarrollo actual ha implicado una mayor exigencia en el aseguramiento metrológico y de la calidad de las mediciones, siendo vital la implementación de un Sistema de Gestión de las Mediciones Eficaz.

El método aplicado de Evaluación de la Eficacia de un Sistema de Gestión de las Mediciones ha sido una herramienta eficaz para la dirección empresarial al posibilitar conocer y determinar el grado en que se encuentran afectados o cumplidos aspectos e indicadores importantes y sensibles de la producción, los servicios y la seguridad técnica.

Finalmente proponemos para la adopción por cualquier organización los métodos, herramientas y medidas técnico-organizativas presentadas como dirección para tomar la **Vía hacia la Excelencia en Base Metrológica en los próximos años.**

#### 6. REFERENCIAS

- [1] EURAMET Estrategia al 2020, [www.euramet.org](http://www.euramet.org),
- [2] I. Navarro, Excelencia en base metrológica, [www.isaacnavarro.es/pdf/forcal2.pdf](http://www.isaacnavarro.es/pdf/forcal2.pdf), 2012.
- [3] M. Lefcovich, Estadística aplicada a los negocios, [www.GestiPolis.com](http://www.GestiPolis.com), 2010.
- [4] J. G. Rodríguez, Concepción de un sistema de gestión de las mediciones para la Unión Eléctrica de Cuba, Revista 2-3 de Normalización, "Evento de Metrología 2008" Cuba, pág. 16 – 23, 2008.
- [5] J. G. Rodríguez, M. Carvajal Manual de la Metrología, Revisión 01, Cuba, Septiembre 2011.
- [6] J.G. Rodríguez, T. García, E. Veitía, A. Pérez y J.O Saavedra, Herramientas básicas para la Implementación de un Sistema de Gestión Metrológica corporativo, Taller Confimet, Simposio Internacional de Seguridad en la Industria Eléctrica, Cuba, 2009.
- [7] J.G. Rodríguez, UD-IM 0001 Manual de Procedimientos Generales. Instrucción general para medir la eficacia del Sistema de Gestión de las Mediciones, Cuba, Abril 2011.

## ANÁLISIS Y EVALUACIÓN DE ERRORES DETECTADOS EN LA UTILIZACIÓN DE INSTRUMENTOS OFTÁLMICOS

Luis C. Martorelli, Néstor A. Alberdi, María Agustina Biotti, Javier R. Bergamini  
Laboratorio de Óptica, Calibraciones y Ensayos. Facultad de Ciencias Astronómicas y Geofísicas.  
Universidad Nacional de La Plata.  
542214274914 [lmoptica@yahoo.com.ar](mailto:lmoptica@yahoo.com.ar)  
Carlos Álvarez Martín, Florencia E. Toledo  
Comisión de Investigaciones Científicas (CIC) Provincia de Bs. As.  
542214274914 [florenciaetoledo@gmail.com](mailto:florenciaetoledo@gmail.com);  
Pedro Sismondi  
Laboratorio de Metrología Mecánica. Universidad Nacional de Rosario  
542214274914 [pedrosismondi@fibertel.com.ar](mailto:pedrosismondi@fibertel.com.ar)

**Resumen:** Este trabajo se desarrolla en el Laboratorio de Óptica, Calibraciones y Ensayos de la UNLP dentro del Proyecto: "Metrología Óptica en Salud Visual", incluyendo el análisis de los errores que involucran a dos instrumentos ópticos utilizados en Salud Visual, el Oftalmómetro y el Frontofocómetro. Se describen los errores tanto de los propios instrumentos, como de las técnicas de medición para ambos. La discusión plantea el modo de utilización de estos instrumentos, y la necesidad de elaborar procedimientos de ensayo y de medición para los profesionales. Se pretende, en un futuro, construir patrones de calibración y desarrollar técnicas de validación necesarias.

### 1. INTRODUCCIÓN

En el campo de la Salud Visual hay dos instrumentos que son utilizados cotidianamente por el profesional de la Óptica Oftálmica y de la Contactología; el Frontofocómetro que determina la potencia de vértice de las lentes oftálmicas para anteojos, medida en Dioptrías (D) y el Oftalmómetro que permite medir el radio de curvatura de los meridianos principales, de la cara anterior de la córnea o de la curvatura posterior de las lentes de contacto, tanto en milímetros como en Dioptrías (mm o D) <sup>(1, 2, 3)</sup>.

Ambos instrumentos tienen injerencia directa en la elaboración y control de sistemas ópticos correctivos para la Salud Visual del paciente. El Frontofocómetro es un instrumento comúnmente utilizado en las Ópticas, siendo su presencia un requisito necesario para la habilitación de las mismas por el Ministerio de Salud de la Nación, a lo largo de todo el territorio Argentino. Cumple la función de determinar la potencia de un cristal o lente refractiva construida para corregir los defectos visuales del paciente. Todo laboratorio de desarrollo y construcción de estas piezas, así como las propias casas de Óptica que conforman la estructura final del sistema del antejo, poseen este instrumento.

Los valores obtenidos por el Oftalmómetro son indicados por el contactólogo al laboratorio de lentes de contacto, quien construye las lentes según estos

valores. El presente trabajo se ha desarrollado en el área de Metrología Óptica del Laboratorio de Óptica, Calibraciones y Ensayos (LOCE-FCAG-UNLP), y ha permitido evaluar una serie de errores que se producen tanto por defectos humanos, como del entorno de medición y del propio instrumento. El LOCE-UNLP está desarrollando una serie de procedimientos de medición y calibración, en el marco de un Proyecto de Metrología Óptica en Salud Visual, que están especialmente destinados al uso y aplicación por el profesional de técnicas de medición y procedimientos de ensayo adecuados al Frontofocómetro y al Oftalmómetro <sup>(4, 5, 6, 7, 8)</sup>. El proyecto, entre otras cuestiones, pretende elaborar los parámetros metrológicos adecuados a ambos, para desarrollar patrones de calibración y verificación locales y generar procedimientos de ensayo específicos. Se pretende asegurar la trazabilidad y el rango mínimo de error aceptable en estos instrumentos, así como capacitar al profesional en su uso y en el entendimiento de variables metrológicas necesarias para definir la trazabilidad instrumental <sup>(4, 6, 7, 8)</sup>. Teniendo en cuenta que en la Republica Argentina y en general en los países de Sudamérica hay una gran ausencia de laboratorios o entidades nacionales acreditados, que verifiquen este tipo de instrumental, y teniendo en cuenta las implicancias que se desprenden para la Salud Pública, el Laboratorio de Óptica, en función de su programa de investigación y desarrollo en el área de Metrología Óptica, plantea esta problemática.

Los objetivos del presente trabajo se enmarcan en:

- 1) Determinar y definir los errores que se introducen en la medida de la potencia sobre el cristal oftálmico.
- 2) Evaluar y definir los errores que se introducen en la medición de la curvatura de la córnea.
- 3) Verificar y contrastar los requisitos existentes dentro de las normativas vigentes tanto de la serie UNE-EN como ISO.
- 4) Evaluar y sistematizar en el campo del trabajo profesional, los errores existentes durante las mediciones con ambos instrumentos.

**2. METODOLOGIA**

**A. Introducción: Oftalmómetro**

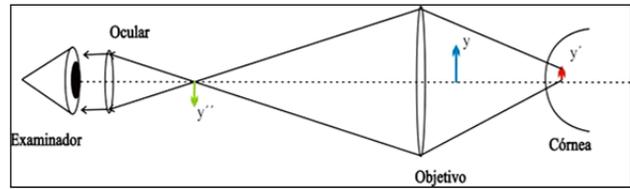
La oftalmometría es la técnica de medición de la curvatura de la cara anterior de la córnea, en los 3 ó 4 mm centrales. Debido a la capa lagrimal que recubre la córnea, la superficie corneal se comporta como un espejo convexo. Un objeto de tamaño conocido, a una distancia dada de una superficie reflectante convexa se reflejara formando una imagen. Midiendo el tamaño de la imagen formada por reflexión se obtendrá el radio de curvatura de dicha superficie.

Este instrumento consta de dos miras luminosas, (Fig. 2) que se reflejan en la córnea, cuya distancia de separación será el objeto conocido (Fig. 3 y 4). El reflejo que se obtiene de las miras sobre la córnea estará separado por una distancia que es la imagen que se busca medir.

El eje óptico del instrumento está construido alrededor de un microscopio para poder observar la imagen formada en la córnea. Como puede observarse en la Fig. 1, el objeto y genera una imagen virtual, derecha y menor ( $y'$ ) en el interior de la córnea. Dicha imagen es tomada por el objetivo y transformada en la imagen  $y''$  para ser captada por el ocular y observada por el profesional<sup>(1, 2, 3, 9, 10)</sup>.

El radio de curvatura se obtiene a partir de la siguiente ecuación:

$$r = \frac{2Sy''}{y\beta'ob} \quad (1)$$



**Fig. 1:** Esquema de Oftalmómetro.



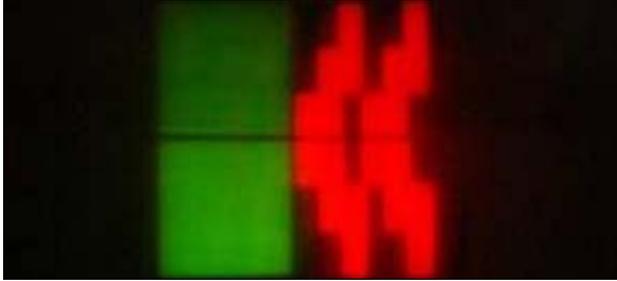
**Fig. 2:** Oftalmómetro Javal

- r: radio de curvatura de la córnea.
- S: distancia objeto.
- $y''$ : tamaño de la imagen generada por el objetivo.
- y: tamaño objeto
- $\beta'ob$ : aumento lateral del objetivo.

Dicha ecuación realiza una aproximación: considera la distancia imagen ( $S'$ ) igual a la distancia focal ( $F'$ ) de la superficie reflectante (Véase Fig. 5). Así mismo, la ecuación conlleva una aproximación paraxial<sup>(3)</sup>.



**Fig. 3:** Observación de la imagen reflejada en el ojo.



**Fig. 4:** Imagen de las miras sobre el ojo el paciente, visto a través del Oftalmómetro.

La medida obtenida con las técnicas de oftalmometría o queratometría es crítica en la adaptación de lentes de contacto. Este valor es el que permitirá definir qué radio de curvatura tendrá la lente que luego se le adaptará al paciente, de acuerdo al radio de curvatura que tiene su córnea.

La córnea humana tiene aproximadamente en promedio una potencia de 40,00 a 45,00 D, siendo 43,00 <sup>(1)</sup> ó 44,00 D <sup>(2)</sup> el número que se considera normal, estas potencias corresponden a radios de curvatura entre los de 8,44 a 7,50 mm. Esto nos indica que un error de 0,04 mm en la medida traerá 0,25 D de error cuando nos movemos cerca de radios de 7,50 mm. Teniendo en cuenta que, en la mayoría de estos instrumentos, la escala de medición tiene una división mínima de 0,25 D, este error resultara significativo en la medida.

**i. Evaluación y Análisis de Errores.**

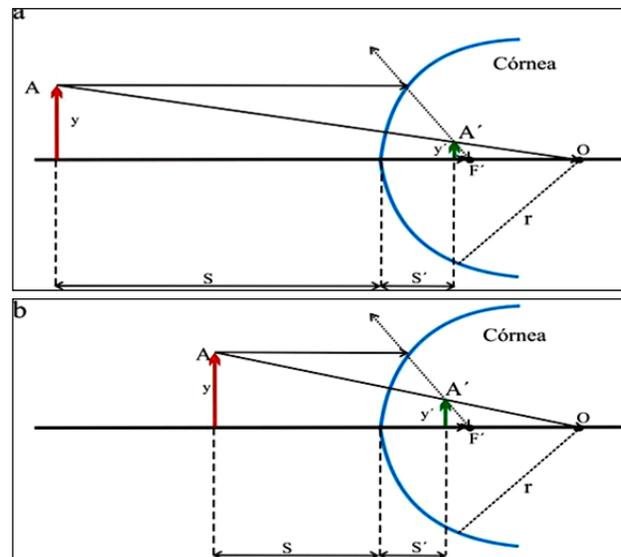
Nuestro análisis nos llevó a considerar para el presente trabajo los siguientes errores, los cuales es posible minimizar aplicando procedimientos adecuados.

- **Enfoque del Ocular:** el enfoque incorrecto nos introduce un error crítico en la medida, debido a la acomodación del ojo del contactólogo. Los oftalmómetros utilizan un retículo que debe ser enfocado correctamente antes de realizar la medida. Si el profesional está enfocando por delante del plano focal, todo el instrumento debe ser desplazado hacia delante generando que las imágenes tengan un tamaño mayor. El hecho de que la imagen formada se encuentre más cercana al objetivo, (Fig. 1), generará un desplazamiento axial de la misma. Estas variaciones producirán una medida errónea, debido a que, como se explicó con anterioridad, el principio básico empleado para

calcular el radio de curvatura, utiliza el tamaño de la imagen obtenida por reflexión. Dicho tamaño depende de la distancia del objeto, por ende variará con aquella. Como puede observarse en la Figura 5a, para un objeto A de altura  $y$ , a una distancia  $S$  del vértice de una superficie reflectante convexa se obtiene una imagen  $A'$ , de altura  $y'$  a una distancia  $S'$  del vértice de dicha superficie; sin embargo, cuando la distancia  $S$  es menor, se obtiene una imagen de mayor altura y menor distancia al vértice,  $S'$  (Fig. 5b).

- **Centrado:** El área de medida efectiva depende de la apertura del objetivo de observación del instrumento, lo cual da lugar a un área de medida útil de la córnea que varía entre los 2 mm y los 3,5 mm en los distintos modelos de oftalmómetro <sup>(3)</sup>. Como el radio de curvatura de la córnea naturalmente tiende a aplanarse hacia la periferia es muy importante el correcto centrado al realizar la medida. Este error en córneas normales no es mayor a 0,05 mm ó 0,25 D <sup>(3)</sup>.

- **Coincidencia de ejes ópticos:** Debido al aplanamiento que sufre la córnea, deben ser coincidentes ambos ejes ópticos, tanto el del oftalmómetro como el del ojo examinado. Para esto el paciente debe mantener la mirada en un punto fijo, mientras se realiza la medida. Si estos ejes no coinciden, la medida no será tomada en el centro corneal obteniendo, finalmente, un radio de curvatura mayor al real.



**Fig. 5:** a. Marcha de rayos de la reflexión en una superficie reflectante convexa. b. Variación de la

*distancia objeto para la reflexión en la misma superficie.*

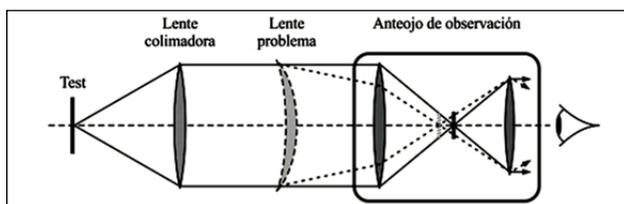
**ii. Requisitos de la Norma:**

El uso prolongado de los instrumentos lleva consecuentemente a que los mismos, puedan presentar desvíos en las mediciones después de un cierto tiempo. Para controlar el correcto funcionamiento del oftalmómetro la norma (UNE-EN ISO 10343:2010, inciso 4.2) <sup>(8)</sup>, realiza las siguientes especificaciones para los patrones de verificación: Se utilizan esferas de metal pulidas, perfectamente reflectantes <sup>(10)</sup>. Estas esferas deberán contar con parámetros que deben ser contrastados (inciso 5.2) y estos son:

- a- Tres intervalos de radio de curvatura:  $\leq 6,8$  mm, 7,5 mm a 8,1 mm y  $\geq 9,1$  mm.
- b- Incertidumbre del radio de curvatura de la esfera:  $\leq 1 \mu\text{m}$ .
- c- Desviación local de la esfericidad:  $\leq 0,5 \mu\text{m}$ .
- d- Rugosidad superficial:  $\leq 0,05 \mu\text{m}$ .
- e- Diámetro de la superficie efectiva:  $\geq 6$  mm.

**B. Introducción: Frontofocómetro manual.**

Este instrumento (Figura 7) es utilizado a diario para la determinación del poder de vértice posterior de las lentes oftálmicas, de la posición del centro óptico de las mismas y de la orientación de las lentes cilíndricas, estos dos últimos son puntos necesarios para la correcta confección de un antejo.



**Fig. 6:** Esquema de frontofocómetro.

En la actualidad la principal aplicación que da el profesional a este instrumento es la contrastación de los cristales con los datos aportados por el laboratorio según prescripción específica del equipo competente en Salud Visual. Por otro lado se aplica constantemente en el armado del propio antejo, y para la orientación del eje de simetría cilíndrico, en el caso de correcciones astigmáticas. También para ubicar el centro óptico de la lente coincidente con el centro pupilar del paciente, para un posterior montaje. De esta forma, alineamos el centro óptico

del antejo al del ojo, previniendo que se produzcan efectos indeseados.



**Fig. 7:** Frontofocómetro

**i. Evaluación y Análisis de Errores.**

• *Enfoque del ocular:* Es el punto más crítico en la determinación de la medida de la potencia de vértice de la lente, ya que el mismo puede introducir errores del orden de 0,50 a 1,00 D <sup>(9)</sup>, siendo este error sustancialmente significativo dependiendo de la potencia de la lente.



**Fig. 8:** Test luminoso y retículo con escala graduada, sistema centrado

- *El cero de la escala:* Puede verse desplazado por el deterioro de las partes mecánicas, debido al uso que se le da al instrumento. Este error puede quedar enmascarado con la calibración del ocular
- *Cono de apoyo:* En lentes con curvatura pronunciada quedara un espacio entre el vértice de la lente y el cono de apoyo del instrumento. Esto genera que dicho vértice no coincida con el plano focal imagen del instrumento, ubicado en el cono de apoyo. Este error puede alcanzar 0,25 D en lentes de 20,00 D <sup>(3)</sup>.
- *Centrado de la lente:* Si la lente a medir se posiciona fuera del centro óptico del instrumento, se genera un desplazamiento de la imagen del *test* con respecto al centro del *retículo graduado* (Fig. 8). Esto da lugar a un efecto prismático indeseado.
- *Coincidencia de eje óptico:* La posición del observador respecto del ocular del instrumento induce error, generando imágenes astigmáticas. Esto se debe a la no coincidencia del eje óptico del sistema con el eje óptico del observador.

**ii. Requisitos de la Norma.**

El trabajo permitió analizar, en el caso del frontofocómetro, los parámetros de las lentes patrones esféricas para la calibración de la medición del poder de vértice posterior (UNE-EN ISO 9342-1:2006 inciso 4.2) <sup>(7)</sup>. Para poder cumplir con los requisitos de los patrones es necesario determinar las siguientes variables:

- a- Radio de curvatura de las superficies.
- b- Espesor de centro.
- c- Diámetro.
- d- Índice de refracción de los materiales.

La Tabla 1, especifica las características que deben verificar los cristales ópticos, del tipo Crown con índice de refracción *nd*: 1,523 ± 0,002 y *ne*: 1,525 ± 0,002. Las mismas deben contar con una apertura libre de al menos 15 mm.

En el inciso 5.1 de la Norma <sup>(15)</sup>, se define la tolerancia en el poder de las lentes patrones esféricas. Las tolerancias indicadas depende de la potencia de la lente: las lentes de -25 D y +25 D tienen una tolerancia de 0,03 D; las lentes de -20 D, -15 D, +10 D y +15 D la tolerancia es de 0,02 D; y para las lentes de -10 D, -5 D y +5 D la tolerancia es de 0,01 D.

**3. DISCUSIÓN**

El presente trabajo desarrollado en el área de los profesionales de la Salud Visual, y los laboratorios de fabricación de ópticas oftálmicas, ha dado como primeras conclusiones una serie de problemas relativos en el uso y aplicación de estos instrumentos, que se definen de la siguiente manera:

**Tabla 1:** Características de las lentes indicadas por la Norma

Potencia de Vértice Post. Nominal m <sup>-1</sup> (D)	Potencia de Sup. Post. Nominal m <sup>-1</sup> (D)	Rango de poder para la Potencia de Sup. Post m <sup>-1</sup> (D)	Rango para el Espesor de Centro mm
-25	-25	± 1	2-6
-20	-20		2-6
-15	-15		2-6
-10	-12		2-8
-5	-9		2-8
+5	-5		3-7
+10	-3		3-7
+15	-1		5-7
+20	0		7-9
+25	0		9-11

- a) Escaso conocimiento por el profesional de los errores que se cometen durante el uso de ambos instrumentos.
- b) Desconocimiento de los desvíos de las mediciones ocasionados por el desgaste en cualquiera de los dos instrumentos.
- c) Necesidad de procedimientos generales y específicos en el campo de la calibración y la verificación de técnicas de ensayo y medición.
- d) Ausencia de certificación en la calibración y/o validación de métodos de verificación en ambos instrumentos.
- e) Escaso uso de los patrones de verificación existentes en el oftalmómetro.
- f) Inexistencia de patrones de verificación o calibración en el frontofocómetro.

- g) Falta de certificaciones en las importaciones que aseguren la contrastación y validación instrumental.

La existencia de algunas de las conclusiones anteriores conlleva a una incorrecta determinación de la curvatura de la cara anterior de la córnea, y/o de los parámetros que determinan la corrección visual adecuada que finalmente será utilizada por el paciente.

Los errores en la medida con el oftalmómetro provocan que las lentes de contacto, que se ordenan al laboratorio de fabricación no se ajusten adecuadamente a la córnea y que su movimiento durante el parpadeo no sea el correcto. Ambas cuestiones provocan incomodidad en el paciente o signos patológicos no detectables de forma inmediata. Además de los problemas visuales que esta situación conlleva, debe considerarse la pérdida de tiempo para el paciente y para el contactólogo, además de la posible pérdida monetaria para el profesional de acuerdo a la filosofía que tenga el laboratorio fabricante con respecto a los cambios.

Muchas veces estas lentes son utilizadas como único medio de corrección, como es el caso de personas con altos defectos visuales. Al ser estos sistemas ópticos completamente ajenos al ojo humano, es muy importante considerar los problemas de Salud Visual que las mismas pueden acarrear al paciente.

Los errores que se cometen en la medida de una lente oftálmica con el frontofocómetro pueden ser: en la determinación del poder de la lente, lo que generara un defecto o exceso de corrección; en la determinación del centro óptico de la lente, que provocara un efecto prismático indeseado; y la incorrecta orientación del eje óptico en caso de lentes cilíndricas, lo cual acarreará una inexacta corrección en el astigmatismo. Cualquiera de estos errores, que pueden presentarse de forma individual y/o conjunta, podrá generar síntomas de incomodidad visual, tales como cefalea, incomodidad en la lectura, vértigo, astenopia, etc.

#### 4. CONCLUSIONES

La incorrecta determinación de los parámetros específicos para la corrección de defectos visuales, así como, la ausencia de verificación de los instrumentos de medida acarrearán las consecuencias

ya descritas. Es por esto que se hace necesario prestar la máxima atención a esta problemática.

Por un lado es necesario que los profesionales de la óptica tengan los conocimientos necesarios que le permitan utilizar los instrumentos, minimizando los posibles errores que atañen al uso de los mismos. Permitiendo de esta manera, ejercer su trabajo con la máxima responsabilidad que estos casos exigen. Este trabajo nos permite, en la actualidad, estar desarrollando un proyecto de generación de patrones con técnicas de validación metrológicas, cuya finalización se prevé para marzo 2013.

#### REFERENCIAS

- [1] Grosvenor, T., *Optometría de Atención Primaria*, Editorial Masson, Barcelona, 2004.
- [2] Guerrero Vargas, J. J., *Optometría Clínica*, Universidad de Santo Tomas, Seccional Bucaramanga, Bucaramanga, 2006.
- [3] Martínez Corral M., Furlan W., Pons A., Saavedra G., *Instrumentos Ópticos y Optométricos. Teoría y prácticas*. Universitat de València. Col·lecció Educació. Sèrie Materials, Valencia, 1998.
- [4] ISO / IEC 17025, *General requirements for the competence of testing and calibration laboratories*, 2005
- [5] UNE-CE-167-2001. *Métodos de Ensayos Ópticos*
- [6] UNE-EN ISO 8598:1999, *Óptica e instrumentos de óptica. Frontofocómetros*.
- [7] UNE-EN ISO 9342-1:2006, *Óptica e instrumentos de óptica. Lentes patrón para la calibración de los frontofocómetros. Parte 1: lentes patrón para frontofocómetros usadas para medir lentes para gafas*.
- [8] UNE-EN ISO 10343:2010, *Instrumentos oftálmicos. Oftalmómetros*
- [9] Henson D. B., *Optometric Instrumentation*, Butterworth – Heinemann, Oxford, 1983.
- [10] Gil del Rio, E., *Óptica Fisiológica Clínica*, Ediciones Toray S.A., Barcelona, 1984.

# INGENIERÍA EN METROLOGÍA INDUSTRIAL UNA INNOVADORA Y VANGUARDISTA OPCIÓN EDUCATIVA

F. Mercader-Trejo<sup>1,\*</sup>, L. E. Narváez-Hernández<sup>1</sup>, R. Amezola-Luna<sup>1</sup>,  
A. Pérez-Martínez<sup>1</sup>, S. Medina-Valle<sup>1</sup>, R. Herrera-Basurto<sup>2</sup>.

<sup>1</sup>Universidad Politécnica de Santa Rosa Jáuregui, Carr. Qro. – SLP km 28.5 Parque Industrial Querétaro. Privada la Noria S/N Santa Rosa Jáuregui, Querétaro México. Tel: +52(442) 2409677 y 2911243, fmercader.upsrj@gmail.com (\*) autor de correspondencia.

<sup>2</sup>Universidad de Córdoba, Departamento de Química Analítica, Campus Rabanales Córdoba España, CP 14071. Tel: +34680593855, qa2hebar@uco.es

**Resumen:** Con la finalidad de identificar necesidades de formación profesional, la Universidad Politécnica de Santa Rosa Jáuregui (UPSRJ) realizó un estudio de pertinencia para la apertura de una nueva opción educativa que contribuya al desarrollo industrial, científico, tecnológico y social del estado de Querétaro y que tenga proyección de impacto hacia el resto del país. De dicho estudio se detectó la necesidad de contar con profesionistas capacitados en el campo de la Metrología, Productividad y Calidad. Considerando este resultado, en una reunión de trabajo con representantes de los sectores: académico, industrial y de investigación, se realizó el análisis de campos profesionales que define a la carrera de Ingeniería en metrología industrial como una innovadora y vanguardista opción educativa que atiende a las necesidades detectadas. En este trabajo se presentan los aspectos más relevantes del proceso del diseño curricular de la carrera teniendo como plataforma el modelo educativo basado en competencias.

## 1. INTRODUCCIÓN

El plan Querétaro 2010-2015, [i] a través del Eje de Desarrollo Social y Humano, concibe a la educación como una de las tareas principales de la acción gubernamental. Así mismo, dentro de la estrategia 3.1 de este eje, se menciona que el sistema educativo estatal debe estar orientado hacia las características económicas y sociales de la entidad en el marco de un contexto globalizado.

Considerando lo anterior y como una oportunidad para ampliar la oferta educativa a nivel superior del estado de Querétaro, la Universidad Politécnica de Santa Rosa Jáuregui realizó un estudio de pertinencia para encontrar la carrera con mayor demanda en los sectores productivo y social en la zona de influencia de la universidad, comprendida por los municipios de Corregidora, El Marqués, Huimilpan y Querétaro [ii].

En este trabajo se presentan los principales hallazgos que determinaron la creación una nueva carrera que involucre los ámbitos de la metrología, la productividad y la calidad.

Una vez integradas las necesidades, se planteó la creación de la carrera de ingeniería en metrología industrial para lo cual, con apoyo de un grupo de expertos en los tres ámbitos señalados, se realizó el diseño curricular de la carrera cuyos componentes principales se exponen en este estudio.

## 2. DESARROLLO

Este trabajo se desarrolló a través de las dos siguientes etapas:

### 2.1 Estudio de pertinencia

Para la realización de este estudio se aplicaron encuestas a 52 empresas, obtenidas sobre un universo de 580 empresas registradas en el directorio maestro empresarial de la Secretaría de Desarrollo Sustentable [iii]. Las empresas encuestadas están clasificadas como pequeñas, medianas y grandes. Todas ellas ubicadas dentro de la zona de influencia de la universidad. La encuesta aplicada incluyó los siguientes aspectos:

1. Características generales de la empresa (número de empleados, giro, ventas, exportaciones etc.).
2. Necesidades de personal (puestos que frecuentemente solicitan las empresas en las áreas administrativas y técnicas, habilidades y conocimientos).
3. Necesidades de capacitación (en las áreas técnicas y administrativas).

### 2.2 Diseño curricular

La metodología aplicada para realizar el diseño curricular de la carrera está de acuerdo al modelo educativo basado en competencias (EBC) que ha adoptado la UPSRJ de acuerdo a los lineamientos

marcados por la Coordinación de Universidades Politécnicas. El diseño curricular basado en competencias (DCBC) articula las características, necesidades y perspectivas de la práctica profesional con las del proceso formativo, utilizando una gran variedad de recursos que simulan la vida real para que los alumnos adquieran los conocimientos, habilidades, destrezas y actitudes que les permitan plantear, analizar y resolver problemas; tomar decisiones e involucrarse en la planeación y control de sus actividades dentro del contexto de su profesión. [iv]

El proceso de diseño se inicia con la definición de los campos de desempeño profesional (Matriz de campos profesionales) a través de la consulta con los sectores productivo, social y académico; a partir de ello, se definen las funciones asociadas a la profesión mediante el uso del análisis funcional (Matriz de suficiencia), metodología que permite identificar las competencias específicas que debe tener el egresado para desempeñarse satisfactoriamente en cualquier contexto. A partir de la matriz de campos profesionales y de suficiencia, se diseña el mapa curricular y el plan de estudios de la carrera.

### 3. RESULTADOS

#### 3.1 Estudio de pertinencia

Uno de los aspectos más relevantes de los resultados de las encuestas, está relacionado con las necesidades de capacitación identificadas por los empresarios, las cuales se listan a continuación.

1. Sistemas de gestión de calidad.
2. Seguridad e higiene laboral.
3. Integración de equipos de trabajo.
4. Inglés para el sector productivo
5. Planeación estratégica
6. Aseguramiento metrológico de procesos de medición.
7. Gestión ambiental.

Con el análisis de la información anterior, la mayoría de las necesidades de capacitación detectadas se pueden clasificar en 3 grandes temas que son: Metrología, Productividad y Calidad.

El 77 % de los encuestados pertenecientes al sector productivo reconocieron la necesidad, presente o futura, de contar con egresados en el área de la metrología, productividad y calidad ya sea dentro de su empresa o en otras compañías o sectores.

El 58 % de las empresas indicaron una necesidad futura de egresados profesionales en Metrología

para cubrir vacantes en un corto plazo. Más del 67 % de ellas consideran que existe tal necesidad en otras empresas o sectores (Figura 1).

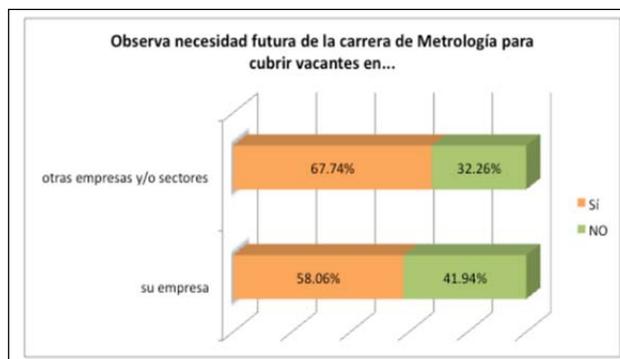


Fig. 1. Detección de necesidad de egresados en el campo de la Metrología.

Las empresas suelen tener dificultades al momento de buscar personal con conocimientos en metrología debido casi inexistente oferta actual. Las empresas señalaron que la Ingeniería en Metrología se encuentra entre los puestos más difíciles de cubrir (Figura 2), por lo que, requieren hacer inversiones en capacitación de empleados con perfiles diferentes a la necesidad identificada. Así mismo indicaron que para incursionar en el sector laboral, los alumnos egresados de una carrera que involucre a la metrología, la calidad y la productividad podrán colocarse sectores tales como: industrial, de servicios, centros de investigación e instituciones educativas. Dentro de estos sectores, las áreas que demandan más profesionistas en estos campos son: proyectos, ingeniería de planta, calidad, soporte técnico y producción.

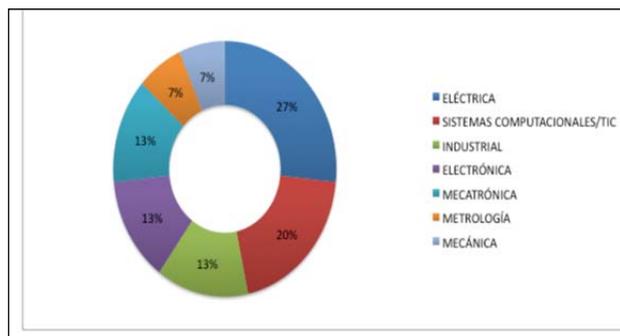


Fig. 2. Ingenierías de alta demanda con dificultades para cubrir vacantes.

#### 3.2 Diseño curricular

Con la información obtenida del estudio de pertinencia, la UPSRJ inició el proceso de DCBC de

una carrera que involucrara los 3 grandes temas detectados: Metrología, Productividad y Calidad. Se realizó una consulta a representantes de los sectores productivo, social y académico para definir la matriz de campos profesionales y de suficiencia. Con la información recabada se definió el nombre de la nueva carrera como Ingeniería en Metrología Industrial.

A continuación se describen los resultados encontrados.

### 3.2.1. Participantes

Para el desarrollo de las actividades de diseño curricular, se organizaron 3 mesas de trabajo integradas por los representantes de los diferentes sectores.

En la tabla 1 se encuentra el listado de las instituciones y empresas participantes en el diseño curricular de la carrera.

### 3.2.2. Matriz de campos profesionales

La matriz de campos profesionales representa a las áreas de las organizaciones donde se podrá incorporar el egresado de la carrera. Para definir la matriz de campos profesionales de la carrera de Ingeniería en Metrología Industrial, en las mesas de trabajo, los participantes propusieron las funciones en las que se desempeñará el egresado. En la tabla 2 se presenta la matriz de campos profesionales elaborada con la información recopilada, partiendo de dos campos profesionales: Metrología y Producción y Calidad. Los objetos del perfil profesional dan respuesta a la pregunta ¿En qué se desarrolla el egresado en el sector y subsector correspondiente dentro de la organización?. Los cuatro objetos identificados fueron: a) procesos de medición, b) investigación y desarrollo en metrología, c) sistemas de gestión de calidad y d) control metrológico de la producción.

Para cada uno de los objetos del perfil profesional se identificaron las funciones que desempeñará el egresado. Éstas son la base del análisis funcional ya que se identifican, se desglosan y se ordenan de manera lógica y representan las actividades

productivas que el egresado podrá desarrollar en una empresa o en un conjunto representativo de ellas [v].

Ya que se está buscando la formación integral de nuevos profesionista, también se definieron un conjunto de valores que son deseables que el egresado adquiera y practique, los cuales son: ética, respeto, tolerancia, empatía, solidaridad, puntualidad, perseverancia, responsabilidad, honradez y disciplina, actitud de servicio, trabajo en equipo.

**Tabla 1. Participantes en el diseño curricular.**

Institución	Sector
Centro Nacional de Metrología	Servicios e Investigación
Centro de Ingeniería y Desarrollo Industrial (CIDESI)	Educación e Investigación y Servicios
Universidad Politécnica de Santa Rosa Jáuregui	Educación e Investigación
Universidad Politécnica de Guanajuato	Educación e Investigación
Universidad Politécnica de Querétaro	Educación e Investigación
Instituto Tecnológico de Querétaro	Educación e Investigación
Universidad Tecnológica de Corregidora	Educación e Investigación
Universidad Aeronáutica de Querétaro	Educación e Investigación
Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada (CICATA)	Educación e Investigación
Centro Regional de Optimización y Desarrollo de Equipo de Celaya (CRODE)	Servicios e Investigación
Servicios de Ensayos de Aptitud (SENA)	Servicios
Asesores Independiente	Servicios
3D Metrisoft	Servicios
Comisión Estatal de Aguas	Servicios
Insourcing Professional Services	Servicios

**Tabla 2. Matriz de campos profesionales de la carrera de Ingeniería en Metrología Industrial**

I. CAMPOS PROFESIONALES (MACRO PROCESOS)	II. RELACIÓN DE LOS CAMPOS PROFESIONALES CON LOS SECTORES Y SUBSECTORES.		III. OBJETOS DEL PERFIL PROFESIONAL.	IV. FUNCIÓN
	NOMBRE DEL SECTOR	NOMBRE DE LOS SUBSECTORES		
Metrología	Sector Secundario	Alimentos, bebidas y tabaco. Automoción Construcción Electricidad, gas y agua Extracción y beneficio Industria manufacturera Industrias metálicas básicas Madera y productos de madera Minerales no metálicos Otras industrias manufactureras Papel, imprentas y editoriales Productos metálicos, maquinaria y equipo Química, derivados del petróleo, productos de caucho y plástico	Procesos de medición	Implementar sistemas de medición confiables a partir del uso de capacidades, conocimientos y habilidades metroológicas que garanticen los resultados y la evaluación de conformidad del producto, asegurando que éstos se conviertan en un factor de mejora de los procesos y no en un elemento que obstaculice el mismo.  Implementar programas de mantenimiento y optimización de sistemas de medición utilizados en los diversos sectores productivos, a partir del uso de metodologías de confirmación metroológica para la mejora continua de los procesos de medición de una organización.
			Investigación y desarrollo en metrología	Diseñar sistemas de medición integrales a partir del conocimiento e interpretación de fenómenos físicos, aplicación de métodos de medición, métodos de calibración y normas técnicas y de calidad que permita conocer, medir, monitorear y controlar el impacto y la relación que existe entre los sistemas de medición, la variación de proceso y su impacto en la calidad del producto.  Generar proyectos de investigación y transferencia de tecnología en sistemas metroológicos a través del análisis de las necesidades para el mejoramiento de los sistemas de medición
			Sistemas de gestión de calidad	Diseñar sistemas de gestión de calidad para su implantación y mejora en procesos de producción, usando como referencia la normativa nacional e internacional.  Evaluar sistemas de gestión de calidad para asegurar la eficacia de su implantación, a través de la aplicación de técnicas de auditoría.
Producción y calidad	Sector Secundario	Tecnología mecánica, eléctrica y electrónica Textiles, prendas de vestir e industria del cuero, Transformación del caucho y materias plásticas	Control metroológico de la producción	Diseñar tácticas para el aseguramiento de las mediciones que permitan controlar la producción a través del uso de herramientas metroológicas  Diseñar estrategias para la implementación, administración y mejora de procesos de producción, usando como base herramientas metroológicas

### 3.2.3. Matriz de suficiencia

Una vez que se definieron las funciones que desempeñará el egresado de la carrera de Ingeniería en Metrología Industrial (tabla 2), se procedió a identificar las competencias específicas que debe tener el egresado para desempeñarse satisfactoriamente en cualquier contexto. Por cada función se generan al menos dos competencias y por cada competencia se derivan al menos dos capacidades. Un ejemplo de este proceso se

presenta en la tabla 3, donde se indican las competencias y capacidades para la primer función presentada en la tabla 2, la cual es: **Implementar sistemas de medición confiables a partir del uso de capacidades, conocimientos y habilidades metrológicas que garanticen los resultados y la evaluación de conformidad del producto, asegurando que éstos se conviertan en un factor de mejora de los procesos y no en un elemento que obstaculice el mismo.**

**Tabla 3. Primera sección de la matriz de suficiencia de la carrera de Ingeniería en Metrología Industrial**

COMPETENCIAS			CAPACIDADES		
VERBO	OBJETO	CONDICIÓN	VERBO	OBJETO	CONDICIÓN
Identificar	variables críticas y recursos metrológicos	que requieren el cumplimiento de especificaciones técnicas de un proceso o producto a partir del análisis y diagnóstico sobre cada una de las variables que intervienen.	Identificar	los puntos de medición del proceso y las especificaciones técnicas	que inciden en la calidad de un producto y/o servicio con la finalidad de identificar los principales puntos de control metrológico.
			Proponer	un sistema metrológico óptimo	que permita el cumplimiento de requisitos en cada uno de los puntos de medición detectados en el proceso de producción y/o servicio a partir de un programa de acciones de implementación.
Integrar	instrumentos y criterios de evaluación	que permitan identificar el cumplimiento de las variables críticas y recursos metrológicos del proceso a partir del uso de técnicas estadísticas de evaluación.	Formular	instrumentos y criterios de evaluación	que corroboren el cumplimiento de especificaciones técnicas de un proceso de producción y/o producto.
			Comparar	el resultado de la aplicación de un instrumento y/o criterio de evaluación	con respecto a las especificaciones técnicas de un proceso de producción y/o producto a partir del uso de técnicas de análisis estadístico de resultados para verificar el cumplimiento de especificaciones.

Ya definidas las competencias en el perfil profesional, el siguiente paso es la elaboración del mapa curricular, donde se integran las asignaturas a partir de la naturaleza y complejidad de las competencias. A partir del mapa curricular, se elabora el plan de estudios, en el cual las asignaturas se agrupan por período escolar, se establecen sus objetivos, así como su justificación respecto de las capacidades a adquirir, la duración en horas de teoría y práctica, y el valor en créditos. En la figura 4 se presenta el mapa curricular propuesto para la carrera de Ingeniería en Metrología Industrial.

## 4. DISCUSIÓN

Con la participación de representantes de los diferentes sectores de interés, se realizó el diseño curricular de la carrera de Ingeniería en Metrología Industrial. Cabe señalar que este se encuentra

aun en proceso de validación mediante consultas a los sectores social, académico y productivo del estado.

Como se observa en el mapa curricular (figura 3), la carrera de Ingeniería en Metrología Industrial tendrá una duración de 10 cuatrimestres. El mapa curricular está agrupado en tres ciclos de formación donde el alumno deberá ir adquiriendo de manera sistemática las competencias y capacidades ya identificadas y que contribuirán a su desarrollo profesional. Una característica importante del mapa curricular diseñado es la presencia de dos estancias, cada una de 105 horas, en el cuarto y séptimo cuatrimestre. Adicionalmente los estudiantes deberán realizar una estadía de 600 horas. Tanto las estancias como las estadías tienen el objetivo de que el alumno demuestre, en el campo productivo, las competencias que ha ido adquiriendo durante los ciclos de formación. En la estadía, el futuro

ingeniero será capaz de desarrollar un proyecto de fin de carrera que integre sus experiencias, conocimientos, habilidades y capacidades. Otro aspecto importante, es la versatilidad del programa, ya que de acuerdo a sus intereses, el alumno tiene la opción de una salida lateral como Profesional Asociado en Procesos de Medición, al finalizar el sexto cuatrimestre y después de haber realizado una estancia y la estadía en el sector productivo. Si no fuera esta su elección, el alumno

podrá continuar sus estudios, finalizando el tercer ciclo de formación para obtener el título de Ingeniero en Metrología Industrial. Cabe señalar que a nivel internacional, se tienen bien detectadas las necesidades de personal capacitado en el ámbito de la metrología para resolver problemas en los campos productivos [vi, vii, viii].

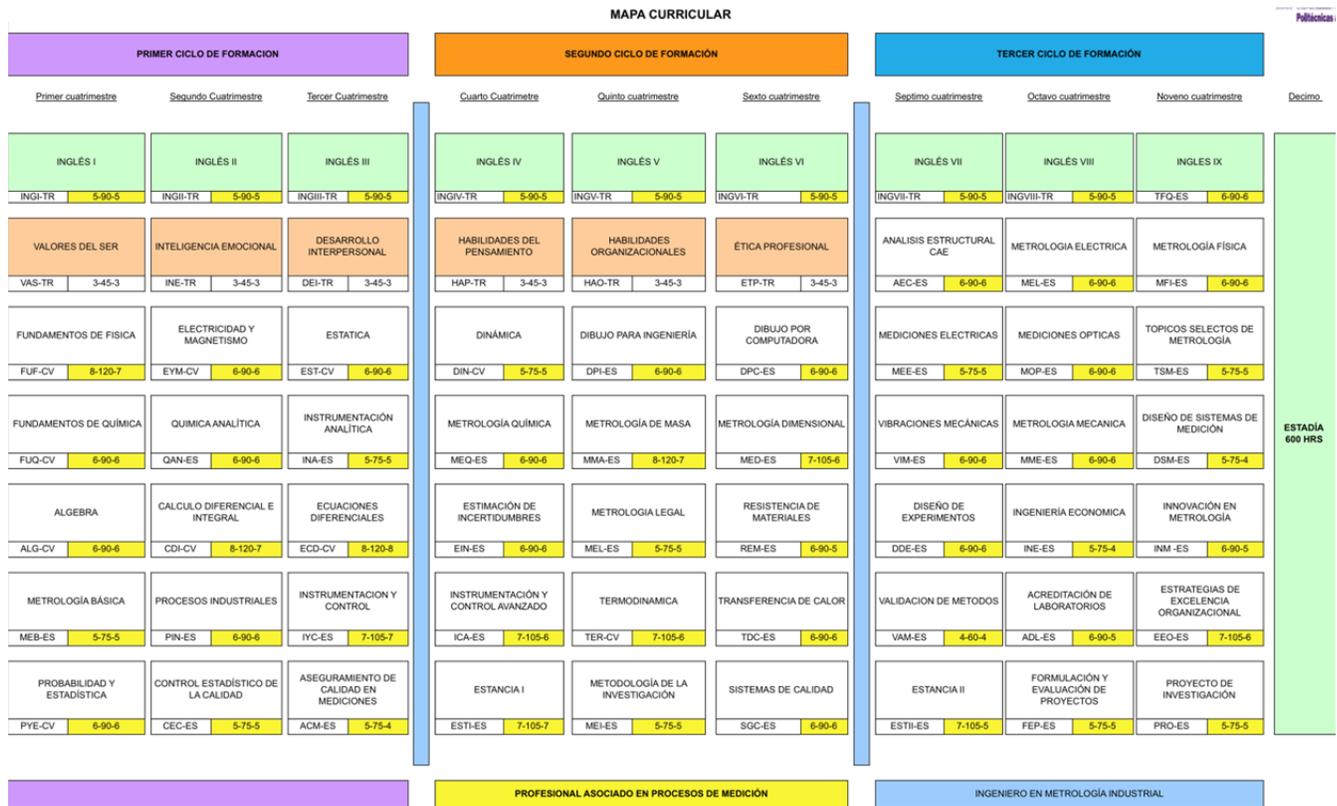


Fig. 3. Mapa curricular de la carrera de Ingeniería en Metrología Industrial

**5. CONCLUSIONES**

A partir del modelo educativo basado en competencias, se realizó el diseño curricular de la carrera de Ingeniería en Metrología Industrial que representa una nueva y vanguardista opción educativa para el estado de Querétaro como primer área de influencia, sin embargo se espera que esta iniciativa tenga eco y se traslade a nivel nacional.

El objetivo de esta nueva carrera es formar profesionales competentes con un alto sentido humanístico y social, capaces de diseñar e implantar sistemas de medición y programas de aseguramiento metrológico en procesos de

producción industrial, así como monitorearlos y mantenerlos a través de sistemas de gestión de calidad y metodologías de mejora continua.

El trabajo de un grupo de expertos garantiza que la definición del perfil profesional y el programa de estudios de esta nueva opción educativa en México cumplen con los requisitos de ser vanguardista en el país y con altas posibilidades de incursionar en el ámbito internacional.

Se espera que el egresado de la carrera de Ingeniería en Metrología Industrial tenga un futuro renovador que se pueda integrar en los sectores productivos de gran relevancia y crecimiento

nacional e internacional, tales como: la industria automotriz y de autopartes, aeronáutica, de manufactura en general, instrumentación y automatización, laboratorios de calibración y ensayos, proveedores de servicios de metrología y sistemas de gestión de calidad, organismos de certificación y acreditación, centros de investigación, e instituciones académicas, entre otras. Del estudio de pertinencia, se tiene identificado que las áreas dentro de la organización que demandan más profesionistas en metrología son: proyectos, ingeniería de planta, calidad, soporte técnico y producción.

Uno de los puntos de mayor importancia del programa de estudios diseñado es la búsqueda de la formación integral de los alumnos estimulando la conciencia de su responsabilidad social e impulsando la consolidación de valores.

Se contempla que esta carrera tendrá un gran soporte técnico debido a que en la región se encuentran instaladas instituciones de gran importancia involucradas en el sector de la metrología tal como el Centro Nacional de Metrología que funge como laboratorio de referencia nacional. Así mismo la UPSRJ está promoviendo la integración de la Red de Investigación e Innovación en Metrología del Sector Automotriz (RIIMSA) que será un mecanismo de vinculación de la universidad con otras instituciones y el sector productivo.

## AGRADECIMIENTOS

La Universidad Politécnica de Santa Rosa Jáuregui expresa su gratitud a todos los representantes de los sectores productivo, académico, social y de investigación, que participaron en el diseño curricular y contribuyeron a la realización de este trabajo.

Se agradecen los valiosos comentarios y aportaciones para el desarrollo de este trabajo del Dr. Salvador Echeverría Villagómez del Centro Nacional de Metrología.

Raúl Herrera Basurto agradece al CONACyT por el apoyo económico recibido a través del registro 163961. Al CENAM por el permiso para realizar el doctorado.

## REFERENCIAS

- [i] Poder Ejecutivo del Estado de Querétaro, Plan Querétaro 2010-2015, [http://gpr.queretaro.gob.mx/system/files/gpr/Sitios\\_Interes/Plan%20Queretaro.pdf](http://gpr.queretaro.gob.mx/system/files/gpr/Sitios_Interes/Plan%20Queretaro.pdf), fecha de consulta: 14 de mayo de 2012.
- [ii] Universidad Politécnica de Santa Rosa Jáuregui, Estudio de Pertinencia para la ampliación de la oferta educativa de la Universidad Politécnica de Santa Rosa Jáuregui, documento interno, pág. 1, 2012.
- [iii] Secretaría de Desarrollo Sustentable (SEDESU), Directorio Maestro Empresarial, 2011, [www.queretaro.gob.mx](http://www.queretaro.gob.mx).
- [iv] Coordinación de Universidades Politécnicas, Modelo Educativo del Subsistema de Universidades Politécnicas, pág. 4, 2005.
- [v] Consejo de Normalización y Certificación de Competencia laboral, Competencia laboral El enfoque del análisis funcional, [http://www.cinterfor.org.uy/public/spanish/region/ampro/cinterfor/temas/complab/banco/id\\_nor/conocer/index.htm](http://www.cinterfor.org.uy/public/spanish/region/ampro/cinterfor/temas/complab/banco/id_nor/conocer/index.htm), fecha de consulta 14 de mayo de 2012.
- [vi] J. L. Bagley, Metrology education in the new millenium, Tidewater Community College, 2000.
- [vii] J. De Santo, Metrology training for the 21st Century, Proceedings of the 1998 NCSL Workshop and Symposium, 1998.
- [viii] The metrology job description initiative NCSLI and ASQ partnering for the future, NCSLI National Conference, 2006.

# LA ENSEÑANZA DE LA METROLOGÍA EN UN ESQUEMA BASADO EN COMPETENCIAS

Alma D. Domínguez, Víctor Martínez  
Universidad Politécnica de Querétaro  
Carretera 420 s/n. El Rosario. El Marqués, Querétaro  
442 101 9000 x 966, alma.dominguez@upq.mx

**Resumen:** En este trabajo se presentan las estrategias para el desarrollo de los aprendizajes en la asignatura de Metrología para un programa educativo de ingeniería. Estos aprendizajes están orientados hacia las competencias que deberán adquirir los alumnos en la asignatura, las cuales a su vez, están relacionadas de forma directa a la función que realizarán como ingenieros en el ámbito laboral. En general, la enseñanza-aprendizaje en un sistema basado en competencias es un reto importante al que se enfrentan profesores de ingeniería, por ello es que se plantean algunas estrategias de aprendizaje bajo el modelo basado en competencias, el cual le da un sentido de mayor pertinencia a las prácticas y a la recolección de evidencias que los alumnos tienen que lograr para demostrar su competencia en Metrología.

## 1. INTRODUCCIÓN

En muchos foros se ha visto la necesidad de implementar una cultura de metrología en las industrias [1]. Esta cultura puede desarrollarse e inculcarse en las universidades y centros de enseñanza a través de cursos relacionados con los procesos de medición.

La medición es el proceso por el cual se le asigna un número a una propiedad física de algún objeto o fenómeno con propósito de comparación. Por ello es que el conocimiento sobre el uso de equipos e instrumentos para realizar mediciones y pruebas es importante para el ingeniero, ya que en cualquier proceso industrial es necesario medir, probar y comparar.

En la práctica profesional se puede encontrar una amplia gama de instrumentos, equipos y sistemas de medición que permiten efectuar las mediciones y las pruebas que se requieren en el desarrollo de las actividades de ingeniería. Por lo que el ingeniero debe tener la capacidad para seleccionar, analizar y evaluar toda esta abundancia de instrumentos y equipos que se le presentan con el fin de dar un dictamen técnico y económico sobre ellos, ya sea como parte de una evaluación del sistema de medición o para una adecuada selección del mismo. Adicionalmente, el ingeniero debe tener completamente claro el

referenciar sus mediciones a un sistema de unidades y que éstas poseen la propiedad de trazabilidad. Lo anterior con el fin de que en su lugar de trabajo las mediciones que realice sean técnicamente válidas, confiables y reconocidas en todo el mundo.

El enfoque tradicional de los cursos de metrología ha estado orientado principalmente a la operación de los instrumentos, equipos y sistemas de medición, lo cual ya no es suficiente porque son necesarias otras competencias. En cambio, en un enfoque basado en competencias, el reto es desarrollar competencias que sean pertinentes a la función del ingeniero en su campo profesional, de tal manera que el aprendizaje no debe terminar en la práctica operacional de los instrumentos sino que se requiere la habilidad de analizar y seleccionar estos sistemas y métodos de medición de acuerdo a requisitos técnicos y económicos que sean los adecuados a la aplicación.

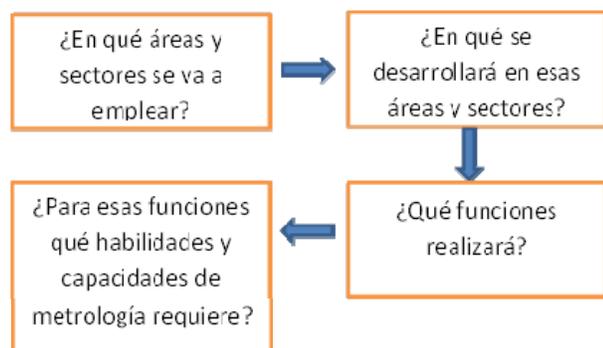
Tomando en cuenta lo anterior, se desarrolló un nuevo manual de la asignatura de Metrología con la participación de varias universidades de la red nacional de Universidades Politécnicas. Este manual de Metrología se desarrolló en base al perfil que se requiere de un ingeniero, ajustando a ello los objetivos y habilidades a lograr dentro de la asignatura. Está enfocado en las habilidades y

capacidades por adquirir: en lugar de ser solamente operativas con respecto al uso y manejo de los instrumentos de medición, considera además prácticas de selección de sistemas e instrumentos de medición y el análisis de los propios resultados obtenidos con ellos.

En este trabajo, se describe de manera resumida el proceso de construcción de las competencias de la asignatura de Metrología en base a la función que realizará el ingeniero, en particular el Ingeniero Mecatrónico en su vida profesional. También se presenta el mecanismo para desarrollar las competencias durante el proceso de enseñanza-aprendizaje para la asignatura Metrología en el modelo basado en competencias, aplicado particularmente al programa educativo de Ingeniería Mecatrónica de la Universidad Politécnica de Querétaro.

## 2. CONSTRUCCION DE APRENDIZAJES EN LA ASIGNATURA DE METROLOGÍA ENFOCADA A LA FUNCIÓN DEL INGENIERO MECATRÓNICO

Como se menciona anteriormente, el aprendizaje (competencias, capacidades, actitudes) y el contenido de la asignatura de Metrología está dictado por las funciones que desarrollará el Ingeniero Mecatrónico en su vida profesional. Estas funciones están relacionadas con el desarrollo que tendrá en áreas y sectores en los que se va a emplear. En la figura 1 se muestra un diagrama que relaciona lo que se tiene que aprender con su desempeño en la función de ingeniero.



**Fig. 1.** Esquema de relaciones de capacidades de la asignatura de Metrología con las funciones, actividades y sectores en el ámbito laboral

De la figura 1, se puede observar que lo que decide la orientación que se le dan a las competencias que se desean obtener en Metrología está fuertemente relacionado con la función del ingeniero y que es el objetivo del programa educativo al que pertenecen, en este caso, de Ingeniería Mecatrónica. Vale para todas las asignaturas, que si el objetivo es el de “formar profesionistas con valores universales, competentes en el diseño, desarrollo, mantenimiento e implantación de sistemas, productos o procesos mecatrónicos, con el fin de innovar, mejorar e impulsar el desarrollo tecnológico regional y nacional”; todas ellas deberán estar orientadas hacia ese fin. De esta forma es que se logra establecer el objetivo aprendizaje de la asignatura, dándole un sentido de pertinencia, tratando de responder la pregunta: ¿para qué utilizará el ingeniero Mecatrónico las competencias adquiridas en Metrología?

A partir del perfil del profesionista, el objetivo principal de la asignatura Metrología es entonces desarrollar la capacidad del alumno para verificar y constatar las especificaciones técnicas de medición, en equipos, productos o procesos, así como determinar las mismas, a través del uso correcto de unidades y de la selección de sistemas e instrumentos de medición adecuados.

Para alcanzar el objetivo de la asignatura se desarrollarán las siguientes capacidades:

- Identificar las variables físicas y los elementos mecánicos, electrónicos y de control que intervienen en el sistema o proceso de medición y análisis.
- Identificar las condiciones metroológicas de los equipos de medición y prueba
- Consultar las especificaciones técnicas para identificar las condiciones en que se lleva la medición y los límites técnicos del equipo de medición.
- Obtener y expresar las especificaciones técnicas requeridas de diseño para integrar sistemas mecatrónicos con base a los requerimientos y la normatividad correspondiente.
- Controlar la calidad del elemento manufacturado para que esté en concordancia con los requerimientos establecidos mediante la inspección y la medición de las características físicas.

Para el logro de estas capacidades, se presenta una temática con el afán de que al desarrollar en clase los contenidos temáticos, se desarrollen las capacidades de los alumnos. Estos temas son:

- I.- Introducción a la Metrología
- II.- Normatividad
- III.- Mediciones dimensionales
- IV.- Mediciones eléctricas y de tiempo.
- V.- Mediciones de otras variables (presión, flujo, temperatura, volumen, masa, etc.)

Los temas vienen a ser el conocimiento general y específico que se requiere desarrollar y sirven de base para el desarrollo de las capacidades descritas más arriba.

### 3. ESTRATEGIAS DE ENSEÑANZA-APRENDIZAJE

Con un modelo de educación basado en competencias, se vuelve obligado el dar especial atención a la formación profesional de un futuro ingeniero, no sólo desde el punto de vista técnico, sino también humano, como persona completa que es el estudiante. Es por ello que las estrategias de enseñanza-aprendizaje incluyen el desarrollar habilidades adicionales a las puramente técnicas, tales como la actitud, la seguridad e higiene en la práctica de la medición, la comunicación efectiva de resultados técnicos, el respeto hacia los demás, entre otras. Estas habilidades y actitudes también se tratan de desarrollar y se evalúan a través de guías de observación directa del desempeño del alumno en la práctica de la medición y pruebas.

Las estrategias de enseñanza entonces tienen que ir ligadas con aquellas que faciliten el desempeño eficaz como un todo y que tengan características de aplicarse en diferentes funciones del ingeniero de manera que se logre:

- a) Aprendizaje del contenido específico de Metrología.
- b) Análisis de los sistemas de medición.
- c) La toma de decisiones en selección y uso de equipo de medición.
- d) Resolución de problemas relacionados con la medición.
- e) Pensamiento reflexivo sobre lo que se realiza.
- f) Sentido de anticipación de resultados esperados.
- g) Actitudes creativas y proactivas.

- h) Capacidad de comunicarse y conciliar puntos de vista.
- i) Trabajo en equipo.
- j) Prácticas seguras.
- k) Confiabilidad en las mediciones.

Lo anterior con la finalidad de que el alumno no se quede sólo en el plano operativo sino que se vuelva reflexivo, capaz de tomar decisiones en base a sus conocimientos, capacidades y habilidades, de manera que para cuando llegue al ámbito laboral sea más fácil su incorporación.

A diferencia de la enseñanza tradicional, la estrategia va más allá del sólo observar y repetir la operación de medición, se trata de que además transite hacia el análisis y la resolución de problemas nuevos, nunca antes vistos por el alumno.

Esta metodología de la educación basada en competencias se enriquece en ambientes de aprendizajes reales, como son la participación del alumno en empresas o instituciones en áreas de metrología como es el CENAM, CIDESI, CIATEQ, CICATA y empresas en áreas de diseño, metrología y calidad. Esta participación se da en visitas y estancias que realiza el alumno en esas entidades y que le permite reforzar y enriquecer sus experiencias de lo que ha visto en clase. De esta manera el alumno articula los aprendizajes del aula con los del centro de trabajo y el aprendizaje se vuelve significativo.

Vale la pena mencionar, que en el contexto regional en que se ubica la universidad, las visitas industriales a los dos centros más importantes de la región como lo son CENAM y CIDESI y la estrecha participación de recursos humanos de estas tres instituciones ha complementado la cultura metrología de los alumnos a lo largo de su formación.

### 4 RESULTADOS

Los resultados de llevar a cabo el proceso enseñanza aprendizaje en un modelo basado en competencias ha logrado que además de desarrollar a los alumnos con las capacidades operativas en el manejo de instrumentos tengan también capacidades para el análisis de sistemas de medición que les permitan tomar decisiones de manera óptima.

También se ha involucrado en mayor medida a los profesores, que ante el cúmulo de capacidades que requieren desarrollar en los alumnos, se vuelvan verdaderos facilitadores del conocimiento. Esto lo realizan a través de exponer a los estudiantes a ambientes y situaciones reales como proporcionales información técnica tal como se obtiene del ámbito laboral: con especificaciones técnicas precisas y en idioma inglés.

Con las guías de prácticas y la información de evaluación de aprendizajes, los alumnos por su parte, conocen de antemano las capacidades que se espera que ellos desarrollen y la forma en que serán evaluadas esas capacidades, con criterios específicos y bien delimitados. Por ello es que en este esquema, la evaluación de sus capacidades no es para los alumnos una sorpresa, ellos saben cómo serán evaluados.

Las visitas industriales en áreas de metrología y calidad y en mayor medida las estancias por largos periodos de tiempo (un cuatrimestre) en instituciones que desarrollan Metrología han permitido al alumno articular los aprendizajes adquiridos en el aula con los ambientes laborales reales.

## 5. DISCUSIÓN

La enseñanza de la Metrología en el modelo de educación basada en competencias, a diferencia del modelo tradicional tiene las siguientes características:

- Está enfocado a la función del profesionalista en el campo de trabajo.
- No está limitado a las competencias puramente operativas del equipo de medición sino a su selección, análisis y diagnóstico.
- Considera la medición y prueba para comprobar modelos, prototipos y sistemas de tal forma que cumplan con las normas aplicables (función del profesionalista en el campo laboral).

Esta diferencia le brinda una mayor utilidad al aprendizaje ya que están totalmente dirigidos y orientados a la función del ingeniero.

## 6. CONCLUSIONES

Resultan relevantes y contrastantes las estrategias que se siguen en el modelo tradicional,

con el desarrollo de habilidades operativas y centrados en un ambiente de aula o laboratorio, y el de educación basada en competencias. Las características más sobresalientes de la aproximación basada en competencias son: que no sólo se prepara al alumno para el ámbito puramente operativo, sino que toma en cuenta al alumno como una persona integral que pueda contar con las competencias técnicas de análisis, reflexión, innovación, resolución de problemas y capacidad de decisión, que también busca desarrollar sus capacidades de comunicación efectiva, trabajo en equipo, respeto a las personas, que toma en cuenta su seguridad y la seguridad de los otros.

Es cierto que el aprendizaje por competencias requiere mayor participación y esfuerzo de todos los involucrados que en el modelo tradicional. Se requieren además profesores con características de facilitadores de conocimiento, más que acaparadores del mismo. Al estudiante se le exige saber cuáles son las competencias que se requieren que desarrolle, para qué le servirán y que después demuestre con evidencias que las logró. Sin embargo, el esfuerzo bien vale la pena ya que estos mismos alumnos cuando egresan son aceptados en una amplia proporción por la industria regional.

## REFERENCIAS

- [1] "Minuta de la segunda reunión ordinaria de la red de metrología automotriz RIIMSA" 24 de abril de 2012. San Juan del Río, Querétaro.
- [2] J. Rivera Castillo et al., "Manual de Asignatura. Ingeniería Mecatrónica, Metrología", CUP, 2010.

# USO DE LA INGENIERÍA INVERSA EN EL DESARROLLO DE PROCEDIMIENTOS PARA LA MEDICIÓN SISTEMÁTICA DE COMPONENTES

Eusebio Jiménez López<sup>1</sup>, Alberto Luna Bracamontes<sup>2</sup>, Saúl Ontiveros Moroyoqui<sup>3</sup>, Alejandro López Martínez<sup>4</sup>, Luis Andrés García Velázquez<sup>5</sup>, Gabriel Luna Sandoval<sup>6</sup>, Víctor Manuel Martínez Molina<sup>7</sup>, Sergio Pérez Alvarado<sup>8</sup> y Efraín Carrillo Ríos.

<sup>1,2,4</sup> CINNTRA de la Universidad Tecnológica del Sur de Sonora-ULSA Noroeste-IIMM  
Dr. Norman E. Borlaug. Km 14. CP 85000, (01-644) 414-86-87 Cd. Obregón, Sonora, México,  
ejimenezl@msn.com

<sup>3</sup>Universidad Tecnológica de Nogales, Sonora.

<sup>5</sup>Universidad La Salle Noroeste

<sup>6</sup>CESUES, SLRC- IPN

<sup>7</sup>UTS-CECATI 94

<sup>8</sup> Instituto Tecnológico Superior de Cananea

<sup>9</sup> Instituto Tecnológico de Nogales

**Resumen:** La ingeniería inversa no es enseñada formalmente en las universidades, a pesar del enorme potencial que tiene para la enseñanza de la ingeniería, en especial en la metrología dimensional. En este artículo se presentan cinco procedimientos derivados de la ingeniería inversa para la medición de piezas, partes y componentes, los cuales pueden ser utilizados para la educación en metrología. Se proponen primitivas geométricas para el análisis de los componentes. Los procedimientos sirven para que los alumnos puedan realizar mediciones correctas usando instrumentos calibrados, normas y la estadística, y sobre todo para que realicen una contextualización del objeto de referencia.

## 1. INTRODUCCIÓN

La enseñanza de la metrología, particularmente en los estudios de ingeniería, debe ser mejorada, pues han sido detectados, cuando menos en algunas universidades y empresas del sur de Sonora, los siguientes problemas:

- 1) No han sido satisfechas las demandas de recurso humano especializado en Metrología de los selthers y clústeres automotrices y aeronáuticos localizados en Sonora.
- 2) Los laboratorios de metrología de las universidades carecen de equipos actualizados y de las certificaciones necesarias que permitan realizar mediciones correctas.
- 3) La enseñanza de la metrología no se contextualiza en relación con otras áreas del conocimiento.
- 4) Los egresados carecen de las competencias y las habilidades necesarias en metrología que demanda el sector automotriz y aeronáutico, esto es, a) conocen muy poco de procedimientos

sistemáticos que les permitan obtener mediciones correctas de los productos, b) se desconoce casi por completo la metodología de la ingeniería inversa de partes y componentes, c) no se tiene clara conciencia de las implicaciones del proceso de calibración de instrumentos, d) se tiene poco conocimiento y práctica en Máquinas de Medición por Coordenadas, e) los alumnos no saben relacionar y contextualizar en forma sistemática la metrología con otros campos del conocimiento, como el diseño y la manufactura y f) los alumnos tienen un pobre dominio del marco teórico mínimo requerido para realizar las mediciones y no usan las herramientas estadísticas [1].

Para poder generar competencias y habilidades en metrología en los egresados de ingeniería, es necesario integrar campos afines como por ejemplo la ingeniería inversa [2]. La metrología y la ingeniería inversa teóricamente están relacionadas. Sin embargo, generalmente en la práctica, la metrología y la ingeniería inversa operan en forma

separada. Esto es debido, en primer lugar a la falta de conocimiento práctico que permita asociar en términos formales a la metrología con los métodos de la ingeniería inversa. En segundo lugar, a que los profesionistas carecen de conocimientos en estos campos que permitan las aplicaciones en forma conjunta. La metrología y la ingeniería inversa son dos campos que en la actualidad deben operar en forma integrada. En el contexto de las aplicaciones, la ingeniería inversa es más extensa que la propia metrología, pero en lo esencial y en lo particular, la ingeniería inversa y la metrología son dos campos que operan en forma sinérgica. En este sentido, se puede decir que la metrología dentro de la ingeniería inversa, funge como un programa de investigación (o una serie de programas) que tiene dos objetivos principales, por un lado genera la información dimensional de los componentes (producto de referencia) y, por otro lado, valida la configuración del duplicado. La metrología es esencial dentro de la ingeniería inversa orientada al duplicado de partes y componentes, pues genera la información dimensional primaria de los mismos, la cual, posteriormente es tratada, refinada y validada [3].

Debido a la importancia que tiene la metrología en el campo y las aplicaciones de la ingeniería inversa, es necesario generar programas de investigación y procedimientos que permitan a los alumnos obtener mediciones correctas. Recientemente se ha propuesto a la ingeniería inversa como método de apoyo para potenciar la enseñanza y el aprendizaje de la metrología. Fue desarrollado un programa de investigación de la ingeniería inversa relacionado con la medición de partes y componentes [1]. En otro trabajo [4], se generaron 4 procedimientos usados para la medición de componentes que mejoran y sistematizan el programa generado en [1]. En este artículo se presentan algunas reflexiones acerca de dichos procedimientos. Se propone un nuevo procedimiento relacionado con la validación de la información.

## 2 INGENIERÍA INVERSA Y PROGRAMA DE INVESTIGACIÓN EN METROLOGÍA

### 2.1. Conceptos y definiciones

La ingeniería inversa tiene diversas definiciones. Una de ellas es la siguiente [5]:

*La ingeniería de reversa o inversa se puede describir como aquel proceso por el cual una parte existente o un modelo físico es recreado o clonado.*

O, bien [6],

*La ingeniería inversa es el proceso de diseñar un sustituto, el cual reemplace de forma aceptable a un producto o parte.*

Para poder tener un marco teórico ideal en la ingeniería inversa, es necesario seleccionar una definición y su método asociado. En este artículo se usará la siguiente definición [7]:

*La ingeniería inversa es un proceso analítico-sintético que busca determinar las características y/o funciones de un sistema, una máquina o un producto o una parte de un componente o un subsistema. El propósito de la ingeniería inversa es determinar un modelo de un objeto o producto o sistema de referencia.*

Las fases de la ingeniería inversa se describen a continuación:

- 1) Fase 1: Conocimiento preliminar del objeto de referencia A.
- 2) Fase 2: Diseño de un plan de investigación.
- 3) Fase 3: Aplicación del plan al objeto de referencia.
- 4) Fase 4: Sintetizar la información generada por el plan, generar el modelo B y demostrar que  $B \sim A$  (equivalencias entre el modelo y el objeto de referencia).
- 5) Fase 5: Caracterizar el modelo B.
- 6) Fase 6: Usar B para diversos propósitos.

O, bien [8],

- 1) Se presenta A
- 2) Se definen las referencias ( $C_{FR}$ ).
- 3) Se definen los objetivos ( $C_{OE}$ ).
- 4) Con  $C_{FR}$  y  $C_{OE}$ , se diseña el proceso de la investigación.
- 5) El producto del diseño del paso 4) es un plan o programa de investigación operativa P (en el sentido de acción de lo que es una planificación de procedimientos).
- 6) Se aplica P al objeto A.
- 7) Se sistematiza la información obtenida de A.
- 8) Se considera el paso 3) y con los resultados del paso 7) se genera B.
- 9) Se modeliza B.
- 10) Se verifica, según el paso 3), si B es equivalente a A.
- 11) Se dan las conclusiones.
- 12) Se revalúa B.
- 13) Se aplica B.

El método descrito anteriormente puede ser aplicado al duplicado de partes y componentes. Algunas ventajas relacionadas con este método se describen a continuación:

- 1) El método da orden al proceso de la ingeniería inversa.
- 2) El diseño del plan de investigación es esencial para el desarrollo de programas y procedimientos por medio de los cuales se caracteriza al objeto de referencia y, posteriormente, al duplicado o modelo obtenido.
- 3) El método propone que debe haber indicadores que determinen la equivalencia entre el objeto real y el reproducido.
- 4) El método no solo es aplicable al duplicado de partes y componentes si no que también propone la innovación del mismo.

## 2.2 Programa de investigación en metrología

En esta sección se presenta el programa de investigación relacionado con la medición de partes y componentes, caracterizado desde la perspectiva de la ingeniería inversa. De acuerdo con [1], dicho programa es el siguiente:

### FASE 1: CARACTERIZACIÓN PRELIMINAR DE LA PIEZA

1. Selección de la pieza o piezas.
2. Análisis general de la pieza.
3. Caracterización visual de primitivas geométricas.
4. Parámetros de las primitivas geométricas.

### FASE 2: SELECCIÓN DEL INSTRUMENTO Y CALIBRACIÓN

5. Selección de los instrumentos de medición.
6. Buscar la norma de calibración del instrumento de medición.
7. Calibrar el aparato según la norma.

Cabe mencionar que para aquellos casos en los que no existan normas o procedimientos, se recomienda buscar un centro como el CENAM para asesorarse o bien diseñar un procedimiento y validarlo.

### FASE 3: PROCESO DE MEDICIÓN

8. Decidir la secuencia de medición de las primitivas.
9. Buscar la norma que indique cuantas mediciones se le deben hacer a cada primitiva.
10. Tomar las medidas

11. Usar la Estadística
12. Representación de la información (Tabla de Excel, PDF, WORD).
13. Hacer una tabla donde se presente las primitivas, sus parámetros y sus medidas.

## 3. RESULTADOS

El programa de investigación descrito en la sección anterior fue extendido en [4] al desarrollar procedimientos más específicos. En esta sección se describirán algunas consideraciones sobre dichos procedimientos y un caso de estudio.

### 3.1 LOS PROCEDIMIENTOS

En el trabajo desarrollado en [4], se han propuesto cuatro procedimientos para la medición de componentes. Estos son:

- 1) DEL ANÁLISIS PRELIMINAR A LA GENERACIÓN DE PRIMITIVAS.
- 2) PROCEDIMIENTO 2: DE LA SELECCIÓN DE LOS APARATOS DE MEDICIÓN AL PROCESO DE CALIBRACIÓN DE LOS INSTRUMENTOS.
- 3) PROCEDIMIENTO 3: OPERACIÓN DE MEDICIÓN.
- 4) PROCEDIMIENTO 4: DEL ANÁLISIS DE LOS DATOS A LA REPRESENTACIÓN DE LA INFORMACIÓN.

El primer procedimiento motiva a los alumnos a que realicen primeramente una investigación acerca del objeto de referencia. Conocer el origen de la pieza es fundamental puesto que no es lo mismo una pieza que se usa en el ramo automotriz a una que se utilice en la aeronáutica. En este mismo procedimiento se realiza un análisis por primitivas. Este análisis es importante en el sentido de que ayuda a los alumnos a sistematizar los parámetros que van a medir. Los pasos específicos relacionados con los 4 procedimientos pueden consultarse en [4]. La figura 1 muestra una pieza usada como ejemplo en un proyecto de metrología.



*Fig. 1. Pieza de referencia.*

La contextualización de la pieza es una de las primeras tareas que debe realizarse. En este caso, la pieza en estudio es didáctica. Por otro, la caracterización por primitivas tiene una gran importancia, pues de dicha caracterización dependen los parámetros a medir. No existe un solo camino para poder caracterizar las primitivas de un componente, por lo que en este proceso entra en juego la creatividad de los alumnos. La tabla 1 muestra una parte de las primitivas caracterizadas a la pieza mostrada en la figura 1

**Tabla 1. Primitivas geométricas.**

No. de Primitiva	Identificación	Nombre geométrico	Representación gráfica	Parámetros
1	P1	Prisma Rectangular		Base Altura Largo
2	P2	Cilindro Hueco		Diámetro Profundidad
3	P3	Cilindro Hueco		Diámetro Profundidad

El segundo procedimiento se orienta al análisis y la selección de los instrumentos de medición. Conocer el estado de operación de los aparatos de medición es clave en las mediciones, pues de otro modo no se sabrá si los datos obtenidos son correctos o incorrectos. El análisis de los instrumentos de medición resulta igual de importante que el análisis preliminar de la pieza en estudio. Es necesario saber seleccionar el aparato de medición según el tipo de primitivas y el contexto de donde proviene la pieza en estudio. Una vez seleccionado el instrumento éste debe ser sometido a un chequeo de calibración. En caso de que dicho instrumento no esté calibrado, pues debe enviarse a un centro de calibración reconocido, como por ejemplo el CENAM. La figura 2 muestra el aparato de medición usado para medir la pieza mostrada en la figura 1.



**Fig. 2. Aparato de medición.**

El tercer procedimiento relaciona los aparatos de medición y la pieza en estudio con los

procedimientos y técnicas de medición. La medición de las partes y componentes no solo requiere de contar con aparatos calibrados y en condiciones de trabajo ideales, sino también de la destreza y la experiencia del alumno y el profesor. La tabla 2 muestra los datos de las mediciones hechas a las primitivas (solo se describen 3 de 10 primitivas). Cada primitiva debe ser medida ya sea de forma indirecta o directa considerando el análisis hecho en el procedimiento 1. Cabe mencionar que deberán existir las condiciones adecuadas para realizar las mediciones en el laboratorio.

**Tabla 2. Primitivas geométricas.**

	TM	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Cilindro Hueco	D	10	10.1	10.09	10.08	10.09	10.1	10.11	10.1	10.1	10.1
	P	6.25	6.25	6.25	6.25	6.26	6.25	6.24	6.25	6.25	6.25
Prisma Rectangular	B	25.45	25.45	25.44	25.46	25.45	25.45	25.45	25.45	25.45	25.45
	H	60	60.1	60.1	60	59.9	60.1	60	60	60.1	60
	L	8	8	8.1	8.2	8	8	8.2	8.1	8	8
Prisma Rectangular	B	13.6	13.61	13.59	13.6	13.6	13.6	13.59	13.62	13.6	13.6
	H	45	45	45.1	45.2	45	45	45	45.1	45.6	45
	L	8	8	8.1	8.2	8	8	8.2	8.1	8	8
Prisma Rectangular	B	13.6	13.61	13.59	13.6	13.6	13.6	13.59	13.62	13.6	13.6
	H	45	45	45.1	45.2	45	45	45	45.1	45.1	45
	L	8	8	8.1	8.2	8	8	8.2	8.1	8	8

El cuarto procedimiento se relaciona con el tratamiento estadístico de la información obtenida. El análisis estadístico es muy importante pues genera criterios para la validez y la confiabilidad de la información. La tabla 3 muestra el tratamiento estadístico de la información.

**Tabla 3. Tratamiento estadístico de la información.**

Primitiva		Media	Moda	Media Geométrica	Mediana	Desviación Estándar
Cilindro Hueco	D	10.09	10.1	8.01	10.1	0.0104
	P	6.24	6.25	6.24	6.25	0.0109
Prisma Rectangular	B	25.45	25.45	25.44	25.45	0.004
	H	60.03	60	60.02	60	0.064
	L	8.06	8	8.05	8	0.086
Prisma Rectangular	B	13.6	13.6	13.6	13.6	8.36
	H	45.05	45	45.04	45	0.067
	L	8.06	8	8.05	8	0.086

### 3.2 DESCRIPCIÓN DE UN NUEVO PRODEDIMIENTO

En el contexto de la ingeniería inversa es muy importante que la información obtenida sea validada. Por lo que a continuación se propone un quinto procedimiento [9]:

#### PROCEDIMIENTO 5: VALIDACIÓN DE LA INFORMACIÓN

- 1) Diseñar un plan de validación de la información medida.
- 2) Diseñar un instrumento y seleccionar su confiabilidad.
- 3) Aplicar el instrumento a las mediciones obtenidas.
- 4) Generar un informe de resultados acerca de la confiabilidad de las mediciones.
- 5) Hacer un informe final de los 5 procedimientos.

Es de suma importancia que los alumnos conozcan y dominen instrumentos de validación pues hay proyectos industriales que requieren de todo un proceso de validación y certificación de los resultados. Cabe mencionar que no fue necesario realizar una prueba de validación a la pieza mostrada en la figura 1, pues dicha pieza es didáctica.

#### 4. DISCUSIÓN

La formación de ingenieros competentes es uno de los objetivos de toda universidad y una necesidad para el sector industrial. Por ello, es necesario desarrollar materiales didácticos que permitan mejorar día con día el proceso de la enseñanza y el aprendizaje, tanto de estudiantes universitarios como técnicos de las empresas. En Sonora se tiene una alta demanda de personal calificado en metrología.

En este sentido, los procedimientos propuestos en este trabajo ayudan a los alumnos y profesores a realizar proyectos de medición de partes y componentes en forma sistemática y ordenada. Los procedimientos ayudan a entender a los alumnos a que no existe un proceso de medición fácil y que es necesario dominar otras áreas del conocimiento para obtener mediciones correctas y confiables.

Aunque en este trabajo no se hace hincapié a la enorme importancia que tiene la teoría que el alumno debe saber para realizar mediciones de

piezas, lo cierto es que para hacer un proyecto metrológico, es necesario dominar conocimiento teórico y práctico, así como el contar con la experiencia y las habilidades necesarias para el dominio de los aparatos de medición y el manejo estadístico de la información.

Por otro lado, el uso de la ingeniería inversa para la generación de los procedimientos resultó de fundamental importancia, pues para duplicar un componente se requiere de todo un proyecto de medición relacionado tanto con el objeto de referencia como con el objeto ya duplicado. La ingeniería inversa no solo potencia la enseñanza de la metrología, sino que puede darle sentido y aplicabilidad a otros campos del conocimiento como el diseño, la manufactura y la fabricación de partes y componentes.

Finalmente, cabe señalar que los procedimientos han sido aplicados en la Universidad La Salle Noroeste y en la Universidad Tecnológica del Sur de Sonora, con resultados favorables.

#### 5. CONCLUSIONES

En este artículo se han presentado 5 procedimientos relacionados con la medición de partes y componentes caracterizados desde la perspectiva de la ingeniería inversa. Las principales conclusiones se sintetizan en los puntos siguientes:

- 1) Los procedimientos propuestos les permiten a los alumnos desarrollar todo un proyecto de medición, esto es, desde la contextualización de una pieza o parte hasta la obtención y validación de la información obtenida.
- 2) La ingeniería inversa ayuda a la metrología en su enseñanza, pues permite el diseño de programas de investigación y procedimientos y exige al mismo tiempo que los datos obtenidos sean validados, pues para duplicar un componente y que éste sea representativo de la realidad, es necesario contar con datos útiles y precisos.
- 3) Los procedimientos exigen la aplicación de normatividades, lo que contribuye a que los alumnos tengan plena conciencia de la importancia de hacer mediciones de calidad.
- 4) El análisis por primitivas del objeto de referencia es valioso en el sentido de que los alumnos deben pensar y aplicar su creatividad para poder caracterizar el objeto

de referencia y para determinar los principales parámetros a ser medidos.

- 5) La ingeniería inversa puede usarse para motivar a los alumnos a darle sentido práctico y aplicabilidad a diversas materias del campo de la ingeniería, pues un proyecto para duplicar un componente exige diversas herramientas experimentales y computacionales, así como conocimientos de áreas como la mecánica y la manufactura, entre otros.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores de este trabajo agradecen a las Universidades que conforman la RED ALFA, a la RED Pyme del Noroeste, al RED de Manufactura y Mantenimiento, a la Universidad Tecnológica del Sur de Sonora, a la Universidad La Salle Noroeste y a la Empresa SPIN-OFF Innovación en Ingeniería de Manufactura y Mantenimiento S. de R. MI (IIMM), por el apoyo brindado a esta investigación.

## REFERENCIAS

- [1] Jiménez E., Luna A., García A., Martínez V., Luna G., Delfín J. Arellano L., La ingeniería inversa como metodología para potenciar la enseñanza de la metrología. Simposio de Metrología (2010). CENAM. 27 al 29 de Octubre. Querétaro.
- [2] García A., Ruiz J., Jiménez E., Reyes E., Luna G., Ontiveros S., Martínez M., Ochoa F., Carrillo E. "Clasificación de programas y Modelos de la Ingeniería Inversa: Aplicaciones a un caso de estudio." SOMIM 2008. Puebla, México.
- [3] Jiménez E., García A., Martínez V., Urra G., Arellano L., Luna A. López A., Delfín J. "Algunas consideraciones sobre la Metrología Automatizada y sus relaciones con la Ingeniería Inversa." Presentado en el XXII Congreso Nacional de Metrología, Normalización y Evaluación de la Conformidad. 2009. San Carlos Guaymas, Sonora, México.
- [4] Jiménez E., García A., Longorio R., Luna A., Luna G., Martínez V., Delfín J., Ontiveros S. Development Procedures for the Systematic Measurement of Parts and Components, from an Analytical Programs of Reverse Engineering Perspective. (2012). XII *International Conference on Engineering and Technology Education*. March 11 – 14. Dili, East Timor.
- [5] Ahmad Majdi bin Abdul Rani. Engineering Framework Integrating Analysis and Design Improvement in a Reverse Engineering Framework. *International Conference on Engineering Education*. (2001). Pp. 6N7-24, 6B7-31. Oslo, Norway.
- [6] Borja, V., "Redesign Supported by Data Models with Particular Reference to Reverse Engineering", PhD Thesis, Loughborough University, 1997.
- [7] Jiménez E., Reyes L., García A. *Algunas consideraciones sobre la Ingeniería Inversa, Informe Interno de Investigación*, Centro de Tecnología Avanzada de ITESCA, Red Alfa, Sonora, México, 2006, ISBN: 970-9895-12-5.
- [8] Luna, G. Jiménez E., et al (2011). Importance of Research Procedure in Reverse Engineering for Engineering Education. *Innovations 2011: World Innovations in Engineering Education and Research*, ed. W. Aung, et al., iINNER, Potomac, MD, USA; pp. 379-390.
- [9] Jiménez E., García A., Ontiveros S., Luna A., Martínez V., Vázquez I., Reyes L., Delfín J., Luna G. *Desarrollo de procedimientos para la medición sistemática de partes y componentes desde una perspectiva de los programas analíticos de la ingeniería inversa*. Informe Técnico. Red ALFA – Universidad Tecnológica del Sur de Sonora. (2012), ISBN en trámite.

## METROLOGÍA EN EL DISEÑO Y DESARROLLO DE NUEVOS PRODUCTOS Y SISTEMAS

Salvador Echeverría-Villagómez<sup>1,2</sup>, Daniela García-Luna<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Centro Nacional de Metrología (CENAM); <sup>2</sup>Instituto Tecnológico de Celaya (ITC)

**Resumen:** El artículo presenta una de las funciones más importantes de la metrología, que es el acompañamiento en el proceso de diseño y desarrollo de un nuevo producto o sistema. Los sistemas de medición son los ojos de cualquier proceso aún en un camino andado, en procesos estandarizados, que es donde se aplica de manera más común e intensiva. No obstante, la mayor fuente de valor agregado para la metrología es al explorar un camino nuevo, esto es, en los procesos de diseño y desarrollo. El artículo presenta algunos conceptos aplicables a esta función metrológica y se ilustra su aplicación con 2 ejemplos actualmente en realización por el CENAM con otros socios tecnológicos. Se considera que el modelo de acción resultante (Design Process Matching / Metrología, Diseño e Ingeniería – MDI) puede ser aplicable en múltiples procesos de este tipo.

### 1. INTRODUCCIÓN

La función de medir es algo inherente a múltiples actividades humanas y ha estado presente desde el origen de las civilizaciones. Ha jugado un papel preponderante en la revolución científica y el nacimiento de la ciencia moderna. Posterior a la revolución industrial, la producción en serie y los nuevos sistemas de organización de la producción implicaron un impulso a su desarrollo y a la estandarización. En épocas recientes, en el contexto de la globalización de la economía, se ha generalizado su integración con las funciones de normalización y acreditación en sistemas MNA (Metrología-Normalización-Acreditación). Estos sistemas nacionales también se han llamado 'infraestructura para la calidad' [1] o 'sistemas para evaluación de la conformidad' [2]. Estas infraestructuras son indispensables en cada país para el correcto funcionamiento de la industria y el comercio, así como para protección de la salud y seguridad humanas y preservación del medio ambiente. Estas funciones son de suma importancia y en ocasiones prevalece el sobreentendido de que hasta ahí llega el alcance de la metrología, subestimando su valor científico-tecnológico.

No obstante, este artículo muestra que la función de la metrología va mucho más allá de la evaluación de la conformidad. Una de las mayores fuentes de valor de la metrología está en los caminos no andados, tanto científicos como tecnológicos [3]. Uno de estos caminos es el

diseño y desarrollo de nuevos productos y sistemas.

### 2. INNOVACIÓN Y COMPETITIVIDAD.

En la economía global, la competitividad ha sido el paradigma por las últimas décadas. Ésta, la capacidad de competir exitosamente, depende de múltiples factores y ha sido objeto de estudio de muchas organizaciones. W. Edwards Deming [4] plantea el famoso triángulo de Deming, Figura 1.a.

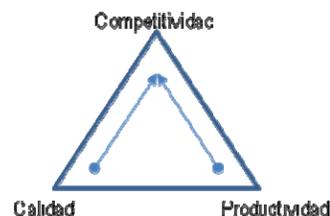


Figura 1.a. Triángulo de la competitividad [4].

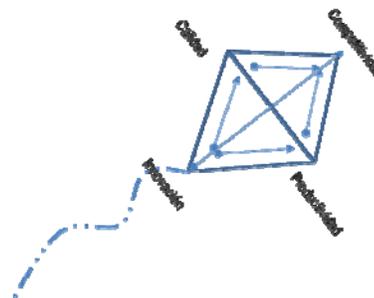


Figura 1.b. Cometa de la creatividad

La figura 1.b, propuesta por los autores integra el elemento de innovación como un pivote fundamental que incide sobre los otros vértices: calidad, productividad y el objetivo, competitividad.

Respecto a los vértices del triángulo de Deming es necesario precisar algunos conceptos.

**Calidad.** El concepto tiene muchas acepciones. La favorecida por los Sistemas de Gestión de Calidad (SGC) como la Norma ISO 9000 [4] es:

**Calidad de especificaciones.** Es la conformidad de lo producido con lo planeado; cumplir lo que se promete al cliente. En un producto lanzado al mercado, esto implica que los procesos de producción reduzcan al mínimo la variabilidad en sus resultados. Se requiere estandarización de procesos, control de fallas, etc. Muchas técnicas de ingeniería industrial son aplicables, como el Control Estadístico de Procesos, el Análisis de Modo y Efecto de Falla. La metrología incide como evaluación de la conformidad.

**Productividad.** Es la razón de productos sobre insumos. Es una medida de eficiencia: Salidas / Entradas. Tiene que ver con la economía de la producción, con el costo de producción y, en consecuencia, con el precio final que se ofrece al consumidor. Si una empresa incrementa su productividad, 'haciendo más con menos', tendrá mayores márgenes de ganancia y podrá ofrecer mejores precios. Técnicas como las utilizadas por la producción esbelta (*Lean Manufacturing*), Seis Sigma, etc. son aplicables. La metrología incide para controlar mejor los procesos y evitar pérdidas y rechazos.

**Competitividad.** En una empresa, competitividad es la capacidad de una empresa para producir bienes o servicios que sean elegidos por los consumidores con preferencia a otros. La referencia al triángulo de Deming es clara: los consumidores preferirán los productos o servicios que tengan mayor calidad y menor costo. El concepto de competitividad se ha ampliado a otros ámbitos más allá de las empresas, como las regiones o los países, pero esto sólo se tratará marginalmente más tarde en el presente estudio.

Pero hay muchas cosas más allá de la evaluación de la conformidad. Esto es lo que corresponde al diseño, la innovación y el cometa de la competitividad.

**Calidad de diseño.** La constituyen los atributos de un producto que, por su concepción y diseño diferentes, satisfacen las expectativas del usuario. Un producto puede ser excelente en cuanto a su calidad de especificaciones y precio, y aún así ser desplazado del mercado por otro producto diferente que, por diseño, agrada más al usuario, aún cuando sea de mayor precio. La calidad por diseño va ligada indisolublemente a la innovación.

**Innovación.** Como diría Joseph Schumpeter, la innovación es destrucción creativa [5]. La innovación, precisamente porque trata de generar cosas nuevas, no se rige por normas. Se busca cumplir las normas existentes que exigen el mínimo esperado de un producto, sistema o proceso, pero se trata de ir más allá. En la innovación se busca generar nuevos atributos no explorados antes, se trata de exceder las expectativas, se trata de provocar que surjan propiedades emergentes [3].

### **Competitividad ¿Triángulo o cometa?**

El triángulo de Deming tiene mucho sentido como marco conceptual, sobre todo en un entorno estable. Si está definido el producto y sus características, es lógico enfocarse en lograrlas y hacerlo al menor precio posible. Pero la innovación, vista como cambio cualitativo de fondo, busca mucho más y es probablemente el único motor de desarrollo económico sólido y sustentable, como apreciado por Schumpeter desde hace 100 años [5]. El mismo Deming ya da idea de la calidad de diseño y el exceder las expectativas del usuario [4] aún cuando en sus textos el concepto aún esté difuso y su relevancia sea relativa.

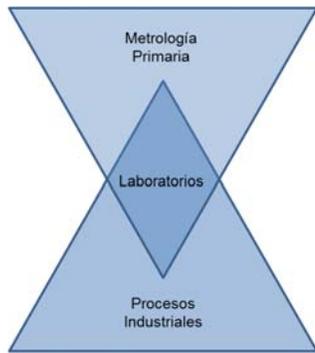
No obstante, a medida que el entorno es más global, más competitivo e incierto, la urgencia de innovación se hace más clara. Es como una cometa que tiene que planear y elevarse en vientos inciertos e invisibles, sólo con el sentido del vuelo y de las leyes naturales. La innovación más evidente puede ser del producto o sistema a producir, vértice de ataque, pero también hay innovación altamente valiosa en los procesos para lograr la calidad y productividad deseada, en los modelos de negocios, en la mercadotecnia. Se ha elegido la visualización de una cometa por este rombo de vértices interconectados y por la sensación de flexibilidad y libertad que debe ir con ello, en oposición a la estructura rígida de un triángulo u otra figura.

### 3. METROLOGÍA E INNOVACIÓN.

La metodología propuesta aquí es una evolución de la taxonomía referida en *Caminos de innovación en metrología* [3] y del modelo referido en el estudio *United States Measurement Services (USMS)* [6].

En la primera referencia, los principales caminos de innovación en metrología se clasifican como:

- a) Innovación en metrología científica.
- b) Innovación en metrología industrial.
- c) Innovación en procesos industriales con metrología.



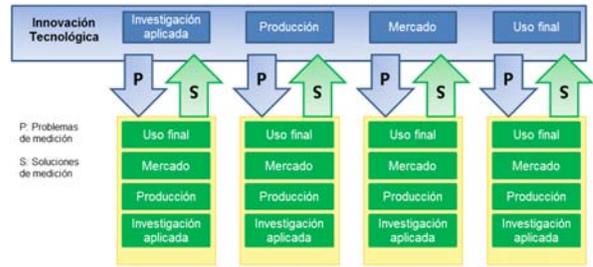
**Figura 2. Niveles de innovación en y con metrología [3].**

El modelo que se propone aquí puede incidir en cualquiera de los 3 niveles. Los proyectos que se presentan como casos de estudio inciden, en diferente forma, también en los tres niveles mencionados arriba, como se verá en la sección 5.

Las formas de innovación en metrología en procesos industriales también pueden verse desde las perspectivas del modelo NIST-USMS. Este modelo considera que la metrología es necesaria para innovar en:

- a) Investigación aplicada.
- b) Producción.
- c) Mercado.
- d) Uso final.

En efecto, cada una de las fases mencionadas puede requerir, a su vez, de innovaciones en metrología, con sus respectivas fases de investigación aplicada, producción, mercado y uso final. Ver figura 3.



**Figura 3. Innovación de producto con innovación en metrología [6].**

### 4. PROCESO DE DISEÑO Y DESARROLLO DE PRODUCTOS.

Las fases de conceptualización, diseño y desarrollo de un nuevo producto o sistema, pueden clasificarse de múltiples formas [7]. Una de ellas muy simplificada es:

- i. Idea – Clarificación.
- ii. Diseño conceptual.
- iii. Prueba del principio de operación.
- iv. Diseño de detalle – Especificaciones.
- v. Análisis de ingeniería.
- vi. Fabricación de prototipo.
- vii. Pruebas de desempeño, seguridad, etc.
- viii. Optimización del prototipo.
- ix. Liberación para producción en serie.

Algunas de estas fases pueden fundirse unas con otras, o alguna puede no estar presente.



**Figura 4. Diseño, ingeniería y manufactura [8].**

Una forma de ver este proceso es el modelo *Advanced Product Quality Planning (APQP)* de la industria automotriz norteamericana [9].

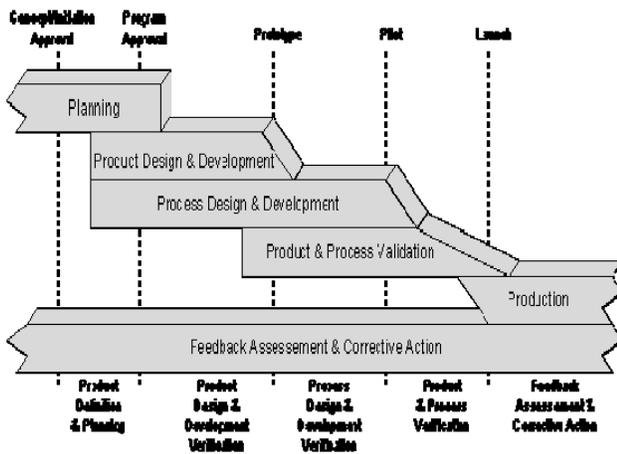


Figura 5. Advanced product quality planning [9].

Algunas de las etapas en que la metrología juega o puede jugar un papel importante son:

- a) Prueba física del concepto.
- b) Selección de materiales.
- c) Prueba física del prototipo.
- d) Pruebas de desempeño.
- e) Pruebas de seguridad.
- f) Pruebas de durabilidad.
- g) Pruebas de fatiga.
- h) Certificación de producto.

Como se puede ver, a lo largo de las diferentes etapas del diseño-desarrollo se mezclan partes de trabajo conceptual, de cálculo analítico y de trabajo experimental.

Trabajo	Diseño - Desarrollo			
Teórico	Concepto	Especif	Cálculo	Validac
Numérico		CAD	CAE	CAM
Experimental		Prototipo	Optimiz	Liberac

Figura 6. Fases teórica, numérica y experimental.

En todo el proceso debe haber ciclos de retroalimentación en los cuales se verifica experimentalmente que lo propuesto teóricamente

y calculado numéricamente ocurra en efecto en la realidad.

Ésta es la función esencial e insustituible de la metrología en el proceso diseño-desarrollo: contrastar las predicciones con la realidad y retroalimentar los modelos con los valores obtenidos.

### 5. CASOS DE ESTUDIO

Los 2 casos de estudio que se presentan ahora son para diseño, integración y optimización de sistemas. Se cuenta con ejemplos en diseño de producto, pero estos tienen cláusulas de confidencialidad que no permiten publicarlos.

Se considera que los 2 casos son ilustrativos del concepto y tienen varios aspectos en común:

- Inciden en los 3 niveles de la metrología indicados en la sección 3, figura 2.
- Contienen las diferentes etapas que van del diseño a la validación, como ilustrado en las figuras 3 a 6.
- Son interdisciplinarios e involucran a diferentes áreas de la metrología.
- Tienen como centro la metrología de radiación electromagnética, concretamente la energía solar.
- Inciden en temas socio-económicos de la mayor importancia, como lo son el alimentario y el energético.

A continuación se da una descripción sucinta de los proyectos.

#### 5.1 Caso A.

#### Validación de los efectos de la Cubierta Bioclimática® (CBC) para control de la radiación y mejora de la actividad fotosintética de agro-productos [10, 11].

Este proyecto consiste en validar una nueva tecnología para la construcción y control de radiación en invernaderos. El objetivo es que la cubierta regule las componentes de radiación que estresan a las plantas y que optimice el paso de la luz que promueve la actividad fotosintética (*Photosynthetic Activity Radiation – PAR*).

Para lograr la integración completa del sistema y del proceso, y la validación de las nuevas tecnologías, se han definido tres bloques de



## 6. CONCLUSIONES PRELIMINARES

Se han mostrado varios modelos de incidencia de la metrología en el desarrollo, integración y optimización de nuevos productos y sistemas. Los casos de estudio muestran ejemplos reales sobre cómo el modelo Entrada-Proceso-Salida se está aplicando con éxito. Hay muchísimos más casos en los cuales este modelo es aplicable.

En los dos casos mostrados, con el simple esquema Entrada-Proceso-Salida, es importante notar algunos factores críticos de éxito que deben cuidarse desde la planeación hasta la consecución del proyecto:

- a) Planeación conjunta y correcta de las fases esenciales del proyecto.
- b) Análisis de pertinencia, capacidad y factibilidad de cada una de las fases con sus ejecutores.
- c) Comunicación continua, efectiva y eficiente entre los ejecutores de cada etapa.
- d) Capacidad de retroalimentación y ajuste adaptativo entre las etapas y los actores.
- e) Responsabilidad compartida y ponderada de los participantes con los resultados particulares y con el resultado global.

## 7. REFERENCIAS

- [1] Infraestructura para la Calidad. Publicación PTB, 2007.
- [2] Sistema Nacional para Evaluación de la Conformidad. EMA-MEXICO, 2005.
- [3] Echeverría Villagómez, J.S., Trejo Morales, C.M., Nava Jaimes, H. Los caminos de la innovación en ingeniería, Simposio CENAM.
- [4] Deming, W.E. Calidad, Productividad y Competitividad. La salida de la crisis. 1982. Ed. Díaz de Santos, 1989. ISBN 0-521-30553-5.
- [5] Schumpeter, J. Teoría del desenvolvimiento económico. 1936. FCE, 1975.
- [6] NIST-NCSLI, United States Measurement Services. 2006.
- [7] Echeverría Villagómez, J.S., Rodríguez Gonzáles, F. Principles for the design of metrological systems. NCSLI 2012.
- [8] PROMEXICO, Mapa de Ruta Tecnológico de Diseño, Ingeniería y Manufactura Avanzada, México, 2010.
- [9] AIAG. Advanced Product Quality Planning, 3rd Ed. 1998.
- [10] García Luna, D., Echeverría Villagómez, J.S., Metrology in greenhouses, NCSLI
- [11] Echeverría Villagómez, J.S., García Luna, D., Metrology Innovation Model in the Value Chain of Green Food Production, IMEKO, 2012.

# MONITOREO ESTADÍSTICO DE PERFILES DE CALIBRACIÓN

María Russell Noriega, 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.uasnet.mx](mailto:mgrussell@uas.uasnet.mx), [villadi@cimat.mx](mailto:villadi@cimat.mx)

**Resumen.** Un programa de aseguramiento de mediciones requiere de la calibración periódica de los instrumentos de medición, para verificar que su exactitud y precisión se mantienen estables y en control a través del tiempo. Para monitorear el proceso de calibración de un instrumento de medición, podemos utilizar cartas de control estadístico de procesos, esta herramienta es de gran utilidad en la industria. Proponemos una carta de control EWMA basada en la estadística de control de la carta de Croarkin y Varner, adoptada por el NIST donde esta última generalmente tiene un desempeño menor que las cartas propuestas en los últimos años. Hacemos una comparación del desempeño de las diferentes cartas, mediante simulaciones de Montecarlo.

## 1. INTRODUCCIÓN

El monitoreo de procesos de calibración de instrumentos de medición se realiza desde hace más de treinta años, ver [1] y [2]. Las cartas de control propuestas inicialmente por Shewhart en 1931 [3], para el monitoreo de procesos, son cartas univariadas, que se utilizan para monitorear una característica de calidad de un producto, que se mide periódicamente y cuya variación sigue una distribución normal. Estas cartas son gráficas que tienen tres líneas horizontales: una línea central que se encuentra a una altura igual a la media de la distribución normal y dos más ubicadas a una distancia de tres desviaciones estándar de la media. En esta carta se grafican los valores de la característica de interés, que se miden periódicamente, en cada una de las unidades que se monitorea. Si el patrón gráfico de dichos valores, no corresponde a una distribución normal, lo interpretamos como una señal que nos indica que el proceso está fuera de control. Cuando esto ocurre, revisamos el proceso para encontrar y eliminar las fuentes específicas de variación que han causado la salida de control del proceso. Con esta operación, mantenemos el proceso en control estadístico.

La complejidad de los procesos y las características de calidad, ha aumentado con el paso del tiempo. Así, tenemos productos cuya calidad se expresa de forma multivariada o bien por una expresión de tipo funcional. En este último caso, la característica de calidad, se expresa a través de una relación funcional entre una variable respuesta y una o más

variables explicativas, asociadas al producto monitoreado.

El proceso de calibración periódica de un instrumento de medición, puede considerarse como un proceso en donde periódicamente muestreamos la recta de calibración de dicho instrumento. Cuando hay un cambio significativo en la recta de calibración, este puede detectarse a través de una carta para el monitoreo de perfiles lineales. La detección oportuna de un cambio en la recta de calibración es importante, para evitar resultados de medición no conformes. En este trabajo se describe la fase II de construcción y aplicación de cartas de control para monitorear procesos de calibración lineal. Además se compara el desempeño de las cartas de mejor desempeño, que se han propuesto en la literatura para la fase II del monitoreo de perfiles lineales.

En la Sección 2 discutimos diferentes cartas que se han propuesto en la literatura para monitorear perfiles lineales y además proponemos una carta tipo EWMA, basada en la estadística de control de Croarkin y Varner [2]. En la Sección 3, hacemos un estudio de simulación para comparar el desempeño de las cartas expuestas en la Sección 2. Finalmente en la Sección 4, presentamos las conclusiones del estudio.

## 2. MÉTODOS

Las herramientas tradicionales para el monitoreo de procesos han sido las cartas de control univariadas y multivariadas, que son de gran utilidad cuando la

característica de calidad se expresa a través de una o más variables. Cuando la calidad de un proceso o un producto, esta caracterizada por un perfil lineal, comúnmente se utiliza una regresión lineal para modelar el perfil y monitorearlo. En un proceso de calibración, una vez que se ha establecido la línea base de calibración, uno podría detectar cualquier cambio en el intercepto, la pendiente o cualquier incremento en la variación sobre la línea de regresión, ya que tales cambios corresponden a errores en el proceso medición. Un cambio en el intercepto corresponde a la introducción de tendencia y un cambio en la pendiente podría deberse a dilataciones o contracciones en la escala de medición. Un decremento en la variación podría deberse a un perfeccionamiento en el proceso de medición, siempre que los otros parámetros no hayan cambiado. La descripción y notación de cada uno de los métodos aquí estudiados es como sigue: Las cartas de control combinadas EWMA y R, propuestas en [4], que denominamos método EWMA/R. Las cartas de control combinadas, propuestas en [5], denominadas método EWMA3. La carta propuesta en [2], que denominaremos método NIST, así como la modificación que proponemos a esta carta, agregando el procedimiento EWMA, como se ha hecho en otras cartas, con el fin de detectar más rápidamente cambios pequeños sostenidos en el modelo y que denotamos como EWMA/NIST.

Para cada uno de los métodos, representamos por  $x_i$  el valor del  $i$ -ésimo nivel del patrón de referencia y por  $y_{ij}$  la  $j$ -ésima lectura del  $i$ -ésimo nivel del patrón de referencia utilizado en el proceso de calibración. Cuando el proceso de calibración esta en control estadístico, el modelo fundamental es,

$$y_{ij} = \beta_0 + \beta_1 x_i + \varepsilon_{ij}, \quad (1)$$

Donde  $i = 1, 2, \dots, n$ ,  $j = 1, 2, \dots, m$ . Suponemos que los términos  $\varepsilon_{ij}$ , son variables aleatorias independientes e idénticamente distribuidas, con distribución normal, con media cero y varianza  $\sigma^2$ . Dado que estamos considerando la fase II, suponemos que los valores de los parámetros de control  $\beta_0, \beta_1$  y  $\sigma^2$  son conocidos.

## 2.1. Método NIST

Esta técnica de monitoreo de perfiles lineales [2], mejor conocida como método NIST, ya que fue adoptada por esta organización y se publica en el manual (en línea) de métodos estadísticos del NIST [6]. Esta carta de control, es además parte de la norma ISO 11095, 1996, "Calibración lineal usando material de referencia". De acuerdo con sus autores, este sistema fue inicialmente desarrollado para atacar problemas en la calibración de sistemas de imagen ópticos. En la construcción de esta carta de control, suponemos que los datos siguen el modelo de regresión lineal (1). El método esta basado en el principio de calibración inversa, es decir, se considera el modelo de regresión inversa para corregir los valores medidos (variable  $y$ ), restando enseguida el valor de referencia (variable  $x$ ). De esta manera obtenemos la estadística  $Z_{ij}$  que graficamos en la carta de control en el tiempo de la  $j$ -ésima muestra,

$$Z_{ij} = \frac{y_{ij} - \beta_0}{\beta_1} - x_i; \quad i = 1, 2, \dots, n. \quad (2)$$

Los autores recomiendan [2] que se hagan tres mediciones ( $i = 3$ ) en el proceso de calibración, dos en los extremos y una en el centro. Los límites de control inferior y superior, son

$$LCL = s_c z_{\alpha^*}, \quad UCL = s_c z_{\alpha^*}. \quad (3)$$

Donde  $s_c = \sigma / \beta_1$ , siendo  $\sigma$  la desviación estándar conocida y  $\beta_1$  el valor conocido en control de la pendiente. El valor  $z_{\alpha^*}$  corresponde al cuantil superior de la distribución normal estándar,  $\alpha^* = \{1 - \exp[\log(1 - \alpha) / n]\} / 2$ , 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 Longitud Promedio de Corrida (ARL) en control, usando la relación  $ARL_0 = 1 / \alpha$ . Los límites de control en (3), se construyen utilizando el cuantil de la distribución normal estándar, en vez de la distribución  $t$ , como lo hacen en [2], ya que los valores de los parámetros en control son conocidos.

## 2.2. Método EWMA/R

Esta propuesta de Kang y Albin [4], se basa en los residuos correspondientes al modelo de regresión

(1) que siguen los datos de calibración. Específicamente se usa una carta EWMA para monitorear el valor promedio de los residuos conjuntamente con una carta R. Obtenemos los residuos de regresión de la  $j$ -ésima muestra de la forma usual,

$$e_{ij} = y_{ij} - \beta_0 - \beta_1 x_i, \quad i = 1, 2, \dots, n, j = 1, 2, \dots, m.$$

El promedio de los residuos para la  $j$ -ésima muestra es denotado por  $\bar{e}_j$ , donde  $\bar{e}_j = \sum_{i=1}^n e_{ij} / n$ .

La estadística de la carta de control EWMA, denotada como  $W(j)$ ,  $j = 1, 2, \dots, m$ , está dada por

$$W(j) = \theta \bar{e}_j + (1 - \theta)W(j - 1), \quad (4)$$

Con  $\theta (0 \leq \theta \leq 1)$  una constante de suavizamiento y  $W(0) = 0$ . Se detecta una señal fuera de control tan pronto como  $W_j$  sea menor que el límite de control inferior (LCL) o mayor que el límite de control superior (UCL), donde,

$$LCL = -L\sigma_w, \quad UCL = L\sigma_w, \quad (5)$$

Donde  $\sigma_w = \sigma \sqrt{\theta / (2 - \theta)^n}$  y  $L > 0$ , es una constante seleccionada para tener un ARL en control específico. Kang y Albin propusieron una carta R para usar en conjunto con esta carta EWMA por dos razones. La primera razón, es para detectar cambios en la varianza del proceso, ya que la carta EWMA no es sensible a los cambios en la varianza del proceso. La otra razón es que la carta EWMA basada en el promedio de los residuos, no es sensible a algunos cambios en  $\beta_0$  y  $\beta_1$ , para los cuales las magnitudes de los residuos tienden a ser grandes, pero el promedio tiende a ser muy pequeño. Esto puede ocurrir por ejemplo, cuando la línea de la pendiente cambia pero el valor promedio de  $y$  no.

Para la carta R, se calculan y grafican los rangos muestrales  $R_j = \max_i(e_{ij}) - \min_i(e_{ij})$ ,  $j = 1, 2, \dots, m$ .

Los límites de control inferior y superior para la carta R son,

$$LCL = \sigma(d_2 - Ld_3), \quad UCL = \sigma(d_2 + Ld_3), \quad (6)$$

Respectivamente, donde  $L > 0$  es una constante elegida para obtener un ARL en control específico. Los valores  $d_2$  y  $d_3$  son constantes comúnmente usadas, que dependen del tamaño de la muestra. Estos valores tabulados pueden encontrarse en [7]. Una desventaja de esta propuesta es que si  $n < 7$ , entonces no hay límite de control inferior y no se pueden detectar decrementos en la variación sobre la línea de regresión.

### 2.3. Método EWMA3

En este método EWMA3 [5] primero se codifica la variable independiente de manera que el valor promedio sea cero. Se utilizan los estimadores de los coeficientes de regresión de cada muestra, es decir, los estimadores del intercepto y la pendiente para construir dos cartas EWMA. Además una carta EWMA de un solo lado para monitorear la desviación estándar del proceso, como reemplazo de la carta R propuesta en el método EWMA/R. Después de la codificación de los datos, se tiene una forma alternativa del modelo de regresión lineal básico (1), dado por la ecuación,

$$y_{ij} = \alpha_0 + \alpha_1 x_i^* + \varepsilon_{ij}, \quad (7)$$

Donde  $i = 1, 2, \dots, n, j = 1, 2, \dots, m$ ,  $\alpha_0 = \beta_0 + \beta_1 \bar{x}$ ,  $\alpha_1 = \beta_1$  y  $x_i^* = (x_i - \bar{x})$ .

Para la  $j$ -ésima muestra, el estimador de mínimos cuadrados de  $\alpha_0$  es  $a_{0j} = \bar{y}_j$ , mientras que el estimador de mínimos cuadrados  $a_{1j}$  de  $\alpha_1$  es el mismo que para  $\beta_1$ . Ambos  $a_{0j}$  y  $a_{1j}$  tienen distribución normal con medias  $\alpha_0$  y  $\alpha_1$  y varianzas  $\sigma^2 / n$  y  $\sigma^2 / s_{xx}$  respectivamente. Además la covarianza entre  $a_{0j}$  y  $a_{1j}$  es cero. Así, podemos aplicar cartas de control separadas para monitorear el intercepto y la pendiente, sin el problema que se produciría si los estimadores fueran altamente correlacionados.

En este método se utilizan tres cartas EWMA, una para monitorear el intercepto, otra para la pendiente y una más para la varianza del error. Una señal de fuera de control del proceso de calibración se tendría cuando al menos una de las cartas presente una señal. Además, teniendo una carta de control

para cada parámetro, se facilita el diagnóstico cuando ha ocurrido cualquier cambio en el proceso.

### Monitoreo del intercepto

En la carta EWMA para monitorear el intercepto ( $\alpha_0$ ), usamos los estimadores  $a_{0j}$ , para calcular la estadística EWMA, dada por:

$$W_I(j) = \theta a_{0j} + (1 - \theta)W_I(j - 1), \quad (8)$$

$j = 1, 2, \dots, m$ , con la constante de suavizamiento  $\theta$  y  $W_I(0) = \alpha_0$ . Una señal de fuera de control del intercepto, se tiene tan pronto como ocurre que  $W_I(j) < LCL$  ó  $W_I(j) > UCL$ , donde

$$LCL = \alpha_0 - L_I \sigma_{W_I}, \quad UCL = \alpha_0 + L_I \sigma_{W_I} \quad (9)$$

y  $\sigma_{W_I} = \sigma \sqrt{\theta / (2 - \theta)^n}$  y  $L_I (> 0)$  elegida para tener un ARL en control específico.

### Monitoreo de la pendiente

El estimador  $a_{1j}$ , de la pendiente  $\alpha_1$  se usa en la carta EWMA3 para monitorear la pendiente por medio de la estadística,

$$W_S(j) = \theta a_{1j} + (1 - \theta)W_S(j - 1), \quad (10)$$

$j = 1, 2, \dots, m$ , con la constante de suavizamiento  $\theta$  y  $W_S(0) = \alpha_1$ . Los límites de control de esta carta están dados por:

$$LCL = \alpha_1 - L_S \sigma_{W_S}, \quad UCL = \alpha_1 + L_S \sigma_{W_S} \quad (11)$$

donde  $\sigma_{W_S} = \sigma \sqrt{\theta / (2 - \theta) s_{xx}}$  y  $L_S (> 0)$  se elige para tener un ARL en control específico.

### Monitoreo para la varianza del error

Finalmente, en la carta EWMA para monitorear la varianza del error ( $\sigma^2$ ) utilizamos el error cuadrático medio, basado en los residuos correspondientes a la recta fijada en la  $j$ -ésima muestra. En contraste con las dos cartas EWMA descritas primero, esta carta usa un esquema de un sólo lado, para detectar solo incrementos en la

variabilidad del proceso. La estadística EWMA esta dada por,

$$W_E(j) = \theta \log(E_j) + (1 - \theta)W_E(j - 1), \quad (12)$$

donde  $j = 1, 2, \dots, m$  y  $W_E(0) = \ln(\sigma_0^2)$ . Para calcular el límite de control de esta carta los autores proponen usar la siguiente aproximación, dada en [9]:

$$Var[\log(E_j)] \cong \frac{2}{n-2} + \frac{2}{(n-2)^2} + \frac{4}{3(n-2)^3} - \frac{16}{15(n-2)^5}$$

Se tiene una señal de que el proceso esta fuera de control, cuando la estadística  $W_E(j)$  es más grande que el límite de control dado por

$$UCL = L_E \sqrt{\frac{\theta}{2 - \theta} Var[\log(E_j)]},$$

Con  $L_E (> 0)$  elegido para tener un ARL en control específico.

### 2.4. Método EWMA/NIST

El método NIST [2] surgió dos décadas antes que los métodos tipo EWMA con los que se compara en la literatura actualmente, así que no es extraño que sea superado por estos métodos más recientes, sobre todo considerando que los métodos EWMA detectan cambios pequeños sostenidos, más rápidamente que las cartas tipo Shewhart. Nuestra propuesta consiste en una versión EWMA de la carta NIST, para acelerar la detección de cambios en el modelo de calibración lineal. En esta carta, que denominamos EWMA/NIST, monitoreamos los valores medidos corregidos  $Z_{ij}$ , dados en (2), utilizando la estadística EWMA, denotada por  $W_i(j)$ ,  $i = 1, 2, \dots, n$ ,  $j = 1, 2, \dots, m$  y dada por,

$$W_i(j) = \theta Z_{ij} + (1 - \theta)W_i(j - 1),$$

con  $W_i(0) = 0$ . Como en todas las cartas,  $\theta$  es una constante de suavizamiento cuyo valor determina la magnitud de los cambios que detecta. Es decir se detecta una señal de fuera de control,

tan pronto como  $W_i(j)$  sea menor que el límite de control inferior  $LCL$ , ó mayor que el límite de control superior  $UCL$ , donde

$$LCL = -L \frac{\sigma}{\beta_1} \sqrt{\frac{\theta}{(2-\theta)}}, \quad UCL = L \frac{\sigma}{\beta_1} \sqrt{\frac{\theta}{(2-\theta)}}$$

La constante  $L$  se elige de tal manera que el ARL en control, tenga un valor específico.

### 3. COMPARACIÓN DEL DESEMPEÑO DE LAS CARTAS DE CONTROL

#### 3.1. Comparación del desempeño de las cartas

Comparamos el desempeño de las cartas dadas en la Sección anterior, mediante un estudio de simulación, en el cual se generan 10000 muestras bajo el modelo de calibración lineal  $y_{ij} = 3 + 2x_i + \varepsilon_{ij}$ , en control, donde los  $\varepsilon_{ij}$  son variables aleatorias normales independientes, con media cero y varianza uno. Este modelo se ha utilizado anteriormente en la literatura [4], para ver la rapidez con que las diferentes cartas detectan los cambios de los parámetros del modelo bajo control. En nuestro caso consideramos los diferentes desplazamientos que se muestran en la Tabla 1, para el intercepto, la pendiente y la desviación estándar, a fin de comparar las longitudes promedio de corrida para cada una de las cartas propuestas, ante cambios en los parámetros.

#### 3.2. Cambios en el intercepto

En la Tabla 2 tenemos los valores del ARL de las cartas comparadas, considerando cambios en el intercepto del modelo de calibración lineal (1). Nuestros resultados son similares a los obtenidos en los artículos donde se presentan las cartas tipo EWMA/R y EWMA3. Estas cartas tienen claramente un mejor desempeño que la carta NIST, que es una carta tipo Shewhart. Sin embargo la carta EWMA/NIST tiene globalmente un mejor desempeño que las cartas tipo EWMA que estamos comparando.

#### 3.3. Cambios en la pendiente

En la Tabla 3 tenemos los valores del ARL que resultan al comparar las cartas, considerando cambios en la pendiente en unidades de la

desviación  $\sigma$ . En este caso, también se obtuvieron resultados similares a los de los artículos revisados. Aquí también, el desempeño de la carta NIST es el mas pobre y el mejor es el de la carta EWMA/NIST. La superioridad del desempeño de esta carta se debe a que en esta carta se registra la diferencia entre el valor de referencia y el valor medido en los extremos del intervalo de medición, y es en los extremos donde es mayor el impacto del cambio de la pendiente.

#### 3.4. Cambios en la desviación estándar

En la Tabla 4 tenemos los valores del ARL, que resultan en la comparación, cuando consideramos desplazamientos en la desviación estándar  $\sigma$  del modelo de calibración (1). Aquí también tenemos resultados similares a los presentados en los artículos revisados. A diferencia de las dos comparaciones anteriores, ahora la carta NIST, tiene un desempeño comparable a las dos cartas tipo EWMA tomadas de la literatura y la aquí propuesta. Incluso, para desplazamientos pequeños en la desviación estándar ( $1.2 \leq \gamma \leq 2.2$ ) del modelo de calibración lineal, la carta NIST es mejor que la carta EWMA/NIST. También observamos que a partir de  $\gamma = 1.6$ , la carta NIST tiene un comportamiento mejor o igual que las otras tres.

### 4. CONCLUSIONES

El monitoreo de los procesos de calibración de instrumentos de medición es de gran importancia porque permite verificar que la exactitud y la precisión se mantienen estables y en control estadístico. Con frecuencia los procesos de medición se modelan por medio de perfiles lineales, que resultan de la relación funcional entre las mediciones del instrumento que se calibra y los valores aceptados de los patrones de referencia que se utilizan en la calibración. Evaluamos a través de un estudio de simulación tres métodos (NIST, EWMA/R y EWMA3) que se encuentran en la literatura, más uno que proponemos (EWMA/NIST) para el monitoreo del proceso de calibración. Hacemos la comparación en términos de la Longitud Promedio de Corrida (ARL). En general para las comparaciones del intercepto y la pendiente, en nuestro estudio, en cambios pequeños, según se muestra en las columnas 2 y 3 de las tablas 2, 3 y 4 existe mucha diversidad en los métodos comparados que en general los métodos NIST y EWMA/NIST no exhiben la mejor alternativa, la carta NIST es la peor, debido a que generalmente

tarda más en detectar el cambio en los parámetros del modelo de calibración. La carta aquí propuesta tiene un comportamiento mejor o igual que las otras dos cartas tipo EWMA tomadas de la literatura. La exploración de la variabilidad, como es el caso de la tabla 4, atrae más la atención de los interesados en monitorear la incertidumbre o en su más básica expresión, la desviación estándar, debido a su relación con el concepto de incertidumbre en Metrología. En este sentido el aporte de incluir 3.4 es un avance importante en la investigación del monitoreo estadístico en metrología. De acuerdo a la simulación efectuada, a medida que el cambio en la desviación estándar es mayor, el método propuesto EWMA/NIST es una alternativa tan eficiente como el método NIST.

**AGRADECIMIENTOS**

Este trabajo de investigación tuvo un apoyo parcial de la Universidad Autónoma de Sinaloa, a través del proyecto PROFAPI2010, "Cartas de control para datos funcionales".

**REFERENCIAS**

[1] C. Croarkin, J.S. Beers, y C. Tucker. "Measurement assurance for gage blocks", NBS Monograph 163. 1979.  
 [2] 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.  
 [3] W.A.Shewhart,"Economic Control of Quality of Manufactured Product", New York Van Nostrand, 1931.  
 [4] 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.  
 [5] 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.  
 [6] NIST/SEMATECH, <http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/mpc/section3/mpc37.htm>., December, 2011.  
 [7] D.C. Montgomery, E.A. Peck y G.G. Vinning. "Introduction to linear Regression Analysis", New Jersey, John Wiley and Sons 2001.  
 [8] S.V. Crowder y M.D. Hamilton. "An EWMA for monitoring a process standard deviation", Journal of Quality Technology. Vol. 24, pag. 12-21. 1992.  
 [9] L.F. Lawless. "Statistical Models and Methods for Lifetime Data". New Jersey, John Wiley and Sons 2001.

**Tabla 1.** Cambios considerados en la comparación de los métodos

Cambio en	Notación	Valores
Intercepto	de $\beta_0$ a $\beta_0 + \lambda\sigma$	$\lambda = 0.2, 0.4, \dots, 2.0$
Pendiente	de $\beta_1$ a $\beta_1 + \delta\sigma$	$\delta = 0.025, 0.050, \dots, 0.250$
Desviación estándar	de $\sigma$ a $\gamma\sigma$	$\gamma = 1.2, 1.4, 1.6, \dots, 3.0$

**Tabla 2.** Comparación de los ARL, para cartas de control, bajo cambio en el intercepto, de  $\beta_0$  a  $\beta_0 + \delta\beta_0$ .

Carta $\delta =$	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8	2.0
NIST	201.5	163.3	100.3	57.3	33.6	19.7	12.2	7.8	5.2	3.7	2.7
EWMA/R	200.0	66.4	17.5	8.4	5.3	3.9	3.2	2.7	2.3	2.1	1.9
EWMA3	200.0	59.1	16.2	8.0	5.2	3.9	3.1	2.6	2.3	2.1	1.9
EWMA/NIST	200.0	65.18	14.0	3.5	1.4	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0

**Tabla 3.** Comparación de los ARL, para cartas de control, bajo cambios en la pendiente, de  $\beta_1$  a  $\beta_1 + \delta\beta_1$ .

Carta $\delta =$	0	0.025	0.050	0.075	0.100	0.125	0.150	0.175	0.200	0.225	0.250
NIST	197.8	180.7	138.0	94.0	62.3	40.5	26.9	17.9	12.2	8.5	6.2
EWMA/R	194.8	115.4	44.2	19.8	11.4	7.6	5.8	4.7	3.9	3.4	3.0
EWMA3	198.1	101.2	36.8	17.2	10.3	7.1	5.5	4.5	3.7	3.3	2.9
EWMA/NIST	200.0	102.8	34.1	10.8	3.7	1.7	1.1	1.0	1.0	1.0	1.0

**Tabla 4.** Comparación de los ARL, para cartas de control, bajo cambios en la desviación, de  $\sigma$  a  $\gamma\sigma$ .

Carta $\gamma =$	1	1.2	1.4	1.6	1.8	2.0	2.2	2.4	2.6	2.8	3.0
NIST	200.6	35	12.1	6.1	3.8	2.8	2.1	1.8	1.6	1.5	1.4
EWMA/R	194.7	34.1	12.0	6.1	3.9	2.9	2.2	1.9	1.7	1.5	1.4
EWMA3	198.9	33.6	12.6	7.3	5.1	4.0	3.3	2.8	2.5	2.3	2.0
EWMA/NIST	200.4	37.5	13.6	6.7	4.1	3.0	2.2	1.8	1.6	1.5	1.5

## ANALYZING COMPLEX TEMPORAL DECAY DATA

R. Quintero-Torres<sup>a,c</sup>, H. A. Castillo-Matadamas<sup>b</sup>, M. A. Ocampo-Mortera<sup>a</sup> and Jeff F. Young<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, UNAM campus Juriquilla, Boulevard Juriquilla 3001, Juriquilla Querétaro 76230, México, <sup>b</sup> Centro Nacional de Metrología, División de óptica y radiometría, El Marques Querétaro, C.P. 762461, México, <sup>c</sup> Department of Physics and Astronomy, University of British Columbia, Vancouver, British Columbia, Canada V6T 1Z1

**Abstract:** Relaxation dynamics are ubiquitous in science and engineering: its study serves both to parameterize a system's response, and it can often help identify a microscopic model of the processes involved. When measure data of the phenomena cannot be fit by one, or perhaps two exponentials, the choice of an alternative function to describe the decay becomes nontrivial. Here we contrast two different approaches to fitting nontrivial decay curves; exponential decomposition and the gamma probability density function.

### 1. INTRODUCTION

From a signals point of view two approaches are possible to gather information from the response of the system after excitation; the time domain studies where a response is produce after a short excitation on the system and the frequency domain studies with response after a modulated signal reaches the system. This generic classification is useful in a large body of experimentation from life sciences to geological phenomena, including physics, materials and electrical engineering, the overlap of techniques and concepts is important and unfortunately not always shared between them.

What is common to these studies is the possibility of describing the evolution of the system by what generically is referred as exponential decay. This is because many physical phenomena are described by first-order differential equations (equation 1) whose solution is an exponential decay. Determining the time constants  $\tau_0$ , and amplitudes of exponential decay  $A_0$  from the experimental data is a common task in many areas of experimental research, biophysics fluorescence decay analysis, nuclear physics and chemistry radioactive decays, nuclear magnetic resonance, chemistry and electrochemistry reaction kinetics and medical imaging, as well as relaxation of active molecules in materials, charge energy in capacitors and settling structures, among many others [1, 2, 3].

The main intention of this work is to understand the nature behind a single exponential behavior, a

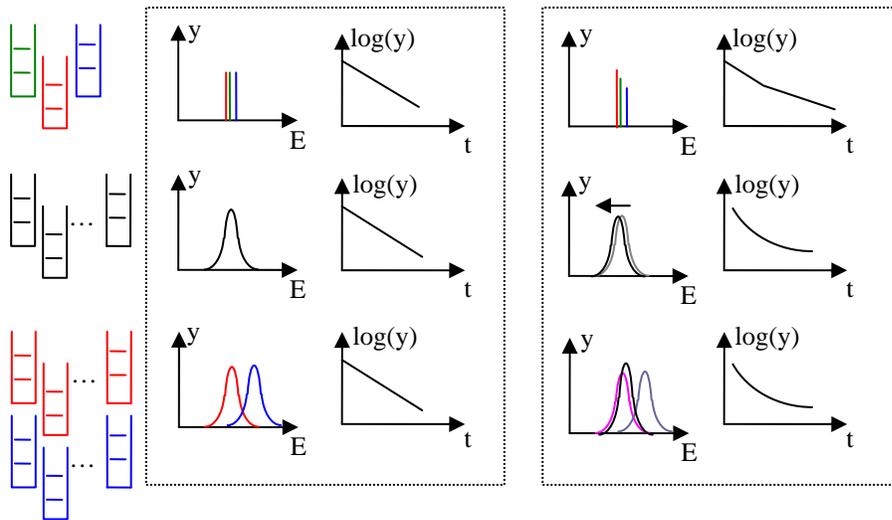
series of discrete exponentials and a continuous distribution of exponentials and to provide tools to achieve this goal. No emphasis will be put in deconvolution of particular excitation signal and instrumental response as bandwidth or differential chromatic o temporal response, but it is clear that this algorithm is needed as well.

If we use the language of photophysics, where a usual picture that helps to focus the various techniques is the fluorescence decay; fluorescence is the spontaneous emission of radiation from an excited molecule, forming a low energy state of the molecule in the same spin multiplicity as the emitting excited state. For a steady state absorption-emission system, the important photophysical parameters are the quantum yield of fluorescence (ratio of emitted photons to absorbed photons) and the fluorescence decay time (lifetime). The probability  $I(t)$  of emission of a photon by a residue of exited states at a time  $t$ , if exited at time zero is:

$$dI(t) = -\frac{1}{\tau(t)} I(t) dt \quad (1)$$

Where  $\tau(t)$  is the lifetime of the system, in the case this function of time is a constant, it produces the single exponential decaying time.

$$I(t) = A_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) \quad (2)$$



**Fig. 1.** System, spectral emission ( $y$  vs.  $E$ ) and time decay ( $y$  vs.  $t$ ). Top, three oscillators similar but different; left, emission if the oscillators are independent, they keep the same strength and the excitation decays as a single exponential; right, emission if the oscillator can exchange energy, the low energy increase strength at the expense of the high energy and the excitation may decay as a double exponential. Medium, very large cluster of oscillators similar but different, left, emission if the oscillators are independent and the excitation decays as a single exponential; right, emission if the oscillator can exchange energy the low energy increase strength at the expense of the high energy, the emission looks like a shift at low energy and the excitation may decay as a multiple exponential. Bottom, very large cluster of oscillators with two clear distributions, left, emission if the oscillators are independent and the excitation decays as a single exponential; right, emission if the oscillator can exchange energy the low energy increase strength at the expense of the high energy, the emission looks like only one distribution is present (the low energy one) and the excitation may decay as a multiple exponential.

**2. SINGLE EXPONENTIAL AND SERIES OF DISCRETE EXPONENTIALS**

A simplistic interpretation for the meaning of lifetime brings a good reason to extend the previous expression to a more general case.

If the interaction between the emitter and the environment can be considered as a small perturbation, then each of them can be seen as quasi-independent system and the total description can be seen as:

$$I(t) = \sum_{i=1}^n A_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \tag{3}$$

On the other hand, if the interaction between the environment and the emitter is recognized to be strong and determining the behavior of the emitter, then the lifetime is better describe by a probability

density function:

$$I(t) = \int_0^{\infty} P(\tau) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) d\tau \tag{4}$$

A more appropriate interpretation for equation 3 and 4 could invoke the segmentation of nature, equation 3 call for few independent phenomena, whereas equation 4 call for an infinite ensemble of emitters participating in the process, not directly invoking interaction between them as will be seen the details of the interaction is what need to be described by the probability density function.

The energy relaxation should bring the information of the behavior of the system as well as the interaction between them; isolated identical emitters will have the least amount of opportunities to interact with a homogeneous environment. Interacting different emitters with an anisotropic and heterogeneous environment will increase the opportunities to interact and be included in the decaying curve [4].

This observation will have particular manifestation in different system where the decaying mechanism is studied; environment, identical emitters, heterogeneities and interactions will have a particular interpretation, figure 1 tries to describe the different situation that could arise in the decaying process.

These two alternatives, equation 3 and 4 guide the approach to decompose the decaying emission, in the first case, when it is possible to describe the decaying process as a small number of exponentials a nonlinear least squares analysis will be successful, considering the separation between adjacent lifetime and the ratio of the amplitudes to be considered; changes of three decades in the signal requires a large difference in amplitudes, and finally the signal to noise ratio in the experimental data that will ultimately limit the uncertainty in the proposed exponentials. In general it may help if the

consecutive lifetime are  $\frac{\tau_{i+1}}{\tau_i} > 2$ , the amplitudes are

no more than 100 times apart and with a signal to noise ratio >100.

The main difference with the standard technique for spectral decomposition (the Fourier transform) is that the real space of a series of exponential function are non-orthogonal. Thus some degree of interpretation or acceptance is needed to decide on the suitable lifetime. Typical testing function to judge the virtues of an algorithm is to obtain the parameters of the next functions [5]:

$$I_1(t) = 2.202 \exp(-t/0.2247) + 0.305 \exp(-t/0.6329) \tag{2a}$$

$$I_2(t) = 1.5576 \exp(-t/0.2) + 0.8607 \exp(-t/0.3333) + 0.0951 \exp(-t) \tag{2b}$$

if one explores one order of magnitude of the decaying process, the two are indistinguishable, if the study includes three order of magnitude they are clearly different, MATLAB has very good tools to do this fitting and identify the amplitudes and lifetime, with the before mention limitations.

### 3. EXPONENTIAL DECOMPOSITION

A second approach than can be used in connection with the previous comment is the Prony's method [6, 7], the basic idea is to measure the decreasing function in 2n equidistant points and express 2n equations with 2n unknowns. The response

expressed as *I* multiexponential curve requires 2I values for x to determine the I values of A and the I values of  $\tau$ .

$$x(t) = \sum_{i=1}^I A_i \exp(-t / \tau_i) \tag{5}$$

Where  $\tau_i$  and  $A_i$  are the usual decay constant and amplitude of the *i*th component. Unfortunately this information is usually mixed with the sensor response and the particular form of the excitation signal  $y(t)$ , in an ideal experiment it is possible to use a Dirac delta. As mentioned before in a real experiment a deconvolution of information is needed. If we discretize the time response in *n* time slices

$$x(n\Delta t) = \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{i=1}^I A_i \exp(-m\Delta t / \tau_i) y[(n-m)\Delta t] \tag{6}$$

That can be expressed as well as a convolved autoregressive model [6-1]

$$x(n\Delta t) = \sum_{i=1}^I B_i x[(n-i)\Delta t] + \sum_{i=1}^I C_i y[(n-i+1)\Delta t] \tag{7}$$

Where the model parameters are  $B_i$  and  $C_i$  and it is expressing that x at the *n*th temporal slice is obtained from a linear combination of the *x* data from the time slice (*n-i*) and the instrument response at the time slice (*n-i+1*)

The way to find the coefficients is using the z-

transform  $X(z) = Z\{x[k]\} = \sum_{k=0}^{\infty} x[k]z^{-k}$

$$Z_i = \exp(-\Delta t / \tau_i); i = 1, \dots, I. \tag{8}$$

Equations 6 and 8 produce:

$$x(n\Delta t) = \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{i=1}^I A_i Z_i^m y[(n-m)\Delta t] \tag{9}$$

With  $X_n(z) = Z\{x(n\Delta t)\}$ ,  $Y_n(z) = Z\{y(n\Delta t)\}$  and the accumulation property of the z transform

$$\frac{1}{1-z^{-1}} X(z) = Z\left\{\sum_{h=0}^k x[h]\right\}, \quad \text{that uses}$$

systematically the time shift  $\frac{1}{z} X(z) = Z\{x[k-h]\}$

and the equality for the infinite geometrical series

$$\frac{1}{1-x^{-1}} = \sum_{m=0}^{\infty} x^m \quad \text{produces}$$

$$X_n(z) = \sum_{i=1}^l \frac{A_i Y_n(z)}{1 - Z_i z^{-1}} \quad (10)$$

Multiplying both sides by the product  $\prod_{i=1}^l (1 - Z_i z^{-1})$  will eliminate the denominator in 10 and one element in the product in the right side.

$$\prod_{i=1}^l (1 - Z_i z^{-1}) X_n(z) = \sum_{i=1}^l A_i \prod_{j \neq i} (1 - Z_j z^{-1}) Y_n(z) \quad (11)$$

If we make the next definitions using the coefficients  $B_i$  and  $C_i$ :

$$\prod_{i=1}^l (1 - Z_i z^{-1}) = 1 - \sum_{i=1}^l B_i z^{-1} \quad (12)$$

$$\sum_{i=1}^l A_i \prod_{j \neq i} (1 - Z_j z^{-1}) = \sum_{i=1}^l \frac{C_i}{z^{i-1}} \quad (13)$$

Equation 11 will produce the inverse z-transform of equation 7

$$X_n(z) = \sum_{i=1}^l B_i z^{-1} X_n(z) + \sum_{i=1}^l C_i z^{-(i-1)} Y_n(z) \quad (14)$$

Equation 7 can be expressed in a matrix format as follows:

$$\mathbf{d} = \mathbf{Dp} \quad (15)$$

$$\mathbf{d} = \begin{bmatrix} x_0 \\ x_1 \\ \vdots \\ x_{N-1} \end{bmatrix};$$

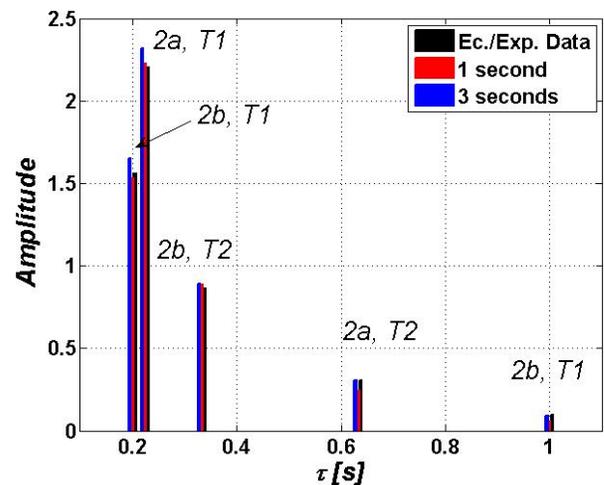
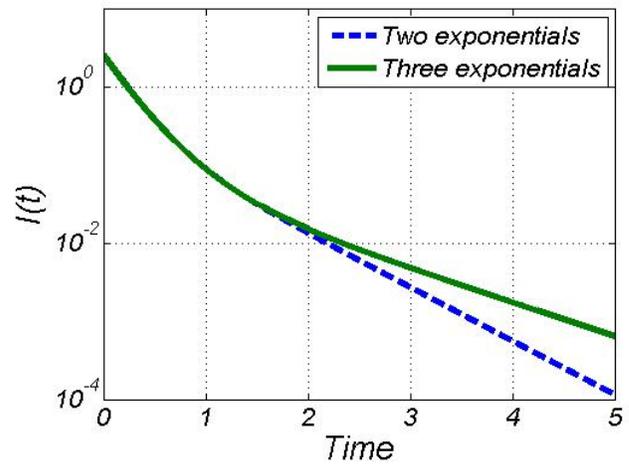
$$\mathbf{D} = \begin{bmatrix} x_{-1} & x_{-2} & \cdots & x_{-l} & y_0 & y_{-1} & \cdots & y_{-l+1} \\ x_0 & x_{-1} & \cdots & x_{-l+1} & y_1 & y_0 & \cdots & y_{-l+2} \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ x_{N-2} & x_{N-3} & \cdots & x_{N-l-1} & y_{N-1} & y_{N-2} & \cdots & y_{N-l} \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{p} = [B_1 \ B_2 \ \cdots \ B_l \ C_1 \ C_2 \ \cdots \ C_l]^T$$

And the lifetime  $\tau_i$  are obtained from equation 8, the coefficients  $B_i$  and the  $Z_i$  that are the solutions of polynomial in equation 12 when  $z = Z_i$ ; and the amplitudes  $A_i$  are obtained from equation 13 when  $C_i$  and  $Z_i$  are known.

A MATLAB implementation was used to find the amplitude and the lifetime of equation 2a and 2b with 100 points distributed in one second or three

seconds, the lifetime distribution is from 0.01 to 1 second and from 0.03 to 3 seconds respectively. The complete decomposition of the decaying function between the delta time used and the total time measured is readily possible for any decaying function. Figure 2a shows that for first second of time the two functions are indistinguishable, for the first three seconds they are clearly different. The figure 2b shows that this decomposition is able to differentiate both functions even with only measure information from the first second, the component ec./exp. data of the figure 2b, represent the initial values of the decay function or experimental data that are input to the algorithm.



**Fig. 2a.** Plot of function 2a and 2b, very similar in the first second and clearly different thereafter.

**Fig. 2b.** exponential decomposition of equation 2a term 1 and 2 (2a T1, 2a T2) and equation 2b terms 1,2 and 3 both with 100 points covering 1 second or three seconds.

#### 4. CONTINUOUS DISTRIBUTION OF EXPONENTIALS

On the other hand, the natural approach is describing the statistic of the large group of entities that form the system, where a continuous distribution of exponentials is expected. The familiar experience is with the normal distribution that describes a very large number of identical random events and it is defined by the mean and the standard deviation. This probability density function has the property of maximum entropy that implies not bias information embedded in the function and in nature there is a tendency toward maximizing the entropy.

The merit is in finding a probability density function (PDF) that has the property of maximum entropy and that has some connection with the nature of the phenomena, in this case the large amount of emitters relaxing with time each one with its own dynamics and some similarity between them and with the some degree of energy exchange.

Several candidates have been use to accommodate the data but the PDF that best connect the system and that is analytic in zero is the gamma distribution. The gamma distribution describes the probability for waiting times, the sum of  $a$  independent exponentially distributed random variables, each of which has a mean of  $b$ .

$$y = f(x|a,b) = \frac{1}{b^a \Gamma(a)} x^{a-1} e^{-\frac{x}{b}} \tag{16}$$

with  $x \geq 0$  and  $a, b > 0$

The next function includes other parameter  $\mu$  that gives some extra degree of flexibility, if  $\mu$  is zero goes back to equation 16.

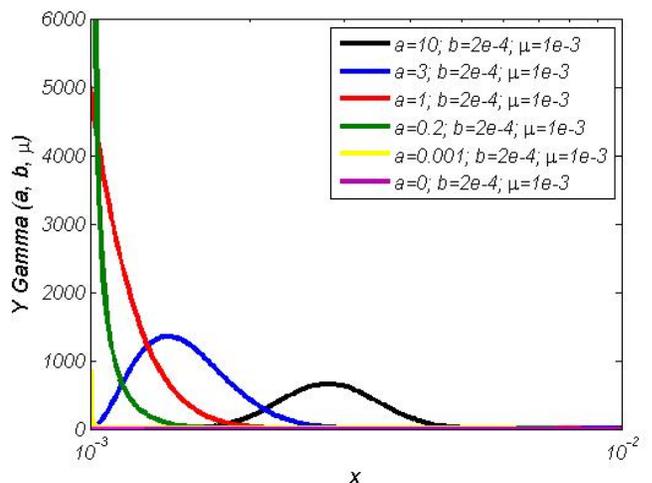
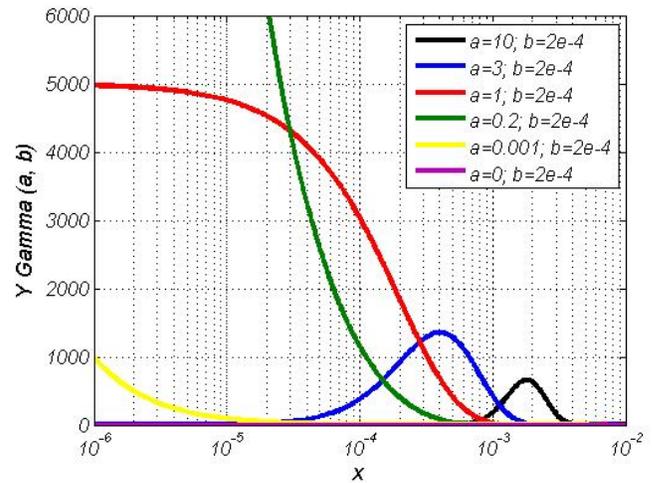
$$y = f(x|a,b,\mu) = \frac{1}{b \Gamma(a)} \left(\frac{x-\mu}{b}\right)^{a-1} e^{-\frac{x-\mu}{b}} \tag{17}$$

with  $x \geq 0, \mu \geq x$  and  $a, b > 0$

The gamma probability density function (equation 16) substituted in equation 4 produces the next equation:

$$I(t) = \frac{1}{b^a \Gamma(a)} \int_0^\infty x^{a-1} \exp\left[-x\left(\frac{1}{b} + t\right)\right] dx \tag{18}$$

That requires the use of the gamma function to be solved



**Fig. 3a.** The Gamma probability density function may resemble an exponential function or normal function in a semi logarithmic scale. The two parameters  $a, b$  are selected to visualize some representative behavior, from single exponential to multiple exponential. 3b is the three parameters gamma function, rather than using  $x$  values from zero to infinity, it collapses all  $x$  values from  $\mu$  to infinity.

$$\int_0^\infty x^n \exp(-\lambda x) dx = \frac{\Gamma(n+1)}{\lambda^{n+1}} \quad \text{And it produces:}$$

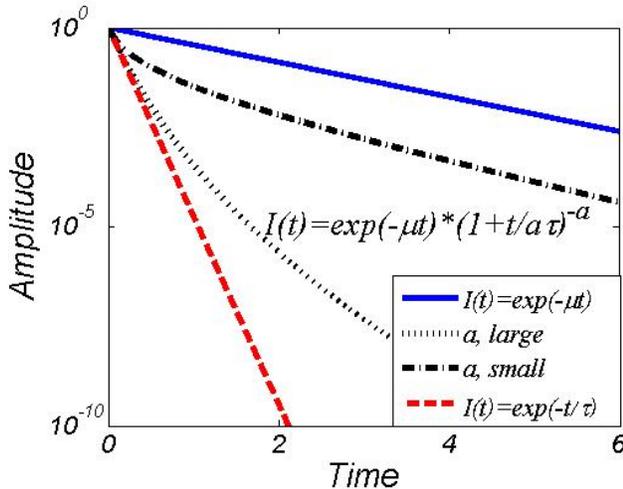
$$I(t) = I_0 (1 + bt)^{-a} \quad \text{With the definition } \tau \equiv \frac{1}{ab} \text{ we}$$

finally get the next fitting equation:

$$I(t) = I_0 \left(1 + \frac{t}{a\tau}\right)^{-a} \tag{19}$$

That again reduces a single exponential if  $a$  goes to infinity, and produces a reasonably good fitting in many decaying experiments where  $a$  has the interpretation of a measure of the local environment and  $\tau$  is the lifetime average. Similar substitution for equation 17 produces the next result.

$$I(t) = I_0 \exp(-\mu t) \left(1 + \frac{t}{a\tau}\right)^{-a} \tag{20}$$



**Fig. 4.** Space of available amplitudes as function of the fitting parameters,  $\mu$  and  $\tau$  defines the borders of accessible amplitudes, and  $a$  defines the values in-between these lines. If  $\mu$  parameter is not used, the horizontal axis is the limit.

### 5. CONCLUSIONS

The study of the decaying phenomenon can be explored by exponential decomposition, or by probability density functions, besides the simple single exponential fitting. Because is not a general fitting, rather is a function decomposition, it is faster and more accurate than nonlinear least squares. These three tools roughly define the universe of possibility underlying the microscopic causation of the phenomena, multiple discrete entities, continuous distribution of entities and single or non interacting relaxation. The exponential decomposition should be a first step in exploring the phenomena because can give an outline of the richness in the phenomena, on the other hand the gamma function or power fitting can be an indication of the dynamics in the system.

### ACKNOWLEDGMENT

This work was partially supported by the Mexican CONACyT (Grant No. 81331).

### REFERENCES

- [1] T. Verbiest, D. M. Burland, and C. A. Walsh, Use of the Lognormal Distribution Function To Describe Orientational Relaxation in Optically Nonlinear Polymers, *Macromolecules* 1996, 29, 6310-6316
- [2] A. F. van Driel, I. S. Nikolaev, P. Vergeer, P. Lodahl, D. Vanmaekelbergh, and W. L. Vos Statistical analysis of time-resolved emission from ensembles of semiconductor quantum dots: Interpretation of exponential decay models, *Physical Review B* 75, 035329 (2007)
- [3] M. D. Leistikow, J. Johansen, A. J. Kettelarij, P. Lodahl, and W. L. Vos, Size-dependent oscillator strength and quantum efficiency of CdSe quantum dots controlled via the local density of states, *Physical Review B* 79, 045301 (2009).
- [4] R. J. Rostron, B. R. Horrocks, and G. Roberts Distributed luminescence from alkyl-capped silicon quantum dots, *Journal of Applied Physics* 105, 094302 (2009)
- [5] Andrei A. Istratova and Oleg F. Vyvenko Exponential analysis in physical phenomena, *Review of Scientific Instruments*, volume 70, number 2 February 1999
- [6] Keiji Sasaki and Hiroshi Masuhara, Analysis of transient emission curves by a convolved autoregressive model, *Applied Optics* 30(8) 1991 977-980
- [7] Jörg Enderlein and Rainer Erdmann, Fast fitting of multi-exponential decay curves, *Optics Communications* 134 (1997) 371-378

## REGRESIÓN LINEAL, UN ENFOQUE VECTORIAL

Christian Bouchot (\*) José Luis Castro Quilantán(\*\*#) Jesús Carlos Sánchez Ochoa (\*)

\*Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas

\*\*Escuela Superior de Física y Matemáticas

Instituto Politécnico Nacional, Unidad Profesional Adolfo López Mateos, Col. Lindavista, Del. G. A. Madero CP07738, México D.F.

# Corre•pondencia: quilantan52@yahoo.com.mx

**Resumen:** Se muestra cómo una base natural de vectores, construida según el proceso de ortogonalización de Gram-Schmidt, da lugar a un método de proyectores para obtener directamente los parámetros y las incertidumbres para una regresión lineal típica. El método se ilustra para los casos lineal y bilineal. Una simulación de Monte Carlo en este contexto permite además visualizar las incertidumbres de dichos parámetros. Esto abre la posibilidad de sustituir la estimación de parámetros tradicional por una solución geométrica- vectorial más completa. Se ilustra el método con un ejemplo de la calibración de un termómetro según la GUM.

### 1. INTRODUCCIÓN

El mejor procedimiento para resolver el problema de ajustar una línea recta a un conjunto de puntos en el plano es el método de mínimos cuadrados. El método automáticamente proporciona los mejores valores para la pendiente y la intersección junto con las desviaciones típicas asociadas. Sin embargo, en contraste con su poder para obtener resultados, la implementación del método presenta al menos una dificultad: las expresiones algebraicas que resumen el método son una combinación de sumatorias cuyo origen no es siempre evidente. Hace falta una implementación del método que muestre claramente la secuencia de conceptos que van de los datos del problema a la solución del mismo.

En este trabajo se presenta un método para la estimación de los parámetros de un ajuste lineal. El método se desarrolla naturalmente a partir de dos premisas: Considerar las mediciones  $(X_i, Y_i)$  como elementos de un espacio vectorial dotado de un producto interno y expresar en términos geométricos el problema de determinar la recta de mejor ajuste a las mediciones. La solución al problema se construye directamente a partir de estas bases y permite determinar los parámetros e incertidumbres del ajuste lineal. En la sección 2 se elabora en detalle la propuesta en la cual juega un papel importante el concepto de proyector ortogonal. En la sección 3 se muestra la extensión de estas ideas al caso bilineal. El apartado 4 está dedicado al recuento de resultados incluyendo la descripción de una simulación de Monte Carlo, que al calcular las distribuciones de los parámetros, aporta claridad al problema de cómo se propaga la

varianza de las observaciones y cómo influye en las varianzas de la regresión lineal.

### 2. REGRESIÓN LINEAL

El más simple problema de calibración surge cuando se busca ajustar una línea recta a un conjunto de  $n$  puntos experimentales  $(X_i, Y_i)$ . La condición de que la línea recta se aproxime a los puntos experimentales se expresa vectorialmente por la relación

$$Y = \alpha U + \beta X + \varepsilon \quad (1)$$

En esta expresión  $Y, X$ , son vectores de dimensión  $n$ . El vector aleatorio  $Y$  está asociado a la variable de respuesta y el vector de datos  $X$  está asociado a la variable explicatoria.

El problema central de la regresión lineal consiste en determinar las constantes  $\alpha, \beta$  de manera que la norma del vector de errores aleatorios  $\varepsilon$  sea mínima. El vector  $U$  es un vector fijo de dimensión  $n$  con el valor unidad en cada entrada y es elegido como punto de partida para construir una base ortogonal que permita estimar directamente la mejor aproximación de  $Y$ . El procedimiento es conocido en los textos de álgebra lineal como el proceso de ortogonalización de Gram-Schmidt [2, 3, 4].

#### 2.1 Datos como vectores

Para construir la base ortogonal arriba señalada se asume que el espacio vectorial al cual pertenecen los vectores  $X, Y, U$ , etc, tiene asociado un producto

escalar euclidiano denotado por  $X \cdot Y$  de manera que se cumplen los siguientes resultados [2]

$U \cdot U = n$  ; el producto escalar del vector  $U$  consigo mismo es igual a la dimensión del vector.

$X \cdot U / U \cdot U = X_m$  ; la proyección de cualquier vector  $X$  sobre el vector  $U$  es igual al valor medio  $X_m$ , de sus componentes

$V = X - X_m U$  ; el vector  $V$  aquí definido es ortogonal a  $U$  y por tanto la expresión siguiente contiene la descomposición ortogonal del vector  $X$

$$X = X_m U + V$$

El carácter aproximado de la regresión lineal proviene de que el vector de respuesta  $Y$  y los vectores  $U, V$  no pertenecen necesariamente al mismo plano y por ello, para la obtención de los parámetros de la regresión lineal, se tiene que tratar no con el vector  $Y$  original, sino con la proyección del mismo sobre el plano generado por  $U, V$ .

### 2.2 Obtención de parámetros

Introduciendo la descomposición ortogonal de  $X = X_m U + V$  y asumiendo que, por construcción, el vector aleatorio  $\epsilon$  es perpendicular a los vectores  $U, V$ , la reescritura de la expresión (1) queda como sigue:

$$Y = (\alpha + \beta X_m) U + \beta V + \epsilon \quad (2)$$

Al obtener alternativamente el producto escalar del vector de observaciones  $Y$  con los vectores  $U, V$  se obtienen  $\beta$  y  $\alpha$  de las siguientes expresiones

$$\beta = Y \cdot V / V \cdot V \quad (3)$$

$$\alpha + \beta X_m = Y \cdot U / U \cdot U \quad (4)$$

La interpretación de estos resultados es inmediata:  $\beta$  es la proyección del vector  $Y$  (asociado a la variable de respuesta) en la dirección del vector  $V$  (asociado a la variable explicatoria  $X - X_m \cdot U$ ). También el parámetro  $\alpha$  se interpreta como la proyección del vector  $Y - \beta X$  sobre el vector  $U$ .

### 2.3 Varianza de los parámetros

De la interpretación para  $\beta$  es claro que la varianza del mismo depende de la varianza del vector  $Y$ . De hecho se tienen los siguientes resultados para las varianzas de los parámetros y la covarianza correspondiente. Con  $n, X_m, V$  y  $\sigma$  como datos se muestra que las varianzas de  $\beta$  y  $\alpha$  y la covarianza correspondiente satisfacen las relaciones siguientes:

$$Var(\beta) = \sigma^2 / (V \cdot V)$$

$$Var(\alpha) = \sigma^2 / n + X_m^2 Var(\beta) ;$$

$$Cov(\beta, \alpha) = -\sigma^2 X_m / (V \cdot V)$$

### 2.4 Varianza del error

A la luz de los resultados anteriores, el vector  $Y$  queda claramente determinado en cuanto a sus proyecciones sobre  $U, V$

$$Y = Y_m U + \beta V + \epsilon \quad (5)$$

Las propiedades estadísticas del vector de error  $\epsilon$  se identifican con las propiedades estadísticas del vector  $(Y - Y_m U - \beta V)$ . La hipótesis de distribución normal de los errores significa que el valor medio del vector  $\epsilon$  es cero y que la varianza del mismo es igual al error cuadrático medio. En efecto, se muestra directamente que

$$\epsilon \cdot U = 0$$

y, por construcción, la varianza de  $\epsilon$  cumple la siguiente relación.

$$\sigma^2 = (Y - Y_m U - \beta V) \cdot (Y - Y_m U - \beta V) / (n-2)$$

## 3. CASO BILINEAL

La generalización al caso multilineal es inmediata. Por ejemplo, para el caso de una función bilineal, además de la variable de respuesta  $Z$ , las variables independientes están representadas por los vectores  $X, Y$ , y la relación buscada es de la forma

$$Z = \alpha U + \beta_1 X + \beta_2 Y + \epsilon$$

o, de manera equivalente

$$Z = (\alpha + \beta_1 X_m + \beta_2 p)U + (\beta_1 + \beta_2 q) V + \beta_2 W + \epsilon$$

donde los nuevos términos  $p, q$ , corresponden a sendas proyecciones del vector  $Y$  sobre los vectores  $U, V$  a fin de que el vector  $W$  sea ortogonal con  $U$  y  $V$ .

$$W = Y - c U - d V$$

$$p = pro(U, Y) = U \cdot Y / U \cdot U$$

$$q = pro(V, Y) = V \cdot Y / V \cdot V$$

Procediendo de manera análoga se hallan las relaciones que permiten determinar los parámetros del caso bilineal :

$$\beta_2 = Z \cdot W / W \cdot W$$

$$\beta_1 + \beta_2 d = Z \cdot V / V \cdot V$$

$$(\alpha U + \beta_1 X_m + \beta_2 Y_m) = Z \cdot U / U \cdot U$$

**4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS**

Con las ideas anteriores se ha escrito un gui3n en lenguaje R para estimar los par3metros del ajuste lineal y las correspondientes incertidumbres. El gui3n se describe en detalle en el ap3ndice y debe notarse que en el lenguaje R el producto escalar se representa como *sum(A\*B)*.

Inicialmente se define un proyector como una funci3n que asigna a cada par de vectores *X, Y* un n3mero obtenido de la siguiente manera

$$pro(X,Y) = X \cdot Y / X \cdot X$$

donde *X·Y* indica el producto escalar euclidiano y el t3rmino *X·X* es el cuadrado de la norma del vector *X*. En t3rminos de esta funci3n las expresiones para obtener los par3metros de la recta se escriben como sigue (cfr. ecs 3, 4)

$$\beta = pro(V,Y) \quad \alpha = pro(U, Y-\beta X)$$

La estimaci3n de estos par3metros y sus correspondientes incertidumbres ocupan la primera parte del gui3n y cierra con la formaci3n de la matriz de varianza-covarianza obtenida a partir de las varianzas de  $\beta$  y  $\alpha$  y de la covarianza correspondiente. La Tabla I resume los resultados num3ricos obtenidos.

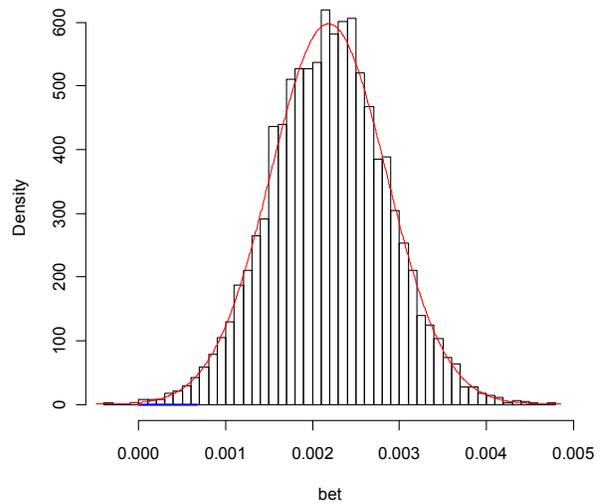
**Tabla I**

	Enfoque vectorial	GUM Apartado H3.3
Bet	0.00218(2)	0.00218
Alf	-0.1712(0)	-0.1712
Desv bet	0.00066(7)	0.00067
Desv alf	0.00287(7)	0.0029
Sigma	0.00349(7)	0.0035
Índice r	-0.930(4)	-0.930

**4.1 Simulaci3n**

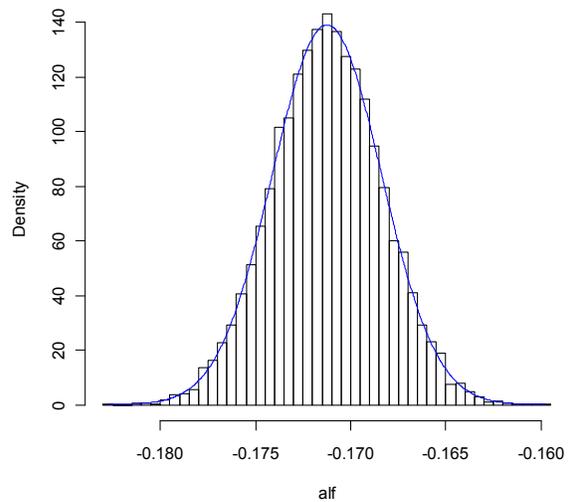
La segunda parte del gui3n est3 dedicada a realizar una simulaci3n de Monte Carlo para estimar las incertidumbres en los par3metros  $\beta$  y  $\alpha$ , como una validaci3n de los resultados al utilizar el enfoque vectorial. Dicha simulaci3n se basa en la generaci3n de vectores aleatorios con las mismas propiedades estadísticas que el vector de respuesta *Y* [5]. De hecho, la expresi3n utilizada para generar los vectores aleatorios es semejante a la transformaci3n que estandariza las observaciones de una distribuci3n gaussiana .

**histograma de la pendiente**



**Fig 1** Distribuci3n de la pendiente obtenida por el m3todo de Monte Carlo

**histograma de la ordenada**



**Fig. 2** Distribuci3n de la ordenada obtenida por el m3todo de Monte Carlo

En lenguaje R la parte central del m3todo de Monte Carlo est3 contenida en el siguiente ciclo

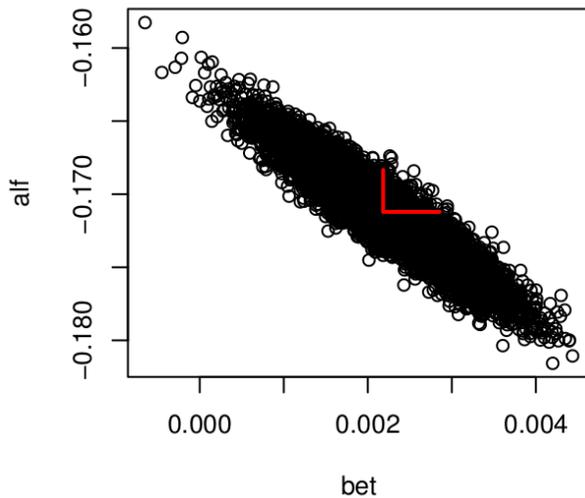
```
for (i in 1:N) {
  Yp <- bet*X + alf + sigma*rnorm(N,0,1)
  a[i] <- pro(V,Yp)
  b[i] <- pro(U,Yp - a[i]*X) }

```

el cual produce dos distribuciones para *a* y *b* como vectores de dimensi3n N, los cuales, representados por los histogramas de las figuras 1 y 2, dan cuenta de los valores medios y varianzas de  $\beta$  y  $\alpha$ .

**4.2 Varianza-covarianza**

De hecho, con la simulación de Monte Carlo uno es capaz de construir una matriz de varianza covarianza que se compara razonablemente con la misma matriz obtenida con el enfoque vectorial en la primera parte del guión.



**Fig.3** Gráfica de *bet* vs *alf* donde se muestra la covarianza entre ambos parámetros, centrada en los valores medios de *bet* y *alf*, mostrando la magnitud relativa de las desviaciones típicas de los parámetros

La figura 3 fue obtenida de los mismos vectores producidos con la simulación de Monte Carlo. En esta figura se hace evidente la covarianza negativa que existe entre los parámetros y se representan las desviaciones típicas de  $\beta$  y  $\alpha$ .

**5. CONCLUSIONES**

Se ha mostrado cómo la introducción de una base natural de vectores ortogonales denotados como  $U$ ,  $V$ , para el caso de una regresión lineal simple, y definidos a partir de los datos originales da lugar a un método de proyectores que permite obtener directamente los parámetros para una recta de calibración típica en Metrología. De hecho los parámetros  $\beta$  y  $\alpha$  de la recta

$$Y = \alpha + \beta X$$

se obtienen como resultados de sendas proyecciones:

$$\beta = pro(V, Y)$$

$$\alpha = pro(U, Y - \beta X)$$

donde la función 'pro' está definida en código R como sigue:

```
pro <- function(x,y) ( sum(x*y) / sum(x*x) )
```

Además de mostrar la factibilidad de extender de estas ideas a los casos bilineal y multilineal, se ilustró la aplicación del método utilizando los datos y reproduciendo los parámetros para la calibración de un termómetro según la GUM. Adicionalmente, una aplicación del método de Monte Carlo, permite validar las incertidumbres de dichos parámetros. Estos resultados abren la posibilidad de sustituir el enfoque tradicional del ajuste lineal vía fórmulas sumatorias ó algebra de matrices por un enfoque vectorial que utilice primordialmente proyectores ortogonales para calcular los parámetros de la recta mejor ajustada, con simulación de Monte Carlo para estimar las incertidumbres en los parámetros.

**REFERENCIAS**

- [1] BIPM,IEC,IFCC,ILAC,ISO,IUPAC,IUPAP, y OIML *Evaluation of measurement data*, "Guide to the expression of uncertainty in measurement". JCGM 100: 2008
- [2] F. Kachapova and I. Kachapov, "Orthogonal Projection in Teaching Regression and Financial Mathematics" *Journal of Statistics Education* Volume 18, Number 1 (2010); [www.amstat.org/publications/jse/v18n1/kachapova.pdf](http://www.amstat.org/publications/jse/v18n1/kachapova.pdf)
- [3] Y. Nievergelt, "Orthogonal Projections and Applications in Linear Algebra", Module 756, *Modules in Undergraduates Mathematics and its Applications*, 1997
- [4] N. R. Draper, H. Smith, Chapter 5, section 5.7 in "Applied Regression Analysis", 2<sup>ed</sup> edition, 1981
- [5] BIPM,IEC,IFCC,ILAC,ISO,IUPAC,IUPAP, y 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

**APÉNDICE**

La intención al escribir este guión ha sido orientar al lector deseoso de aplicar las ideas que aquí se exponen. Se supone que es fácil de leer y entender una vez que se tiene una versión de R obtenida libremente en la red. Si halla dificultades con gusto compartiremos con usted nuestra versión vía el correo [quilantan52@yahoo.com.mx](mailto:quilantan52@yahoo.com.mx)

```
# GUIÓN EN R PARA LA APLICACIÓN DE
# PROYECTORES ORTOGONALES EN EL
# MÉTODO DE MÍNIMOS CUADRADOS
```

```

# PRIMERA PARTE
# Aplicación de proyecciones ortogonales en la
# obtención de los parámetros de la recta de
# calibración de un termómetro con datos de la
# GUM en el apartado H3, página 100 de la
# misma
#
# Entrada : x= Temperatura(i) -T referencia(20 grados
# Celsius)
# y= Correcciones al calibrando a la temperatura(i)
t<c(21.521,22.012,22.512,23.003,23.507,23.999,24.513,2
5.002,25.503,26.010,26.511)
x=t-20
y<-c(-0.171,-0.169,-0.166,-0.159,-0.164,-0.165,-0.156,-
0.157,-0.159,-0.161,-0.160)
# Elaboración.
# El vector u, punto de partida, aparece en la
# expresión  $y = \text{alf} \cdot u + \text{bet} \cdot x$ 
u<-c(1,1,1,1,1,1,1,1,1,1,1) # vector de 1's de
# dimensión N
# Se construye el proyector 'pro' mediante el
# siguiente código en lenguaje R:

pro<-function(x,y) ( sum(x*y)/sum(x*x) )

# Los valores medios xm, ym, son
# proyecciones de x,y sobre u
xm <-pro(u,x) ; ym <-pro(u,y) ;
# Se introduce el vector v, ortogonal a u
v=x-xm*u ;
# se puede mostrar que pro(u,v) = 0

# Los parámetros buscados bet, alf de la recta
#  $y = \text{alf} \cdot u + \text{bet} \cdot x$ , son las proyecciones siguientes:

bet = pro(v,y) ; alf = pro (u,y-bet*x)
# Salidas: Parámetros de la recta
data.frame(alf,bet)
# Varianza de los parámetros
c<-alf ; m<-bet
s2<-sum((y - m*x - c*u)*(y - m*x - c*u))/(N-2)
# varianza del error
sigma=sqrt(s2) # desviación típica
vm = sigma^2/sum(v*v) # varianza de la pendiente
vc = sigma^2/N + xm^2*vm # varianza de la
# intersección
covmc = -sigma^2*xm /sum(v*v) # covarianza
sdm = sqrt(vm) ; sdc = sqrt(vc) ; #desviaciones típicas
# Comparacion con la GUM ( H.3.3, página 100)
y1 = c ; y2 = m ; sy1 = sdc ; sy2 = sdm
r = mean(x)/sqrt(mean(x^2))
GUM=data.frame (y1,y2,sy1,sy2,sigma, r)
# Matriz de varianza-covarianza enfoque
# vectorial
orto = matrix(c(vm,covmc,covmc,vc),nrow=2)
orto

# SEGUNDA PARTE
# Simulación de Monte Carlo
# Entrada: condiciones iniciales ( cfr guión
# para la estimacion de parámetros)
c<-alf; m<-bet
# varianza del error
s2<-sum((y - m*x - c*u)*(y - m*x - c*u))/(N-2)
sigma=sqrt(s2)
a<-c() ; b<-c()

# Elaboración
for (i in 1:10000) {
yp<-m*x + c + sigma*rnorm(N,0,1)
a[i]<- pro(v,yp)
b[i]<-pro(u,yp) - a[i]*pro(u,x)
}
# Salida
# Matriz de varianza - covarianza según el
# método de Monte Carlo
varMC=matrix(c(var(a),cov(a,b),cov(a,b),var(b)) +nrow=2)
varMC
# Medias y desviaciones típicas según Monte Carlo
am=mean(a); sda=sd(a); bm=mean(b); sdb=sd(b);

# TERCERA PARTE
# Resultados gráficos
# Resultados gráficos asociados a la simulación
# de Monte Carlo
# Las variables am,sda,bm y sdb se definen arriba
par(mfrow=c(2,2))
xa=seq(am-4*sda,am+4*sda,sda/100)
ya=dnorm(xa,am,sda)
hist(a,breaks="scott", main="histograma de la +pendiente",
freq=FALSE)
lines(xa,ya,col='red')
xb=seq(bm-4*sdb,bm+4*sdb,sdb/100)
yb=dnorm(xb,bm,sdb)
hist(b,breaks="scott",main="histograma de la +ordenada",
freq=FALSE)
lines(xb,yb,col='blue')
plot(a-am,b-bm,main='incertidumbres' )
segments(0,0,sda,0,col='blue',lwd='2')
segments(0,0,0,sdb,col='red',lwd='2')

```

# A PRACTICAL IMPLEMENTATION OF THE PROPAGATION OF UNCERTAINTY USING MAXIMA AND OCTAVE IN THE EXAMPLE CLAUSE 9.5 FROM GUM SUPPLEMENT 2

Jesús Carlos Sánchez Ochoa (\*), Christian Bouchot (\*,‡), José Luis Castro Quilantán(\*\*)

\*Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas

\*\*Escuela Superior de Física y Matemáticas

Instituto Politécnico Nacional

Unidad Profesional Adolfo López Mateos, CP07738, México D.F.

‡, corresponding author: cbouchot@ipn.mx

## ABSTRACT

Supplement 2 to the GUM provides the framework to deal with multiple output quantities in multivariate models including the implicit case. We undertake uncertainty calculations on the example clause 9.5 of Supplement 2. On this base, we provide a practical, and rather general, implementation of this kind of problem using open source softwares Octave and Maxima. We follow the guidance in Annex B of Supplement 2 and compare the results obtained with Excel where calculations of uncertainty do not follow the guidance. We reproduce the GUM data to within the truncation error. In this case, the method of Supplement 2, Annex B and the direct solution method are shown to be equivalent to within the floating point error.

## 1. INTRODUCTION

We describe very briefly the propagation of uncertainty for the implicit multivariate model from Clause 9.5 of GUM Supplement 2. In this example [1], the Celsius temperature  $\theta$  is measured with a platinum resistance thermometer where its resistance  $R(\theta)$  is compared with the resistance  $R_s$  of a standard resistor obtained from a resistance bridge.  $R(\theta)$  is given, in the range from 0 °C to 30 °C by the function:

$$R(\theta) = (1 + A\theta + B\theta^2)R_0 \tag{1}$$

Where  $R_0$ ,  $A$  and  $B$  are parameters obtained from a calibration report. Their values and standard uncertainties are known and given in [1, table 12.]. The correlation coefficients  $corr(R_0,A)$ ,  $corr(R_0,B)$  and  $corr(B,A)$  are given in [1, table 13].

On the other hand, the resistance ratio,  $r$  is given by:

$$r = R(\theta)/R_s \tag{2}$$

The combination of equations (1) and (2) provides the model to calculate the temperature  $\theta$ :

$$h_j(\mathbf{X}, \mathbf{Y}) = (1 + A\theta_j + B\theta_j^2)R_0 - r_jR_s = 0 \tag{3}$$

In equation (3),  $j$  is the index for the different measurements of the resistance ratios (up to ten in this example, see table 14 from [1]). These measurements generate ten different temperatures  $\theta_j$ . Using  $A$ ,  $B$ ,  $R_0$ ,  $r_j$  and  $R_s$ , from tables 12 and 14 from [1] it is quite simple to solve equation (3) for each temperature, either by finding the correct analytical root of the quadratic equation or numerically with a simple root finding algorithm and an approximate initial value for  $\theta_j$ . The full system of equations for 10 measurements is:

$$h(\mathbf{X}, \mathbf{Y}) = \begin{bmatrix} h_1(\mathbf{X}, \mathbf{Y}) \\ \vdots \\ h_{10}(\mathbf{X}, \mathbf{Y}) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} (1 + A\theta_1 + B\theta_1^2)R_0 - r_1R_s \\ \vdots \\ (1 + A\theta_{10} + B\theta_{10}^2)R_0 - r_{10}R_s \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix} \tag{4}$$

The covariance matrix  $U_y$  of dimension  $(m, m)$ , where  $m$  is the number of output, is given by the system of equations [1],

$$C_y U_y C_y^T = C_x U_x C_x^T \tag{5}$$

where  $C_y$  is the sensitivity matrix of dimension  $(m, m)$  and  $C_x$  is the sensitivity matrix of dimension  $(m, N)$ ,

where  $N$  is the number of input variables. The covariance matrix  $U_x$  and  $U_y$  are related by

$$U_y = CU_x C^T \quad (6)$$

Where

$$C = C_y^{-1} C_x \quad (7)$$

The clause 6.3.1.5 in Supplement 2, recommends not to obtain directly the matrix  $U_y$  by evaluating the equation (7) and then the equation (6) since the procedure is less numerically stable [1]. Instead, the supplement provides annex B with a procedure usually employed in numerical linear algebra [2 - 5] for a numerically stable calculation of  $U_y$ .

The practical approach to solve such a problem is first to obtain the sensitivity matrices which are jacobians of the model. These matrices should be evaluated at the actual set of input variables and then combined by means of matrices products to either form  $C$ , in the direct method of equations (6) and (7), or to form a suitable set of orthogonal and triangular matrices through QR and LU transformations as stated in [1]. The first part deals essentially with algebra and the appropriate construction of symbolic matrices, and the second part deals with arithmetic issues and linear algebra.

Obtaining  $U_y$  requires some computational effort in this twofold situation. First, symbolic mathematical software is useful to obtain the model jacobians, which can be substantially difficult to calculate depending on the structure of the model. There are several programs already available for this purpose, in this work we chose Maxima [6] which is an open source software that can provide the symbolic jacobian of arbitrarily complex models using standard and verifiable procedures. Although the essential matrix manipulation tools from the well known LAPACK [7] routines (e.g. LU and Cholesky decompositions, triangularizations etc...) are available in Maxima, we suggest to perform the arithmetics by means of specialized matrix oriented language such as Matlab / Octave [8]. In this work, we used Octave (which also makes use of the open source LAPACK library) to perform both the matrix manipulations and numerical calculations as implied by Supplement 2 of the GUM. Octave also allows to perform the direct calculations of equations (6) and (7) using LAPACK routines for full matrix manipulations such as inversions, so that the difference between the two methods can be mapped.

Another common tool such as Excel can also be used to solve the system of equations based on previously calculated jacobians or sensitivity matrices. Excel lacks the possibility of implementing Annex B of the Supplement 2. However a comparison of the results for clause 9.5 was performed.

The purpose of this paper is to present a practical scheme to process uncertainty propagation studies according to the Supplement 2 [1] of the GUM in a rather general way. We first describe the Maxima script that calculates and formats the symbolic jacobians for a given problem. Then these symbolic matrices are transferred through a shell script into Octave which processes them and produces  $U_y$  and the correlation matrix of the given model. The Octave program is described, and some conclusions and recommendations are drawn.

## 2. THE MAXIMA SCRIPT

A typical Maxima script consists in a sequence of instructions that first set up a given problem and produces its derived characteristics such as its jacobian. In this work we shall set up equation (4), and calculate the two jacobians of  $h$ , namely  $C_x$  and  $C_y$ . First, some necessary packages are loaded, to provide the necessary linear algebra tools and operators, the procedures to manipulate character strings and to write external files for matrix transfer:

```
load(linearalgebra); load(stringproc);
load(numericalio);
DIR: "/home/mydir/";
```

The number of measurements can be explicitly set into a variable  $n$  that may be incremented without changing the remaining part of the script. Two arrays of  $n$  input variables **temp** (the temperatures) and **RR** (the measured resistances) are created and filled with symbolic strings **tet(i)** and **r(i)** respectively. An array, **I**, of dimension  $n$ , filled with **1** is also needed to setup the model correctly. The bold face fonts in the code indicates those lines that can be changed to match a given model.

```
n:10;
array(tet,n);   temp:makelist(tet(i),i,1,n);
array(r,n);     RR:makelist(r(i),i,1,n);
array(k,n);     I:fillarray(k,[1]);
```

The model can then be established as a vector valued function **h**, within a loop. In this script **h[i]** is defined though equation (3). The model is mapped to a row vector; e.g. **model0** is the transpose of the r.h.s. of equation (4). The list of parameters of the model, **LP**, is constructed and the list of measured input variables **RR** is appended to it into a list of (input) variables **LV**. This list is used to built the matrix  $C_x$  which contains:

$$\frac{\partial(model0)}{\partial LV[i]} = \frac{\partial h_j}{\partial x_i}$$

where  $x_i$  represents any quantity in the list of input variables. The list **temp** is used to form  $C_y$ , which contains:

$$\frac{\partial(model0)}{\partial temp[i]} = \frac{\partial h_j}{\partial \theta_i}$$

for i:1 thru n do

```

h[i]:(l[i]+A*tet(i)+B*tet(i)^2)*R0-r(i)*Rs;
model0:makelist( h[i], i, 1, n);
    
```

$$\begin{bmatrix} tet(1)^2 B+tet(1)A+1 & tet(1)R\theta & tet(1)^2 R\theta & -r(1) & -Rs & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ tet(2)^2 B+tet(2)A+1 & tet(2)R\theta & tet(2)^2 R\theta & -r(2) & 0 & -Rs & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ tet(3)^2 B+tet(3)A+1 & tet(3)R\theta & tet(3)^2 R\theta & -r(3) & 0 & 0 & -Rs & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ tet(4)^2 B+tet(4)A+1 & tet(4)R\theta & tet(4)^2 R\theta & -r(4) & 0 & 0 & 0 & -Rs & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ tet(5)^2 B+tet(5)A+1 & tet(5)R\theta & tet(5)^2 R\theta & -r(5) & 0 & 0 & 0 & 0 & -Rs & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ tet(6)^2 B+tet(6)A+1 & tet(6)R\theta & tet(6)^2 R\theta & -r(6) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -Rs & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ tet(7)^2 B+tet(7)A+1 & tet(7)R\theta & tet(7)^2 R\theta & -r(7) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -Rs & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ tet(8)^2 B+tet(8)A+1 & tet(8)R\theta & tet(8)^2 R\theta & -r(8) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -Rs & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ tet(9)^2 B+tet(9)A+1 & tet(9)R\theta & tet(9)^2 R\theta & -r(9) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -Rs & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ tet(10)^2 B+tet(10)A+1 & tet(10)R\theta & tet(10)^2 R\theta & -r(10) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -Rs & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

**Fig. 1:** Symbolic version of matrix  $C_x$ , (Clause 9.5, Supplement 2).

$$\begin{bmatrix} (2 tet(1) B+A) R\theta & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & (2 tet(2) B+A) R\theta & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & (2 tet(3) B+A) R\theta & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & (2 tet(4) B+A) R\theta & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & (2 tet(5) B+A) R\theta & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & (2 tet(6) B+A) R\theta & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & (2 tet(7) B+A) R\theta & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & (2 tet(8) B+A) R\theta & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & (2 tet(9) B+A) R\theta & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & (2 tet(10) B+A) R\theta & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

**Fig. 2:** Symbolic version of matrix  $C_y$ , (Clause 9.5, Supplement 2).

```

LP:[R0,A,B,Rs];
LV: append(LP,RR);
Cx:jacobian(model0,LV);
Cy:jacobian(model0,temp);
    
```

The *jacobian* instruction is made available from the package “*linearalgebra*” loaded at the beginning of the script. It computes the transpose of the gradient tensor of the model mapped as a vector valued function.

Figure 1 shows the symbolic matrix  $C_x$  and Figure 2 shows the symbolic matrix  $C_y$ , from the example Clause 9.5 of the Supplement 2 as displayed by Maxima. The remaining part of the script concerns the transfer of these jacobian matrices to ASCII text files that can be sourced into Octave/Matlab. The reader interested in an experimental interface between Maxima and Octave may check the Annex A of this paper.

### 3. THE OCTAVE SCRIPT

Once the symbolic jacobians are available in an appropriate format to be sourced into an octave script (see Annex A), the octave program can be completed. The first part of the program reads the appropriate data from text files or, as we present it here, contains the data specifications of the given problem. For instance:

```
% Model Parameter Values (Supplement 2,
% Clause 9.5)
A= 0.0039096 , B= -6.0e-7, R0=99.9961,
Rs= 99.99947
% number of measurements
m=10;
% The vector of measurements (measured
% relative resistance)
r=[1.0000053, 1.0150054, 1.0300055,
  1.0450056, 1.0600056, 1.0780057,
  1.0900058, 1.1050059, 1.1200060,
  1.0780057];
% The vector of standard deviations in the
% parameters and in the measurements,
% obtained from calibration and data
% analysis
un=[5e-4 , 2.7e-6, 1.1e-7, 1e-4 , 5e-6 ,
  50e-7 , 50e-7, 50e-7, 50e-7, 50e-7 ,
  50e-7 , 50e-7, 50e-7, 50e-7];
```

The next step consists in building the covariance matrix of the inputs,  $U_x$ . In order to avoid any previous calculations, we suggest to build the correlation matrix first, and to use simple matrix constructions to build  $U_x$  from it. In the case of the example in clause 9.5, the data of the correlation between the calibration parameters,  $A$ ,  $B$  and  $R_0$  are available. The parameter  $R_s$  is neither correlated with the other parameters nor with any of the  $m$  measurements and these are considered uncorrelated. The strategy consists in building first the square matrix of correlation of the parameters omitting the diagonal.

```
% This section builds the correlation matrix
% for the inputs
SCOR=[ 0 , -0.155 , 0.092; -0.155, 0 ,
  -0.959; 0.092, -0.959, 0];
```

In this case we have a (3,3) correlation matrix with 0 on the diagonal. The next step is to fill the remaining

part of the global matrix ( $m+1$  columns and 3 rows) with 0 by concatenation of the first square matrix with the null rectangular matrix in the column direction (instruction `cat(2,...)`). The resulting rectangular matrix is then concatenated with another null matrix in order to obtain the full square null diagonal correlation matrix. The final step consists in adding to this matrix the necessary identity matrix to set the diagonal to 1:

```
SCOR2=cat(2,SCOR,zeros(3,m+1));
SCOR3=cat(1,SCOR2,zeros(m+1,m+4));
corr=SCOR3+eye(m+4);
```

A short and elegant way of building the Covariance matrix  $U_x$  is the following:

```
Ux = un * un' .* corr;
```

where the quote stands for the transposition of the vector  $un$  and the `(.*)` is an Hadamard (Schur) product. At this point, all the necessary matrices are ready to be processed. We just have to build the vector of calculated temperatures (**tet**), (in this case we use the analytical solution of the model, but we could have use a numerical algorithm as well, which is necessary if the model is definitely implicit in the output quantity). Then, the symbolic jacobian matrices obtained from Maxima are sourced into Octave. To transfer only symbols between programs is very important in the sense that no rounding occurs at this step. This allows to preserve the consistency of the arithmetic all along the process, and roundoff errors would only be traceable to one single software.

```
tet=(-A*R0+sqrt(A^2*R0^2-4*B*R0*(R0-
r.*Rs)))/(2*B*R0)
source("Cx2.mat")
source("Cy2.mat")
```

Here begins the algorithm suggested in Supplement 2, Annex B [1]. This is fully documented in the reference. Here we only provide the Octave/Matlab code where it can be noted that the main decomposition tools, Cholesky, LU and QR are available directly. The internal procedures are traceable to LAPACK and standard FORTRAN. In the last step we chose to perform the orthogonal triangularization through a QR decomposition.

```

Rx=chol(Ux);
[Qx,Wx]=qr(Cx,'0');
[Ly,Wy]=lu(Cy);
M1=Wy' \ eye(m) ;
M2=(Ly' \ eye(m))*M1;
M3=Qx' * M2;

K=Wx' * M3;
M=Rx * K;
[Q,R]=qr(M);
Uy=R' * R
    
```

1.000000	0.252019	0.127025	0.079025	0.058965	0.053994	0.055697	0.053943	0.049636	0.053994
0.252019	1.000000	0.814963	0.800201	0.754660	0.579642	0.312367	-0.092499	-0.357636	0.579642
0.127025	0.814963	1.000000	0.901550	0.867504	0.691189	0.400446	-0.056715	-0.364872	0.691189
0.079025	0.800201	0.901550	1.000000	0.909242	0.765833	0.495213	0.040470	-0.281158	0.765833
0.058965	0.754660	0.867504	0.909242	1.000000	0.847448	0.628974	0.208392	-0.115034	0.847448
0.053994	0.579642	0.691189	0.765833	0.847448	1.000000	0.840907	0.549464	0.264303	0.917580
0.055697	0.312367	0.400446	0.495213	0.628974	0.840907	1.000000	0.811773	0.612588	0.840907
0.053943	-0.092499	-0.056715	0.040470	0.208392	0.549464	0.811773	1.000000	0.909434	0.549464
0.049636	-0.357636	-0.364872	-0.281158	-0.115034	0.264303	0.612588	0.909434	1.000000	0.264303
0.053994	0.579642	0.691189	0.765833	0.847448	0.917580	0.840907	0.549464	0.264303	1.000000

Fig. 3: The correlation matrix of the output quantities ([1], Clause 9.5, table 16.)

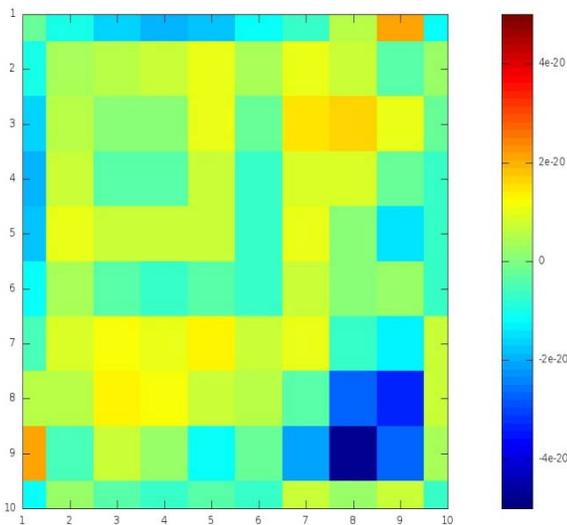


Fig. 4: Comparison of calculations of  $U_y$  in Octave from two methods (Matrix VERIF). The axes ticks labels correspond to the index of each output temperature.

Alternatively the direct calculation can be performed from equations (6) and (7). For comparison purpose, the VERIF matrix maps the difference in the evaluation of the covariance matrix of the output quantities between the two methods.

```

C=inv(Cy)*Cx;
Uy2 = C*Ux*C';
VERIF = Uy - Uy2
    
```

Finally the correlation matrix of the output quantities is obtained:

```

sigma2y=diag(Uy);
CORRy=Uy./(sigma2y*sigma2y).^0.5
    
```

#### 4. RESULTS

We reproduce hereafter the correlation matrix for the treated example as obtained by running the shell script reported in Annex A of this paper.

The matrix of Figure 3, is the same as that reported in [1], and was produced by a very compact and rather general automatic procedure. A point of discussion would be the possible error that could arise when using the direct inversion procedure to calculate the covariance matrix instead of the recommended one in the Supplement 2. From our results we could compare the two procedures by mapping the matrix VERIF. The result is shown in Figure 4

Although there is a clear symmetric pattern of the differences between the two calculations, the magnitude of the discrepancies between the two covariance matrices are in the range of  $5 \times 10^{-20}$ , which is really too low to conclude any relevant differences. In this case, at least, the two methods are equivalent. This probably means that the internal mechanisms in an Octave instruction such as `inv(-)`,

which is based on Gaussian decompositions from the LAPACK routines, is perfectly equivalent to the recommended algorithm in the Supplement 2. For the actual problem, arithmetics are similar in both calculations to within the roundoff error of a standard machine (PC-AMD64X2). No consistency test can be implemented to evaluate the sets of calculations for it would require the knowledge of the standard deviations of the components of the matrices  $U_y$  which are *per se* squared standard deviations.

Calculations performed in Excel agreed to at least 6 decimals with Figure 3. In this particular example the direct procedure, which is most probably used in Excel to invert matrices, is consistent with the same procedure in Octave to within the truncation applied in the reference work [1].

## 5. CONCLUSIONS

A practical approach of the treatment of the propagation of uncertainties in implicit multivariate, multiple output model, according to the Supplement 2 of the GUM is proposed. The strategy involves two main steps. In the first one, the symbolic jacobian matrices of the model with respect to the input variables and parameters and with respect to the output variables are computed and transferred in an adequate format to another program. In the second step a matrix manipulation program is employed that manages all the arithmetic in a consistent way. We used open source software such as Maxima for the symbolic calculations and Octave for the matrix arithmetic. The proposed code is compatible with Matlab. When performing the calculations we noticed that a direct interface between Maxima and Octave does not exist but would be very useful. The code produced in this work is very efficient and provides reliable and verifiable results, for instance, in the case of the problem of Clause 9.5. This code is, in some aspects, experimental but may be reusable and easily adaptable to more extensive or complex problems. Finally we did not find relevant differences between the direct solution (equations (6) and (7)) of the system of equations and the numerical procedure recommended in the Annex B of Supplement 2 beyond the roundoff error of the computer. We believe that the intention of the recommendation is addressed to those who would program the solution of such problems by means of low level languages such as C or FORTRAN.

The calculation of  $U_y$  using Maxima and Octave or using Excel (or Gnumeric for instance) in the case of

the above example present no difference either. However, there are more complex cases, in the framework of Supplement 2, which cannot be manipulated that easily in a spreadsheet. The proposed strategy provides a solution to this situation by separating the symbolic calculations from the numerical calculations.

## ACKNOWLEDGMENTS

The authors are grateful to the Instituto Politécnico Nacional of México for financial support through projects 20121466 and 20121786.

## Annex A : MATRIX TRANSFER

The following Maxima code allows to format and concatenate the symbolic jacobians into a text file that can be read by Octave. The formats between the two programs are not directly compatible, however we provide this code to manage this situation within Maxima. An appropriate LISP interface between Maxima and Octave would be indeed very useful.

```
for i:1 thru n-1 do
xxCy[i]:sconcat(simplode(Cy[i],",",";"))$
for i:1 thru n-1 do
xxCx[i]:sconcat(simplode(Cx[i],",",";"))$
xCy:makelist(xxCy[i],i,1,n-1)$
xCx:makelist(xxCx[i],i,1,n-1)$
xyCy:simplode(xCy," ")$
xyCx:simplode(xCx," ")$
matCy:sconcat("Cy=[",xyCy,simplode(Cy[n],",",";"]")$
matCx:sconcat("Cx=[",xyCx,simplode(Cx[n],",",";"]")$
```

Matrices Cx and Cy are ready

```
Cx_file:concat(DIR,"Cx.mat")$
Cy_file:concat(DIR,"Cy.mat")$
stringout(Cx_file,matCx)$
stringout(Cy_file,matCy)$
```

The matrices in the text files "Cx.mat" and "Cy.mat", are in a format nearly acceptable for being sourced into Octave, except for two double quotes that enclose the matrix and remain in the output file from the *stringout* procedure and cannot easily be removed. To put things together we wrote a shell

script that processes the Maxima script to produce the matrix files. The unix “sed” instruction is then used to remove the couple of double quotes and the result is pushed into two new text files that contain the Jacobians in a format that fits perfectly the Octave requirements. Finally, the Octave program is processed. This shell script named *GUMS2* runs in a Linux terminal as a batch process:

```
#!/bin/sh
# This is a shell script (bash) for unix like
# environment
# USAGE:
# GUMS2 s_maxima.wxm prog_octave.m
#
echo ".CB./05/2012"
echo "maxima is launched..."
maxima -b $1
echo "Format Fitting..."
sed 's"/"/g' Cx.mat > Cx2.mat
sed 's"/"/g' Cy.mat > Cy2.mat
rm Cx.mat
rm Cy.mat
echo "Octave processing"
octave $2
# end script
```

The inputs files are *s\_maxima.wxm*, the Maxima script and *prog\_octave.m*, the Octave program. The user does not need to edit the symbolic matrix files.

## REFERENCES

- [1] BIPM, IEC, IFCC, ILAC, ISO, IUPAC, IUPAP, AND OIML *Evaluation of measurement data. Supplement 2 to the 'Guide to the expression of uncertainty in measurement.' Extension to any number of output quantities.* Joint Committee for Guides in Metrology, JCGM 102:2011.
- [2] Cox, M. G. and Harris, P. M. *Software Support for Metrology Best Practice Guide No. 6, Uncertainty Evaluation.* NPL Report MS6. U. K. 2010.
- [3] Golub, G. H, and Van Loan, C. F. *Matrix Computations*, John Hopkins University Press, USA, 1996. Third edition.
- [4] Mardia, K. V. Kent, J. T. and Bibby, J. M. *Multivariate Analysis.* Academic Press, UK, 1979.
- [5] Heney, W. and Kincaid, D. *Linear Algebra, Theory and Applications.* Jones & Bartlett Learning. USA, 2012. Second edition.
- [6] Maxima, a Computer Algebra System. Version: 5.21.1, (2010). <http://maxima.sourceforge.net/>, last visited: May 30, 2012.
- [7] LAPACK, Linear Algebra PACKage, Version 3.2.1-8, (2010), <http://www.netlib.org/lapack/> last visited: May 30, 2012.
- [8] Octave, GNU Octave, Version 3.2.4-6, (2010) <http://www.gnu.org/software/octave/>, last visited: May 30, 2012.

# DISEÑO ESTADÍSTICO DE CONFIRMACIÓN METROLÓGICA CON 5M's

Gabriela Martínez Velázquez, Jorge C. Torres Guzmán  
 Centro Nacional de Metrología, km 4.5 carretera a los Cués, Municipio El Marqués, Querétaro.  
 Tel: 01 (442) 211 0500, gmartine@cenam.mx, jtorres@cenam.mx

**Resumen:** El uso de técnicas estadísticas es frecuente para llevar a cabo, de manera consistente, el proceso de mejora continua ayudando a definir, medir, analizar, mejorar y controlar los procesos estratégicos con metodologías y herramientas clave. Los laboratorios de Fuerza y Presión del CENAM están desarrollando un programa de confirmación metrológica con marco normativo ISO-10012, aplicación de OIML D10/ILAC-G24 y NCSLI RP01. Este conjunto de operaciones se refuerza con técnicas estadísticas convencionales, como diagramas causa y efecto, diagramas de Pareto y mapeo de proceso, especializados como ANOVA y análisis R&r. Aquí se presentan las técnicas utilizadas y los resultados obtenidos.

## 1. INTRODUCCIÓN

Los fenómenos que implican variabilidad en todos los aspectos fundamentales son conocidos como las 5M's (Método, Máquinas, Medio ambiente, Mano de obra y Material). Estos aspectos deben ser estudiados en forma analítica cuando se trata de procesos de medición cuyos resultados son críticos y afectan la calidad del proceso o producto. En la fase de medición se establecen técnicas para la recolección de información sobre el desempeño, con la finalidad de proporcionar una estructura para monitorear las mejoras subsecuentes.

Durante la fase de medición, el equipo elimina las conjeturas y suposiciones acerca de lo que los clientes necesitan y esperan. Las organizaciones tienen la responsabilidad de determinar los niveles de control necesarios y especificar los requisitos del Sistema de Gestión de las Mediciones (SGM). Al terminar la fase de medición los equipos del experimento facilitarán el cumplimiento de los requisitos [1], a) 7.6 Norma ISO 9001:2000 y b) 4.5.1 de la Norma ISO 14001:1996.

Los planes que se efectúen en primera instancia tendrán una metodología DMAIC (Por sus siglas en inglés *Define, Measure, Analyze, Improve, Control*. Refiérase a figura 1), que es utilizada en proyectos de *Six Sigma* donde establece a la definición de la necesidad como la parte clave para el análisis preliminar, principio que proporciona a la dirección una medición base del desempeño actual a fin de hacer una proyección de mejora continua para controlar por completo el sistema [1].



**Figura 1.** Ciclo DMAIC.

## 2. ALCANCE

Programa de confirmación metrológica con métodos estadísticos en la División de Fuerza y Presión con el fin de consolidar el SGM. La etapa inicial es a los patrones de fuerza con transductores de diferentes intervalos de medición y los sistemas de transferencia para comparaciones de las 5M's. La metodología será específica utilizando 2 procedimientos de calibración, normas ISO 376 y ASTM E74.

## 3. METODOLOGÍA

El SGM es el conjunto de elementos interrelacionados necesarios para lograr la confirmación metrológica y el control continuo de los procesos de medición. La norma ISO-10012 especifica los requisitos genéricos y proporciona orientación para la gestión de los procesos de medición y para la confirmación metrológica del equipo de medición [2].

La calibración es la operación que, bajo condiciones especificadas, establece una relación entre los valores de la magnitud y sus incertidumbres de medida de un instrumento con respecto a los obtenidos por los patrones [1].

El envejecimiento de los componentes, los cambios de temperatura y diversos factores que soportan los

equipos de medición, deterioran poco a poco sus funciones. Cuando esto sucede, los ensayos y las medidas comienzan a perder confianza y se refleja tanto en el diseño como en la calidad del producto. El papel que juega la calibración es permitirnos ver la incertidumbre asociada a estos factores y nos proporciona un intervalo de confianza en el que garantizamos resultados técnicamente válidos realizados por gente competente.

El intervalo de calibración es el tiempo de uso entre calibraciones, nos permite asegurarnos que el equipo permanece confiable y competente para estudios posteriores. La calibración es el método más convencional para confirmar la confiabilidad de un instrumento, sin embargo se cuenta con herramientas adicionales que aportan consistencia a los resultados y forman parte de la confirmación metrológica, como se observa en la figura 2.



**Figura 2.** Elementos de la Confirmación Metrológica.

La norma OIML D10/ILAC-G24 establece las directrices para determinar los intervalos de calibración. Este documento no tiene el carácter rígido sino que son recomendaciones internacionales.

Un aspecto importante de la operación eficiente de un sistema de calibración dentro de un laboratorio de ensayo es la determinación del período máximo entre calibraciones sucesivas [3]. Un gran número de factores influyen en la frecuencia de calibración y deben ser tomados en cuenta por el laboratorio y por la autoridad de acreditación. Los factores más importantes son:

- Tipo de equipo.
- Las recomendaciones del fabricante.

- Datos sobre las tendencias obtenidas de los registros de calibración anteriores.
- La historia registrada de mantenimiento y servicio.
- Extensión y severidad de uso.
- La tendencia al desgaste y a la deriva.
- Frecuencia de los controles cruzados con los estándares de referencia.
- La frecuencia y la calidad de las verificaciones en la empresa.
- Las condiciones ambientales (temperatura, humedad, vibración, etc.).
- Precisión de la medida solicitada.

El costo de calibración normalmente no puede ser ignorado en la determinación de los intervalos de calibración y esto por lo tanto puede ser un factor limitante [3]. Hay dos criterios básicos y opuestos que requieren ser equilibrados al momento de decidir sobre los intervalos de calibración de cada instrumento de medida. Estos son:

- El riesgo de un instrumento de medición fuera de límites de tolerancia cuando está en uso debe ser tan pequeña como sea posible.
- Los costos de calibración anuales deben mantenerse al mínimo.

Con estos criterios se establecerán cartas de control para los equipos a estudiar. En la práctica de esta metodología se cometen 2 errores comunes de concepto por ello es bueno aclarar lo que no se logra con esta herramienta:

- No identifica directamente cual es la causa especial de variación.
- No remueve la causa especial de variación.

No hay que perder de vista que las acciones innecesarias pueden incrementar la variación.

### 3.1 Modelo Experimental

En el desarrollo del experimento se pretende hacer comparación para  $n$  transductores patrón en el laboratorio de fuerza, considerando 3 diferentes sistemas de transferencia. La secuencia de experimentación se presenta en la figura 3.

La primera etapa consiste en analizar las características de los transductores considerando los intervalos de medición, estabilidad, deriva a corto plazo y deriva a largo plazo como una clasificación de primera selección realizando un diagrama de Pareto con las frecuencias de uso de cada equipo. El objetivo es seleccionar los

transductores óptimos, para con ellos hacer un Pareto de segundo nivel para seleccionar el que tenga las incertidumbres óptimas.

La segunda etapa realizará el control estadístico de proceso o cartas de control, esta técnica la utilizaremos para monitorear un parámetro clave del proceso, la deriva a largo plazo y la estabilidad de la incertidumbre de medición.

En la tercera etapa se efectuará un análisis de R&r para evaluar la repetibilidad (equipo) y reproductibilidad (analista) de forma separada. Trata de evaluar en forma experimental qué parte de la variabilidad total observada en los datos es atribuible al error de medición y cuantificarlo, comparándolo con la variabilidad de la calibración y con las tolerancias de la característica de calidad que se miden.

La cuarta etapa será el análisis de varianzas para ver cómo se comportan los efectos ambientales en los resultados de las calibraciones. Los factores a exponer serán temperatura y humedad relativa, ya que es importante medir las condiciones actuales que nos permitan analizar las variables y sus influencias en la búsqueda de la mejora continua.

La cuarta etapa consiste en poner a prueba la metodología con análisis de varianzas y diseños de experimentos, el objetivo del experimento es estimar los efectos de las variables independientes con los métodos ISO 376 y ASTM E74 [4-5].

La quinta etapa analiza las 3 máquinas de transferencia, utilizando la información previa para el análisis de los transductores. Se realiza un análisis de varianza para obtener el error experimental o estimación del efecto de cargas parásitas que genera cada máquina y presenta resultados diferentes con dos transductores tratados idénticamente. Refleja las siguientes condiciones:

- a) Errores de experimentación.
- b) Errores de observación.
- c) Errores de medición.

En caso de requerirlo se hará un estudio analítico de estimación del efecto de cualquier factor que adicione ruido, como podría ser la frecuencia de mantenimiento, ajuste o requisitos metrológicos especiales.

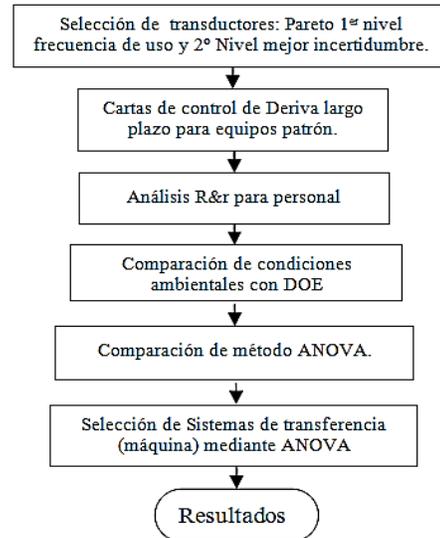


Figura 3. Diagrama de flujo del diseño estadístico con 5Ms.

4. RESULTADOS

Para el Pareto de 1er nivel de la figura 4 se consideran las frecuencias de servicios de los equipos con obtenidos en la frecuencia de calibraciones realizadas del 2011 a junio 2012.

En la figura 4 se muestra la frecuencia en porcentaje tomando las calibraciones de los últimos años.

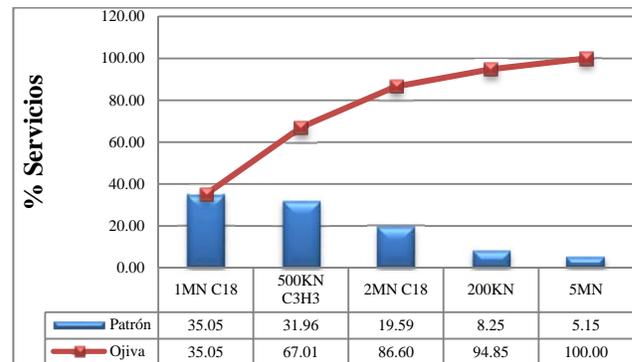


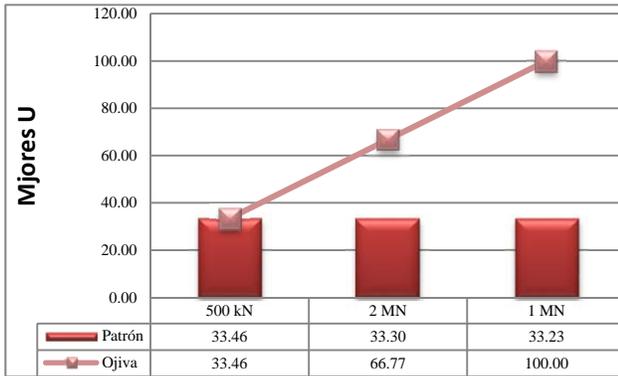
Figura 4. Gráfica de Pareto 1er nivel.

Los datos de certificados de calibración de años anteriores de los patrones que se manejaron se muestran a continuación en la tabla 1. Donde  $\bar{Y}$  es la media aritmética de las incertidumbres. En la tabla podemos ver como para obtener el Pareto de 2do nivel trabajamos con el complementario a la unidad dado que los valores de las incertidumbres están dados en porciento (%) de la indicación.

**Tabla 1. Promedio de incertidumbres en Patrones.**

Patrones	$\bar{Y}$	$1-\bar{Y}$	% $1-\bar{Y}$	% Acumulado
500 kN	0.0076	0.992	21.361	21.361
2 MN	0.0123	0.988	21.259	42.620
1 MN	0.0143	0.986	21.216	63.835
200 kN	0.0298	0.970	20.883	84.718
5 MN	0.2900	0.710	15.282	100.000

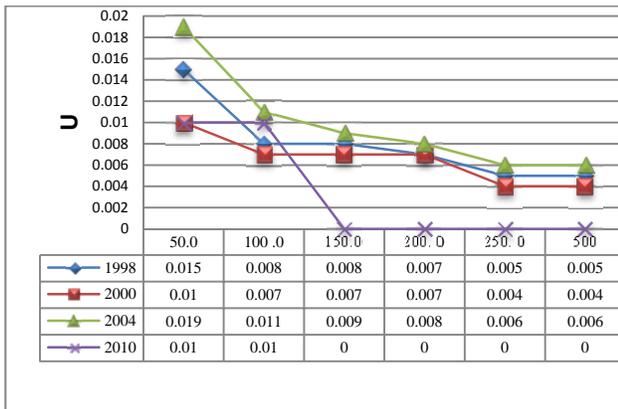
La gráfica de Pareto para 2do nivel se aprecia a continuación en la figura 5 donde podemos observar solo los que entran en 80% de los equipos de mayor uso 500 kN, 2 MN y 1 MN.



**Figura 5. Gráfica de Pareto 1er nivel.**

El patrón de 500 kN es que se utilizará para trabajar estadístico R&r de la etapa 3.

Para el patrón de 500 kN se tiene el gráfico de la figura 6 donde se puede apreciar todas las calibraciones de los últimos 14 años. Se puede ver como en el año 2010 se mejoraron las mediciones del intervalo entre 150 kN y 500kN.



**Figura 6. Gráfica Calibraciones 500 kN.**

Los 5 patrones tienen diferentes intervalos de medición  $I_n$ , para poder comparar las dispersiones de distribuciones distintas se utiliza el coeficiente de variación que está en la tabla 2.

**Tabla 2. Porcentaje CV.**

Patrón	$I_1$	$I_2$	$I_3$	$I_4$	$I_5$	$I_6$
200 kN	114.57	129.29	129.48	129.43	129.42	129.42
500 kN	32.29	20.29	68.04	67.22	70.13	70.13
1 000 kN	3.63	7.44	28.28	12.86	7.44	7.44
2 000 kN	31.75	6.73	7.44	15.71	35.36	35.36
5 000 kN	1.10	26.42	63.15	79.78	58.30	58.30

Aquí podemos ver que en intervalos diferentes los equipos de 1 000 kN y 2 000 kN presentan menos variación en sus calibraciones. La de 500 kN tiene variación atribuible a 2 situaciones, su último año las mediciones mejoraron significativamente y este patrón tiene más calibraciones que los patrones de 1 000 kN y 2 000 kN. La de 200 kN fue la que más variación tuvo por que se calibró con una máquina de masas suspendidas de 150 kN y las calibraciones no fueron en los mismos intervalos de medición. El transductor de 5 MN tiene variación, por lo que fue remplazado por uno nuevo que no se metió en el experimento por no contar con suficientes históricos en calibraciones.

Para el análisis R&r que se planteó en el modelo experimental se presentan las formulas utilizadas:

$$s^2_r = \frac{\sum_i s_i^2}{p} \quad \text{Repetibilidad}$$

$$s^2_L = \frac{w}{p-1} - \frac{s^2_r}{n} \quad \text{Reproducibilidad}$$

Donde:

$S_i$  = Desviación estándar de replicas.

$w$  = Sumatoria de cuadrados de diferencias de las medias.

$p$  = Observadores.

$n$  = Replicas.

A partir de las formulas se obtiene la tabla 3, que contiene los resultados de este ensayo con el patrón de 500 kN. En mismas condiciones ambientales con mismo métodos, pero diferente observador.

**Tabla 3. Resultados del análisis R&r.**

En los resultados de R&r utilizamos un criterio de

%	kN	Repetibilidad	Repet. %L	Reproduc.	Reproduc. %L
10	50	3.10577E-05	0.015213	0.0000000	0.000000
20	100	5.52079E-05	0.013523	0.0000000	0.000000
30	150	5.38903E-05	0.008801	0.0000417	0.006809
40	200	7.53385E-05	0.009228	0.0000683	0.008368
50	250	9.79371E-05	0.009596	0.0000856	0.008392
60	300	1.13706E-04	0.009285	0.0000924	0.007548
80	400	1.87189E-04	0.011465	0.0000651	0.003989
100	500	2.57144E-04	0.012602	0.0000854	0.004184

aceptación para resultados válidos:

$$\%L \text{ Repetibilidad} \geq \%L \text{ Reproducibilidad}$$

En todos los casos obtuvimos, bajo este criterio, resultados válidos. Como experimentación adicional al R&r se varió la temperatura de 21 °C a 23 °C con un mismo observador en condiciones iguales, mismo método, mismo equipo y misma máquina. Los resultados vienen en la tabla 4.

**Tabla 4.** R&r con variación de temperatura.

%	kN	Repetibilidad	Repet. %L	Reproduc.	Reproduc. %L
10	50	5.09902E-06	0.002498	0.000000	0.000000
50	250	1.00000E-06	0.000098	0.000000	0.000000
100	500	5.22015E-06	0.000256	0.000000	0.000000

En estas observaciones de la variación de medio ambiente podemos concluir de manera preliminar que la variación en la temperatura no afecta de manera significativa al estudio.

## 5. DISCUSIÓN

En el Pareto de 1er nivel el analista puede determinar la cantidad de años mínimos a utilizar e incluso si considera conveniente cambiar el orden de los filtros. En estos casos se recomienda que el segundo filtro se considere de ajuste fino de esta manera el último discriminante es el que interesa de manera particular por tratarse de un resultado para una selección que se ocupara en experimentos posteriores.

El cálculo del CV se puede realizar siempre que en los históricos de las calibraciones de un mismo patrón se tengan los mismos intervalos de indicación, de lo contrario se tiene que hacer una aproximación del comportamiento en el intervalo  $I_n$  que se considere adecuado o representativo para hacer la comparación con los otros patrones.

En lo que compete a R&r pudimos analizar con valores muy pequeños, en casos de valores negativos de reproducibilidad se considera 0 este es el más optimo de los casos.

La repetibilidad y reproducibilidad se representan en porcentaje de una referencia aceptable, como ejemplo porcentaje de lectura. Estos valores deben ser obtenidos a partir de un valor medio relevante, en este caso fue la media aritmética de todas las mediciones realizadas para una misma fuerza.

## 6. CONCLUSIONES

Este artículo presenta una guía para el establecimiento de buenas prácticas estadísticas con la intención de reforzar los Sistemas de Gestión de las Mediciones. La aportación del análisis de las 5M's es la clave fundamental para el campo de las mediciones, ya que la variabilidad es un fenómeno común en los resultados debido a que muchos factores influyen en su dispersión.

Cada sistema de medición debe seleccionar y/o ampliar la gama de herramientas estadísticas que le puedan proporcionar los resultados más convenientes. De esta manera cada sistema de referencia, patrón o instrumento debe tener su propia confirmación metrológica (como "traje a la medida").

## AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a los metrólogos de los laboratorios de fuerza del CENAM, quienes realizaron los ensayos correspondientes. Especialmente al Ing. Alejandro Cárdenas Moctezuma Jefe de los laboratorios de Fuerza.

## REFERENCIAS

- [1] Curso: Herramientas para la gestión de sistemas de medición 2012. Jorge C. Torres Guzmán CENAM.
- [2] ISO 10012:2003 (ES). Sistemas de gestión de las mediciones — Requisitos para los procesos de medición y los equipos de medición.
- [3] OIML D10/ILAC-G24, Published 1972. Guidelines for the Determination of recalibration intervals of measuring equipment used in testing laboratories.
- [4] ISO 376-2011. Metallic materials - Calibration of force – proving instruments used for the verification of uniaxial testing machines.
- [5] ASTM E74 – 06. 2006. Standard practice of calibration of force-measuring instruments for verifying the force indication of testing machines.

## ESTABILIDAD DEL PATRÓN NACIONAL DE CAUDAL DE GAS TIPO CAMPANA MODELO FTBP05 A TRAVÉS DEL TIEMPO

Juan Carlos Gervacio S.

Centro Nacional de Metrología, División Flujo y Volumen

Dirección de Metrología Mecánica

Tel.: 01 (442) 2 11 05 00 ext. 3813; [jgervaci@cenam.mx](mailto:jgervaci@cenam.mx)

**Resumen:** Se describe el comportamiento del Patrón Nacional de Flujo de Gas tipo Campana (PNFGC), marca EG&G, modelo FTBP-05 y número de serie CS93120007 durante estos 14 años de servicio. Siendo el origen de la cadena de trazabilidad en nuestro país en materia de medición de caudal de gas en el intervalo de 30 L/min a 710 L/min, es importante su aseguramiento metrológico. El cual se obtiene aplicando diferentes métodos, tales como: calibración por técnicas independientes, intercomparación, transferencia entre patrones y a través de una evaluación de los medidores calibrados. Se describen brevemente estos métodos y se presentan los resultados, tanto de las calibraciones, intercomparaciones realizadas, cruce entre patrones y calibración de medidores de caudal de gas. Se hace una evaluación de la constante de calibración K (pulsos/volumen) obtenida en las diferentes calibraciones que se han realizado en este tiempo de servicio. Así mismo, se describe las mejoras realizadas al patrón y se evalúa la incertidumbre inicial hasta la que hoy se reporta.

### 1. INTRODUCCIÓN

Hoy México esta en una etapa de transición, que apunta en el uso más eficiente de sus recursos naturales y se ve reflejado en el uso creciente del gas natural, en áreas como: residencial (calentadores, secadoras, calefacción, etc.) comercial (hoteles, restaurantes, lavanderías, panaderías, etc.) e industrial (generación de energía, de vidrio, de acero, entre otros). Es por lo tanto, fundamental contar con instrumentos de medición de gas con excelentes características metrológicas y que cumplan con los requerimientos de error especificado en las normas mexicanas e internacionales

por lo tanto, para asegurar y tener confianza en la medición de sus procesos de producción, distribución y transferencia de custodia, las empresas han establecido y mantenido trazabilidad a los Patrones Nacionales de Flujo de Gas; reduciendo de esta manera los errores asociados a las mediciones y manteniendo niveles de incertidumbre adecuados a sus requerimientos.

Razón, esencial para tener un control permanente en el mantenimiento y mejora de los equipos de medición de flujo de gas establecidos como Patrones Nacionales y definido también en la política y objetivos de calidad del Centro.

El laboratorio de Flujo de Gas del CENAM, estableció el medidor tipo Campana de la marca EG&G, modelo FTBP-05 y serie CS93120007, con

un volumen de 140 L como Patrón Nacional de Flujo de Gas en el intervalo de 30 L/min a 710 L/min.



Figura 1. Foto del patrón nacional tipo campana modelo ftbp05

Actualmente el Patrón Nacional de Flujo de Gas mide el desplazamiento vertical de la campana mediante un generador rotatorio con resolución de 50 000 pulsos por revolución, generando una señal de salida tipo sinusoidal que entran a una tarjeta electrónica que interpola y acondiciona con el fin de alcanzar resolución de 200 000 pulsos (TTL) por revolución. Considerando como círculo la geometría

de la campana, su área se calcula como  $\frac{\pi \times d^2}{4}$ , siendo  $d$  el diámetro de la campana con un valor aproximado de 556.06 mm. Sin embargo, el factor de calibración  $K$  se obtiene del desplazamiento de la campana dado por la cantidad de pulsos y el volumen de aire inferido por el volumen de aceite desplazado y colectado en patrón volumétrico, de tal forma, de obtener la relación pulsos/volumen (descrito mas adelante).

El método de calibración es por comparación de la masa de gas que pasa a través del medidor y colectada en la campana (o viceversa), considerando en la medición las magnitudes de presión, temperatura, humedad (cuando se trabaja con aire atmosférico) para la determinación de la densidad.

Razón por el cual, la trazabilidad del Patrón Nacional de Flujo de Gas es hacia los patrones nacionales de masa, tiempo, temperatura, presión y humedad.

Por otro lado, la validación de la medición del volumen (o masa) es hacia el patrón de longitud.

## 2. PRINCIPIO DE FUNCIONAMIENTO.

El patrón de flujo de gas, consiste de una campana con diámetro interno de 556 mm y 1,46 mm de espesor, un cilindro vertical en forma de anillo (Figura 1) que contiene el aceite a una altura previamente determinada. El aceite proporciona un sello hermético de baja fricción que permite un movimiento lineal y suave de la campana, de tal forma que se pueda alcanzar una caída de presión cercana a 10 Pa ( $\Delta P/Pa \sim 10$ ).

La campana es mantenida en el centro del espacio anular, mediante un eje fijo a la parte de arriba interna de la campana que desliza dentro de un rodamiento lineal montado en el centro del anillo cilíndrico, tal como se muestra en la Figura 2.

Un contrapeso grande con sección transversal similar a la campana, se usa para balancear el peso de la campana (aumentando o disminuyendo la presión interna) y suspendido junto con la campana de una polea mediante un cable de acero, se desplaza a través de un pequeño tanque (que tiene comunicación hidráulica con el anillo cilíndrico) en el momento que la campana se mueve fuera del tanque, de tal forma de mantener el nivel de aceite prácticamente constante.

El eje del generador de pulsos se encuentra acoplado a la flecha de la polea, de tal forma que en el instante que la campana se desplaza hacia arriba o hacia abajo se genera un pulso por cada incremento en el ángulo de rotación de la flecha

(200 000 pulsos/rotación). Por consiguiente, cada pulso esta relacionado a un desplazamiento de volumen interno de la campana. Un arreglo electrónico sincroniza los pulsos del reloj con los pulsos de salida del encoder, para realizar una correcta medición del tiempo.

Mientras que un contrapeso pequeño colgado de la (involuta) periferia de la leva se usa para compensar los efectos por flotación y otros efectos lineales ocasionados por la campana durante el desplazamiento.

Esto permite obtener mejores resultados (exactitud y repetibilidad) en las pruebas de medición del volumen o flujo volumétrico del aire durante las pruebas de calibración de medidores de flujo de gas.

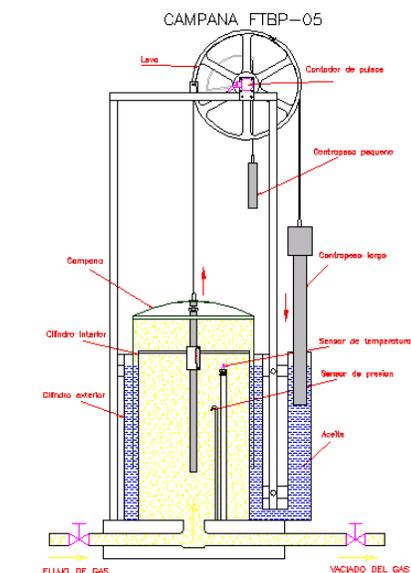


Figura 2. Diseño del Patrón Nacional tipo Campana

## 3. MANTENIMIENTO MECÁNICO

En los últimos años para mejorar la medición de caudal de gas, se ha buscado rediseñar el patrón nacional de flujo de gas, de tal forma que nos lleve a minimizar los niveles de incertidumbre y que sean adecuados a los procesos de medición en la industria y a las nuevas tecnología de medición de flujo de gas.

Dentro de los elementos más importantes que han sufrido modificaciones, se encuentra: el sistema de medición del desplazamiento de la campana, la geometría del contrapeso grande y del contrapeso pequeño, reducción del volumen de conexión y

reubicación de los sensores de temperatura y presión.

La medición del desplazamiento de la campana (encoder rotativo de 2 500 pulsos/rev) se reemplazó por un encoder de 200 000 pulsos/rev con un mejoramiento de 80 veces su resolución. Así mismo, se diseñó un nuevo dispositivo de montaje para su reubicación, de tal forma de pasar 0.34 revoluciones a 7 revoluciones en todo el desplazamiento de la campana; obteniendo un mejoramiento del factor de calibración  $K$  del 6%. Para reducir o eliminar el cambio de volumen del aceite, que puede provocar la diferencia de la sección transversal entre la campana y el contrapeso grande; se fabricó un contrapeso con la misma sección transversal que la campana, de tal forma que la sección transversal que entre en el aceite sea la misma que salga. Así mismo, el contrapeso pequeño se rediseñó con un valor de masa para disminuir la diferencia de presión interna durante el desplazamiento de la campana (desde la base hasta la parte superior de la campana) provocado por las fuerzas de flotación.



Figura 3. Reubicación del generador de pulsos en el PNFGC

Los cambios de densidad debido a la variación de presión y temperatura en el volumen de conexión (volumen fijo) puede afectar a los resultados de la medición del volumen (o masa) de la campana, razón por lo es necesario que el volumen de conexión sea lo mínimo, pero que cumpla con los requerimientos de instalación. Lo anterior nos ha llevado a modificar el área interior del anillo cilíndrico para reducir el volumen de conexión o estacionario y reducir la incertidumbre de esta fuente.

Se reubicó el sensor de temperatura a la parte superior interna de la campana, de tal forma que viaje junto con la campana y la medición de esta magnitud sea mas preciso. El sensor de presión se instaló a una distancia de 80 cm de la campana con un tubo flexible de 6 mm de diámetro, para reducir los cambios de densidad por volumen estacionario entre la toma y el sensor.



Figura 4. Fotos de rediseño del volumen del anillo cilíndrico y del cable

#### 4. ASEGURAMIENTO METROLÓGICO

Existen dos técnicas genéricas para la obtención del factor de calibración  $K$ ; la primera, conocida como de desplazamiento de aceite y la segunda como la técnica dimensional. Cuando se aplica la técnica de desplazamiento de aceite se logra trazabilidad al Patrón Nacional de masa, mientras que aplicando la segunda técnica se logra trazabilidad al Patrón Nacional de Longitud.

##### 4.1 Método dimensional.

El método geométrico consiste en determinar el diámetro interno promedio de la campana, mediante la técnica dimensional:

- a) primeramente se uso una cinta pi ( $\pi$  tape) midiendo el diámetro externo y el espesor para obtener el diámetro interno,
- b) usando una maquina de coordenadas se midió el diámetro interno de manera directa,
- c) y usando un patrón volumétrico se determina el volumen de la campana a una altura específica y mediante la ecuación del volumen de un cilindro se inferencia el diámetro interno.

Tabla 1. Resultados de la medición del diámetro de la campana por métodos diferentes.

método	t /año	di /mm	U /mm
Dimensional ( $\pi$ □tape) EG&G	1994	555.93	0.032*
Dimensional (máquinas de coordenadas), CENAM	1998	555.92	0.020
Volumétrico, CENAM	2003	556.02	0.144
Dimensional (máquinas de coordenadas), CENAM	2009	555.99	0.011

\* se considera únicamente la repetibilidad de las mediciones reportada

La medición del sistema de desplazamiento vertical se realiza con un interferómetro láser estabilizado contabilizando la longitud de la campana en mm y el número de pulsos generado por el encoder de manera sincronizada, de tal forma de obtener una relación entre los pulsos que genera el encoder y los mm que detecta el laser durante el desplazamiento de la campana.

Por la técnica dimensional el factor K, se obtiene aplicando el siguiente modelo matemático:

$$K = \frac{K_L}{A} = \frac{4 \times k_L}{\pi \times di^2} \quad (1)$$

Donde:

- $k_L$  (pulsos/m): factor lineal (pulsos por unidad de longitud),
- $di/m$ : diámetro interno de la campana,
- $k$  (pulsos/dm<sup>3</sup>): factor de calibración.



Figura 5. Foto de la medición del diámetro y desplazamiento lineal de la campana.

#### 4.2 Método de desplazamiento de aceite.

El método puede realizarse de modo volumétrico o gravimétrico, en ambos casos se utiliza un recipiente que se interconecta con la campana de manera que este recipiente es llenado con aceite y una ves lleno se interconecta con la campana de manera que la presión de la campana sea la misma que la presión interna del recipiente. Al desalojar el aceite del recipiente este volumen es ocupado por el gas de la campana de manera que si conocemos la masa de aceite, la temperatura del aceite y la densidad del aceite es posible determinar el volumen de la pipeta, que se asume es el volumen de gas desplazado por la campana. Al mismo tiempo que inicia el vaciado del aceite se contabiliza los pulsos generados por el encoder durante este desplazamiento, de tal manera de relacionar estas variables y obtener el factor de calibración K (pulsos / dm<sup>3</sup>).

a) Aplicando el método volumétrico

$$K = \frac{N}{V_P} \times \frac{\rho_c}{\rho_{dep}} \quad (2)$$

(3)

$$V_P = V_{20} \times (1 + \alpha_P \times (T_P - 20))$$

Donde:

- $V_P/L$ : Volumen de la pipeta llena a la temperatura de la prueba.
- $V_{20}/L$ : volumen de la pipeta a 20 °C
- $\alpha_P / (1/°C)$ : coeficiente de expansión térmica cúbico del material de la pipeta
- $T_P / °C$ : temperatura de la pipeta llena
- $\rho_c / (kg/m^3)$ : densidad del aire en la campana
- $\rho_{dep} / (kg/m^3)$ : densidad del aire en el depósito
- $N$ : pulsos de la campana

b) aplicando el método gravimétrico

$$K = \frac{N \times \rho}{m} \quad (4)$$

$$m = \frac{\left( \sum_{i=1}^n m_f - \sum_{i=1}^n m_i \right) \cdot \left( 1 - \frac{\rho_a}{\rho_m} \right) + A_f - A_i}{1 - \frac{\rho_a}{\rho_{ac}}} \quad (5)$$

Donde:

- $m/g$ : masa de aceite
- $A_f/g$ : diferencia de masa entre las pesas de referencia y el recipiente auxiliar lleno.
- $A_i/g$ : diferencia de masa entre las pesas de referencia y el recipiente auxiliar vacío
- $\rho_{ml} (g/L)$ : densidad de las pesas de referencia
- $\rho_{ac} (g/L)$ : densidad del aceite durante la prueba
- $\rho_a (g/L)$ : densidad del aire durante la prueba
- $m_f/g$ : masa del juego de pesas para el ciclo de pesado del recipiente auxiliar lleno.
- $m_i/g$ : masa del juego de pesas para el ciclo de pesado del recipiente auxiliar vacío.



Figura 6. Foto de calibración de la campana mediante desplazamiento de aceite, técnica gravimétrica.



Figura 7. Foto de calibración de la campana mediante desplazamiento de aceite, técnica volumétrica.

Durante la realización de estas dos técnicas fue necesario y fundamental tener condiciones estables de temperatura y presión entre la campana y el patrón volumétrico durante las pruebas, así como, las condiciones ambientales. Los resultados obtenidos de estas dos técnicas fueron consistentes dentro de la incertidumbre determinada para cada técnica.

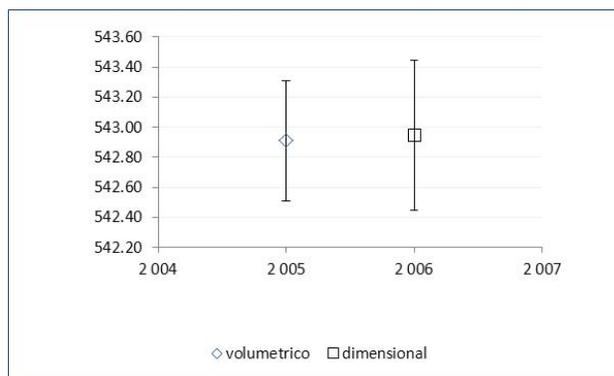


Figura 8. Resultados de la calibración de la campana FTBP05 por métodos diferentes.

### 4.3 Evolución del factor de calibración, K (pulsos/unidad de volumen)

Desde 1994 que el medidor de gas tipo campana fue declarado oficialmente como patrón nacional de flujo de gas en el intervalo de (30 a 710) l/min, el factor de calibración  $K$  ha sufrido cambios a través del tiempo con efectos positivos para lograr reducción en la incertidumbre por resolución y efectos mecánicos. El principal elemento involucrado en este proceso es el sistema de medición lineal formado por un encoder rotativo, además agregamos la polea-eje y la cadena que une la campana con un contrapeso, quien aparte de mantener el aceite a un mismo nivel, mantiene en tensión a la cadena para que siempre este en contacto con la polea. Actualmente el encoder esta acoplado al eje de la polea, de tal forma que, en el instante que la campana se desplaza hacia arriba o hacia abajo, el eje de la polea mueve al eje del encoder en la misma proporción.

El encoder genera un pulso por cada incremento en el ángulo de rotación del eje (que paso de 2 500 pulsos/rev a un encoder de 200 000 pulsos/rev). Cada pulso esta relacionado a un desplazamiento de volumen interno de la campana. Actualmente el encoder genera en todo el desplazamiento de la campana cerca de 86 000 pulsos, con los cambios realizados se alcanzara cerca de 1 492 137 pulsos con una ganancia de aproximadamente 6%.

Tabla 2. Resultados de los cambios del K obtenidos a través del tiempo

Evolución de la constante de calibración K				
año	NMI	K/(pulsos/dm <sup>3</sup> )	U/%, k=2	método
1994	EG&G	6.7668		dimensional
1995	PTB	6.7700	0.3	toberas
2004	CENAM	6.7637		gravimétrico
		80	veces	
2005	CENAM	542.91	0.074	volumetrico
2006	CENAM	542.95	0.085	dimensional
		17	veces	
2011	CENAM	9325.9	*0.05	pruebas iniciales
		1379		

\* unicamente se considera la repetibilidad

\*Los números en color rojo nos muestran el incremento de la resolución que ha tenido la campana, reflejado en la constante K

#### 4.4 Propuesta de calibración de medidores de gas usando la campana

Con este sistema se pueden realizar la calibración de medidores con diferentes principios de medición en el intervalo de medición señalado.

El estado de arte en la medición de flujo de gas tiene su cimiento en la ecuación de los gases ideales y la conservación de la masa.

El método de calibración es por comparación directa, esto es, la masa de aire que pasa por el medidor debe ser igual a la masa de aire colectada en la campana o viceversa, que es la aplicación de la ecuación de la conservación de la masa:

$$0 = \frac{\partial}{\partial t} \int_V \rho \cdot dV + \int_A \rho \cdot \vec{v} \cdot d\vec{A} \quad (6)$$

Una forma conveniente de la ecuación de continuidad, lo representamos con el caudal másico  $q_m$ , en la siguiente ecuación:

$$q_m = \frac{\rho_c \times V_c}{\Delta t} + \frac{\Delta \rho_a \times V_a}{\Delta t} + q_{m_{fugas}} \quad (7)$$

Donde:

- $\rho'$  (g/L): densidad del fluido
- $V_c/L$ : volumen de prueba usado para el balance de masa
- $\vec{v}$  (m/s): velocidad del fluido
- $d\vec{A}/g$ : superficie vectorial de elemento de área
- $V_c/L$ : Volumen de la campana colectado en un tiempo invertido  $\Delta t$
- $V_a/L$ : el resto de volumen, que incluye volumen de interconexión y volumen de las mangueras de los sensores de presión.

$\rho_c'$  (g/L): densidad del aire a las condiciones de presión y temperatura durante un desplazamiento de la campana.

$\Delta \rho_a'$  (g/L): es el cambio de densidad entre el inicio y final de la prueba.

$q_{m_{fugas}}$  (g/s): caudal másico de fuga

#### 4.5 Presupuesto de incertidumbre (mejor capacidad de medición).

A través de tiempo se ha buscado siempre cambios el patrón nacional de flujo de gas, que lo lleven a mejorar y mantener sus características metrológicas, como repetibilidad y reproducibilidad. Estimando valores de incertidumbre que sean adecuados a los sistemas de medición de gas y cubran los requerimientos de las nuevas tecnologías, de tal forma, de mantenerse dentro de los niveles de competitividad de otros Centros Nacionales de Metrología.

Dentro de las fuentes de incertidumbre mas importantes a considerar en la estimación de incertidumbre del caudal másico se encuentra; el tiempo, el factor K, la presión, temperatura, desplazamiento, volumen de conexión, humedad y repetibilidad.

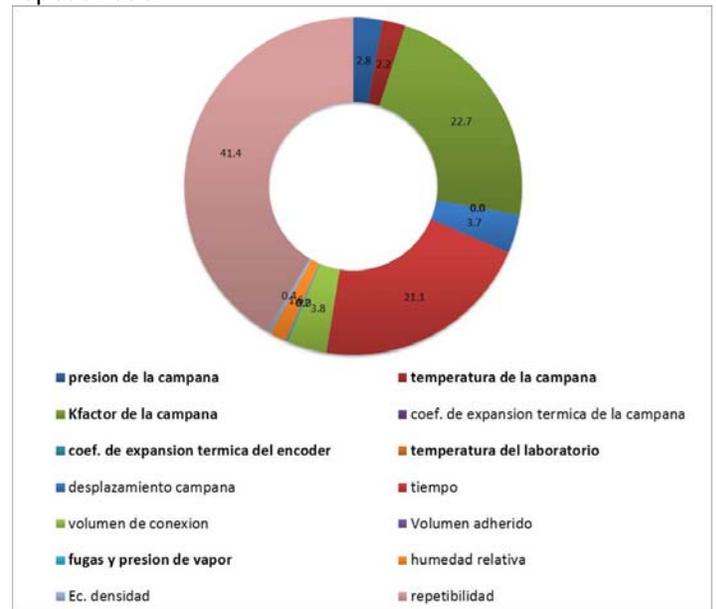


Figura 9. Aportación de incertidumbre de las magnitudes que intervienen en la medición de caudal másico.

### 5. INTERCOMPARACIÓN

Desde finales de 1994, se han realizado actividades necesarias para tener una base de confianza en los servicios de calibración que ofrece el laboratorio de flujo de Gas. En ese año el laboratorio logro su trazabilidad al laboratorio de PTB de Alemania,

calibrando la campana contra un juego de toberas de flujo crítico como patrones de referencia propiedad del PTB. Cuyos resultados se puede revisar en el certificado número PTB-1.33-3275.CEN.

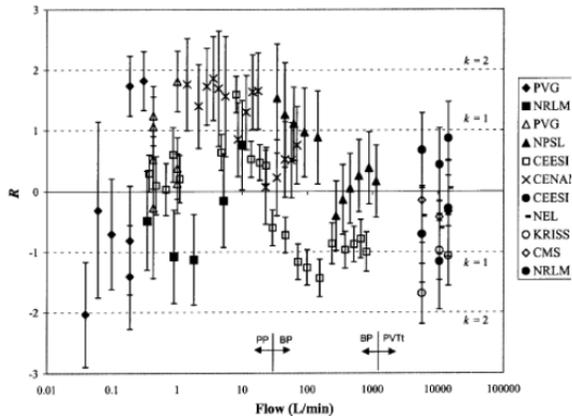


Figura 10. Resultado de las pruebas de comparación entre laboratorios de EU

En septiembre de 1998 el CENAM participa en una comparación entre laboratorios de Estados Unidos siendo el laboratorio pivote el NIST a solicitud del CENAM para revisar y validar los resultados de la calibración realizada a los patrones Nacionales del tipo pistón “Califlow A200” y Campana “FTBP-20”, los resultados se observan en la figura 10. Se empleo un juego de toberas de flujo crítico con diámetros de garganta nominal de 0,279 4 mm, 0,558 8 mm y 1,117 6 mm como patrón de transferencia.

En el 2005 se participo en la comparación clave **CCM.FF-K6** organizado por el comité internacional de pesas y medidas (CIPM) y el grupo de trabajo de fluidos del NIST para determinar el grado de equivalencia de los patrones nacionales para bajos flujos a baja presión. Ocho laboratorios participaron en esta actividad, dentro de los cuales se encuentran: (United States (NIST, pilot), KRISS (Korea, pivot), NEL (the United Kingdom, pivot), PTB (Germany, alternate pivot), NMIA (Australia), NMIJ (Japan), NMi (the Netherlands), and CENAM (México)). Para esta actividad se usaron dos sistemas formados por toberas de flujo crítico: a) el primero fue con intervalo de (4.4 g/min a 5.6 g/min) apropiado para evaluar los probadores del tipo pistón y b) el segundo con intervalo de (90 g/min a 260 g/min) se uso para evaluar el probador tipo campana.

Los resultados obtenidos se pueden observar en la siguiente liga:

[http://kcdb.bipm.org/appendixB/KCDB\\_ApB\\_info.asp?cmp\\_idy=373&cmp\\_cod=CCM.FF-K6&prov=exalead](http://kcdb.bipm.org/appendixB/KCDB_ApB_info.asp?cmp_idy=373&cmp_cod=CCM.FF-K6&prov=exalead)

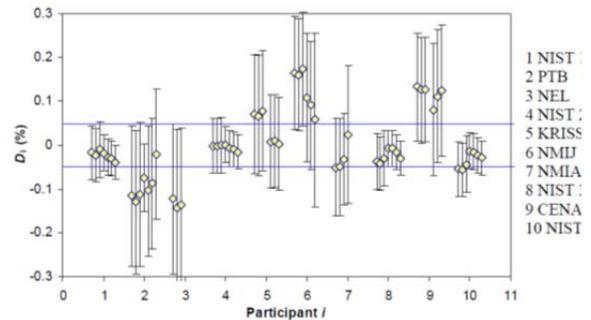


Figura 11. Resultado de la comparación clave CCM-FF-K6 “Comparison for Low-Pressure Gas Flow “ para el caudal másico de 260 g/min

## 6. CONCLUSIONES

- La incertidumbre de la constante  $K$  ha disminuido de 0.3% en 1995 a ~0.065% en 2012.
- Los cambios realizados al sistema de medición de desplazamiento de la campana han sido exitoso, ya que la resolución del sistema de medición lineal de la campana ha mejorado en aproximadamente 1379 veces desde 1994 a 2012, reflejado en la constante de calibración pasando de 6.766 8 pulsos/dm<sup>3</sup> a 932 5.9 pulsos/dm<sup>3</sup>.
- Las dos técnicas de calibración de la campana (dimensional y desplazamiento de aceite) son consistentes dentro de la incertidumbre determinada.
- Los cambios en la ubicación de los sensores de presión y temperatura han dado mayor precisión a la medición de estas variables y por consiguiente disminución en la incertidumbre.
- Los resultados obtenidos en las comparaciones en donde ha participado el Laboratorio de Flujo de Gas del CENAM muestran claramente el desempeño eficiente de los patrones nacionales y la competencia del personal.
- Los resultados de las comparaciones demuestran que el mantenimiento metrológico de los Patrones de Flujo de Gas del CENAM y los servicios de calibración que proporciona son aceptables y confiables dentro de la incertidumbre declarada.

- La trazabilidad de esta magnitud hacia la industria de medidores de gas doméstico y comercial, y las distribuidoras de gas ha sido confiable, de tal forma que la transferencia de custodia entre la población consumidora de gas natural y las distribuidoras de gas se ha realizado con mayor exactitud y confianza.

## 7. REFERENCIAS

- [1] TM 60211, "Installation, Operation and Maintenance Manual for FTBP BELL PROVER PRECISION GAS PROVER", EG&G Flow Technology, December 22, 1993.
- [2] John D. Wright and George E. Mattingly "NIST Calibration Services for Gas Flow Meters-Pistón Prover and Bell Prover Gas Flow facilities", NIST Measurements Services, August 1998.
- [3] Dr. J. M. Hobbs "Standard Methods for Calibration Flowmeters and Testing Pipeline Components in Air, National Engineering Laboratory (NEL), May 1991.
- [4] JCGM 100:2008 (GUM 1995 with minor corrections), Evaluation of measurement data — Guide to the expression of the uncertainty in measurement"
- [5] José M. Maldonado R, Juan Carlos Gervacio S. "calibración del patrón nacional de flujo de gas por el método de desplazamiento, Simposio de Metrología 2004, CENAM.

# CALIBRACIÓN DE BOMBAS DE INFUSIÓN POR MÉTODO GRAVIMÉTRICO

Andrés Felipe Ramírez Barrera  
Instituto Tecnológico Metropolitano ITM  
Calle 73 No 76A -354 Vía al Volador, Medellín – Colombia  
3006127259; andresramirez@itm.edu.co

## Resumen

La Metrología es un apoyo en el soporte de las mediciones, para que los instrumentos sean confiables y garanticen óptimos resultados, por lo que se convierte en un aspecto fundamental en cualquier área, especialmente en el campo de la salud, donde se debe aportar confianza y seguridad en los procesos asistenciales. Pero no hay unos criterios únicos y normativos que determinen la calibración de equipos biomédicos, por lo tanto este trabajo pretende presentar un diseño de procedimiento para la realización de la calibración de Bombas de Infusión enfatizando la importancia de la calibración de equipos biomédicos en entidades prestadoras del servicio en salud

## 1. INTRODUCCIÓN

Dicho de la manera más simple, la Metrología es la ciencia de las mediciones. Mediante las mediciones se obtiene el comportamiento de la materia, de un sistema, de un proceso o de un equipo en conjunto. Las mediciones juegan un importante papel en la vida diaria de las personas. Se encuentran en cualquiera de las actividades, desde la estimación a simple vista de una distancia, hasta un proceso de control o la investigación básica. Pero una de sus actividades fundamentales se ven reflejadas en el seguimiento de las magnitudes fisiológicas traducidas por los equipos biomédicos, de ahí la pertinencia de destacar la necesidad de desarrollar la normatividad que en el tema de metrología en equipo biomédico debe expedir aquellas organizaciones que velan por la protección social relacionada con los servicios de promoción, protección y recuperación de la salud presentados en normas en cada país. Para dar cumplimiento a esto en toda institución hospitalaria debería ser de obligatorio cumplimiento la calibración y/o verificación (confirmación metrológica) de los equipos médicos, y en el plan de aseguramiento metrológico considerar equipos fundamentales como las bombas de infusión; pero no hay unos criterios únicos y normativos que determinen la calibración de estos equipos, y procedimientos que permitan verificar el comportamiento de los equipos que traducen estas magnitudes. Al darle una aplicación oportuna al seguimiento de estas magnitudes biomédicas, se podría entregar al paciente una mejor calidad en el servicio que se verá reflejado en su recuperación y a los profesionales del área de la salud, certeza de que

los equipos médicos utilizados están operando bajo los estándares de calidad establecidos por el fabricante [1].

La óptima prestación de los servicios de salud es un factor determinante para el desarrollo de los países, haciendo de la calidad y seguridad en la atención una prioridad para las instituciones que se dedican a esta actividad. En este sentido, los eventos adversos son considerados como las lesiones ocasionadas o atribuidas a fallas, errores o planes equivocados generalmente prevenibles por parte del personal de un centro médico. A las repercusiones que estos presentan, se le suman factores como la desconfianza, la inseguridad y la insatisfacción del usuario y de los proveedores de atención. Según cifras del Ministerio de la Protección Social, ente regulador que determina normas y directrices en materia de temas de salud pública, asistencia social, población en riesgo y pobreza en Colombia, determina que en Europa uno de cada diez pacientes sufre daños prevenibles atribuidos a la atención. El costo nacional de los eventos adversos en Estados Unidos se encuentra entre 17 y 29 millones de dólares al año. Otros costos asociados a los eventos adversos van desde víctimas fatales o lesionadas, pérdidas por acciones legales y el deterioro de la imagen corporativa. Una de las causas más importantes de eventos adversos está relacionada con la calibración de equipos biomédicos, dado que si estos no poseen una comparación de mediciones con un referente certificado de manera regular, se pone en riesgo la seguridad del paciente [2].

Se llevó a cabo una investigación para la realización de un procedimiento de calibración sobre una de estas magnitudes representadas en uno de estos equipos biomédicos, como es la Bomba de Infusión, el cual posee como función principal el control y la administración de fluidos dentro del organismo de forma parenteral (vía intravenosa) o enteral (vía nasogástrica) de forma automatizada, confiable y segura, pero este procedimiento es basado en el método gravimétrico para encontrar el volumen, y considerando el tiempo para finalmente encontrar la variable flujo.

## 2. CALIBRACIÓN PARA BOMBAS DE INFUSIÓN POR MÉTODO GRAVIMÉTRICO

### 2.1 Instrumento Bajo Prueba

La bomba de infusión es un dispositivo médico diseñado para liberar e inyectar cantidades establecidas de una solución, en un periodo de tiempo determinado a una velocidad de flujo fija y precisa (Ver figura 1).



**Fig. 1.** Bomba de Infusión Volumétrica

Una bomba de infusión puede entregar valores entre 0,5 ml/h y 1000 ml/h pero generalmente no se utiliza para valores superiores a 400 ml/h siendo este un valor alto.

El uso de estos dispositivos es muy importante porque disminuyen el porcentaje de errores humanos en el suministro intravenoso de medicamentos o anestésicos. Específicamente, las bombas de infusión se utilizan con mayor frecuencia en las áreas de terapia intensiva de un hospital, aunque su uso puede extenderse a pacientes de cualquier área, incluso a pacientes domiciliarios o ambulatorios [3].

### 2.2 Mensurando

En la calibración de Bombas de Infusión, la magnitud sujeta a medición es el Flujo, que se entiende como la cantidad de volumen de fluido que pasa a través de la sección transversal del ducto de la bomba de infusión en un determinado tiempo.

### 2.3 Método de medición

El método de medición se entiende como la secuencia lógica de las operaciones, descritas en forma genérica, que se utilizan al efectuar mediciones.

El método de medición utilizado para la calibración de bombas de infusión es el Gravimétrico para determinar el volumen, en donde se determina la masa de agua destilada entregada por la bomba de infusión a partir de la diferencia del peso de la masa del recipiente vacío y el peso de la masa del recipiente con agua; se registra la temperatura del ambiente, la temperatura del agua, la presión atmosférica y la humedad relativa, para realizar la evaluación del volumen a la temperatura de referencia, y luego este valor se divide por el tiempo determinado que paso por la sección transversal, encontrando a si la velocidad de flujo del equipo.

### 2.4 Equipos

#### 2.4.1 Balanza

Se debe utilizar una Balanza cuyos resultados sean trazables y con una resolución de al menos de 0,1 mg, debido a que los volúmenes más utilizados por la bomba de infusión son alrededor de 0,5 ml y 400 ml.

#### 2.4.2 Recipiente volumétrico

Utilizar un recipiente volumétrico tipo vaso de precipitado de capacidad de 500 ml, donde se almacenará el volumen entregado por la bomba de infusión, y donde se determinará la masa por medio de la balanza.

#### 2.4.3 Termohigrómetro

El termohigrómetro para medir la temperatura del aire y la humedad relativa del mismo debe tener certificado de calibración y su incertidumbre de medición debe ser menor o igual que 1°C para temperatura y menor o igual que 10% para HR.

**2.4.5 Cronómetro**

El cronómetro debe poseer certificado de calibración y puede utilizar una resolución de 1/1000 -10 hr Tiempo recorrido, tiempo fraccionado y tiempo final con una exactitud de una milésima de segundo. Máxima capacidad del cronómetro es de 10 horas.

**2.4.6 Agua destilada**

El agua utilizada en las calibraciones debe ser destilada o des-ionizada de tipo medicinal para preservación del equipo bajo prueba, y para calidad en la medición.

**2.4.7 Termómetro**

El termómetro para medir la temperatura del agua debe contar con un certificado de calibración y su incertidumbre de medición debe ser menor o igual que 0,1 °C.

**2.5 Laboratorio y condiciones ambientales**

El laboratorio de Metrología Biomédica del ITM fue el encargado de realizar las mediciones de volumen por unidad de tiempo del equipo bajo prueba. El laboratorio cuenta con condiciones ambientales controladas de temperatura y posee una presión positiva en el interior del laboratorio, las condiciones ambientales prevalencias para el desarrollo de las pruebas para tal fin se describen en la tabla 1.

VARIABLE	VALOR
Temperatura	26 °C ±2°C
Humedad Relativa	40 % - 60 %

**Tabla1.** Condiciones ambientales del laboratorio

**2.6 Procedimiento y montaje**

El procedimiento de medición aplicable a esta metodología para la calibración de bombas de infusión contienen los siguientes puntos:

1. Purga del sistema de dosificación del circuito de la bomba de infusión
2. Limpieza del recipiente volumétrico donde se almacenará el volumen
3. Ambientación en el laboratorio (agua y equipo)
4. Llenado del recipiente volumétrico por medio de la bomba de infusión
5. Determinación de la masa del agua entregada por la bomba de infusión,

midiendo la masa del recipiente vacío y lleno

6. Registro de la temperatura del agua
7. Registro de las condiciones ambientales
8. Registro del tiempo transcurrido en la dosificación del volumen en el recipiente volumétrico
9. Calculo de la relación entre volumen y tiempo, para determinar caudal (ml/h)
10. Resultado de la medición y estimación de la incertidumbre

El montaje se realizó fundamentalmente como se observa en la figura 2, donde adicionalmente de los equipos que se mencionaron anteriormente, se utilizó un Analizador de equipos de infusión el IDA-4 PLUS y accesorios (llaves de paso Luer, jeringa, tubería de drenaje, conductores y conectores), para realizar un proceso de validación de las mediciones.



**Fig. 2.** Montaje en el laboratorio de Metrología Biomédica, por medio Gravimétrico

**2.7 Modelo matemático**

El modelo matemático para determinar el Flujo de inyección de la Bomba de Infusión, fue el siguiente considerando el Volumen por método gravimétrico con una temperatura de referencia de 20°C y midiendo el tiempo de dosificación [4]:

$$Flujo_{20} = \frac{(M)(1 - \frac{\rho_a}{\rho_B}) \cdot [1 - \alpha(t_r - 20)] + C_{rep}}{(\rho_A - \rho_a)(t)} \quad (1)$$

Siendo:

(M) Masa aparente del agua entregada por la bomba de infusión; esta masa es la que se obtiene

de la diferencia entre la medición de la masa del recipiente lleno (M2) y la masa del recipiente vacío (M1).

$\left(\frac{1}{\rho_A - \rho_a}\right)$  Factor de corrección por el efecto del empuje del aire sobre el agua.

$\left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_B}\right)$  Factor de corrección por el efecto del empuje del aire sobre las pesas de referencia.

$[1 - \alpha(tr - 20)]$  Factor de corrección por temperatura, relacionado con el coeficiente de dilatación cúbica del recipiente y de la diferencia entre la temperatura de trabajo y la de referencia (20 °C).

$\left(\frac{1}{t}\right)$  Factor del tiempo transcurrido en la dosificación de un volumen determinado

Donde:

$Flujo_{20}$ : Caudal entregado por la bomba de infusión a la temperatura de referencia de 20 °C, en ml/h

$\rho_a$ : Densidad del aire, ( $g/cm^3$ )

$\rho_A$ : Densidad del agua a la temperatura de medición, ( $g/cm^3$ )

$\rho_B$ : Densidad de las pesas con las cuales se calibra la balanza, ( $g/cm^3$ )

$\alpha$ : Coeficiente de dilatación cubica del recipiente de vidrio, ( $2,5 \times 10^{-5} 1/^\circ C$ )

$tr$ : Temperatura del recipiente, (°C)

$t$ : Tiempo transcurrido en la dosificación de un volumen determinado

$C_{rep}$ : Corrección por repetibilidad del proceso de calibración, ( $cm^3$ )

La corrección  $C_{rep}$  es corrección cuyo valor es cero, pero no así su incertidumbre, por lo que se ha

incorporado al modelo matemático para evaluar su contribución en la incertidumbre del mensurado.

La densidad del agua se determino en función de su temperatura ( $t_r$ ) en grados Celsius con base en la escala internacional de Temperatura de 1990 (ITS - 90)  $kg/m^3$  [5].

La densidad del aire se determino en función de las condiciones ambientales de temperatura, presión atmosférica y humedad haciendo uso del modelo matemático presentado en la recomendación R111-1 de la OIML, 2004 [6].

### 3. RESULTADOS

#### 3.1 Toma de mediciones

Después de realizado el montaje se procede a la toma de datos que se representan en la Tabla 2.

MAGNITUD	UNIDAD
Masa recipiente vacío	g
Masa recipiente lleno	g
Temperatura del agua	°C
Tiempo de dosificación	h
Densidad del agua	g/ml
Densidad del aire	g/ml

**Tabla2.** Magnitudes medidas experimentalmente

Hay que tener atención con las unidades de trabajo, debido a que se debe garantizar una conversión óptima para obtener finalmente el flujo de dosificación de la bomba de infusión en ml/h.

Cada uno de estos eventos de calibración consistió en este trabajo práctico en dos (2) mediciones, pero es recomendable tomar como mínimo cuatro (4) para poder observar bien el comportamiento de la magnitud en el instrumento bajo prueba. El valor de referencia del  $Flujo_{20}$  se toma realizando la ecuación 1 con los datos obtenidos en la Tabla 2, y teniendo como referencia una temperatura de 20 °C.

#### 3.2. Estimación de la incertidumbre de medición

La incertidumbre se estimó en base a la GUM [7], y calculando el valor del Flujo según la ecuación 1, la variable balanza engloba la contribución debida a la lecturas inicial y final de la masa, así como la correspondiente a la calibración de la balanza, la densidad del aire incluye las incertidumbres debidas a la presión atmosférica, humedad y temperatura

del aire, la densidad del agua incluye la incertidumbre del modelo matemático y la correspondiente a la temperatura del agua, y la variable del cronómetro contribuye al tiempo en el que es entregado un determinado volumen. Estas variables se han combinado y se han categorizado como tipo B, la incertidumbre combinada de la magnitud flujo del instrumento bajo prueba se ha determinado combinando esta incertidumbre con la incertidumbre por repetibilidad ( $C_{rep}$ ) o tipo A calculada a través del valor promedio de las

desviaciones estándar de las mediciones realizadas en dos eventos consecutivos de calibración realizados en el laboratorio de Metrología Biomédica del ITM.

Estas variables se realizaron en una plantilla de Excel donde se agrupan las diferentes variables con sus contribuciones en la incertidumbre y con los coeficientes de sensibilidad para facilitar los cálculos como se observa en la Tabla 3.

INCERTIDUMBRE DEL FLUJO DE INYECCIÓN BOMBAS DE INFUSIÓN										
Patron		valor duda	unidad	k	Vef	Magnitud	Lectura 1	Lectura 2	media	
	Balanza - resolución	0,1	g			Masa recipiente vacío (g)	182,1	182,0	182,05	
	Balanza - incertidumbre	0,2	g	2	1000000	Masa recipiente lleno (g)	455,0	455,1	455,05	
	Balanza - error max. no corr.	0	g			Temperatura del agua (°C)	28,7	28,4	28,55	
	Termometro - resolución (agua)	0,1	°C			Tiempo de dosificación (h)	1	1	1	
	Termometro - incertidumbre (agua)	0,15	°C	2,869	4	Densidad del agua (g/mL)	0,9960284	0,9961152	0,9960718	
	Cronometro	0,001	h			Densidad del aire (g/mL)	0,00100795	0,001007946	0,0010079	
						Flujo de inyección (mL/h)	274	274	274	
						Redondeo	1			
Tipo	Fuentes de incertidumbre	Duda	Divisor	u(xi)	unid. ent.	Distribución	ci	u(yi)	unid. salida	v/vef
A	Repetibilidad de las lecturas	0,08952865	1	0,089528646	mL/h	Normal	1	0,08952865	mL/h	1
B	Balanza - resolución	0,05	1,7321	0,028867513	g	Rectangular	1,005	0,02900086	mL/h	1000000
B	Balanza - incertidumbre	0,2	2	0,1	g	Normal	1,005	0,10046192	mL/h	1000000
B	Balanza - error max. no corr.	0	1,7321	0	g	Rectangular	1,005	0	mL/h	1000000
B	Termometro - resolución (agua)	0,05	1,7321	0,028867513	°C	Rectangular	0,007	0,00019797	mL/h	1000000
B	Termometro - incertidumbre (agua)	0,15	2,869	0,052283025	°C	t-student	0,007	0,00035856	mL/h	4
B	Cronometro - resolución	0,001	1,7321	0,00057735	h	Rectangular	274,261	0,15834469	mL/h	1000000
	casas decimales (U)	1				Incertidumbre estándar combinada (uc)		0,20981476	Vef =	30
	Valor truncado	0,4				Incertidumbre expandida (U)		0,43785132		
	Diferencia	0,037851323				k		2,087		
	Porcentaje	8,64478891				U redondeo		0,5	mL/h	

$$Flujo_{20} = \frac{(M)(1 - \frac{\rho_a}{\rho_B}) \cdot [1 - \alpha(t_r - 20)] + C_{rep}}{(\rho_A - \rho_a)(t)}$$

**Tabla 3.** Plantilla de Excel para determinación de la incertidumbre de la medida

### 3.3 Incertidumbre estándar

La incertidumbre estándar del flujo se obtiene aplicando la ley de propagación de incertidumbres al modelo matemático expresado en la ecuación 1.

$$u(Flujo_{20}) = \sqrt{\left(\frac{\partial Flujo_{20}}{\partial M} \cdot u(M)\right)^2 + \left(\frac{\partial Flujo_{20}}{\partial tr} \cdot u(tr)\right)^2 + \left(\frac{\partial Flujo_{20}}{\partial C_{rep}} \cdot u(C_{rep})\right)^2 + \left(\frac{\partial Flujo_{20}}{\partial t} \cdot u(t)\right)^2} \quad (2)$$

Donde los coeficientes de sensibilidad que se multiplican a cada factor de la incertidumbre se determinan de la siguiente manera:

$$\frac{\partial Flujo_{20}}{\partial M} = \left(\frac{1}{\rho_A - \rho_a}\right) \cdot \left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_B}\right) \cdot [1 - \alpha(t_r - 20)] \cdot \left(\frac{1}{t}\right) \quad (3)$$

$$\frac{\partial Flujo_{20}}{\partial t_r} = -M \left[\left(\frac{1}{(\rho_A + \rho_a)}\right) \cdot \left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_B}\right)\right] \cdot (\alpha) \cdot \left(\frac{1}{t}\right) \quad (4)$$

$$\frac{\partial Flujo_{20}}{\partial t} = -M \left[\left(\frac{1}{(\rho_A - \rho_a)}\right) \cdot \left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_B}\right)\right] \cdot [1 - \alpha(t_r - 20)] \cdot \left(\frac{1}{t^2}\right) \quad (5)$$

$$\frac{\partial Flujo_{20}}{\partial C_{rep}} = 1 \quad (6)$$

La estimación de los grados efectivos de libertad  $V_{ef}$  de la incertidumbre típica  $u(y)$  asociada a la estimación de salida, se obtiene utilizando la fórmula de Welch-Satterthwaite

$$V_{ef} = \frac{u_c^4(Flujo_{20})}{\sum_{i=1}^N \frac{u_i^4(Flujo_{20})}{v}} \quad (7)$$

Realizando esta ecuación se puede obtener el factor de cobertura  $k$  a partir de la tabla del anexo E del EA-4/02 [8]. Esta tabla de valores se basa en una distribución de  $t$  de Student evaluada para una probabilidad de cobertura del 95,45%. Para nuestro trabajo encontramos un  $v_{ef} = 30$  dando como resultado un factor de cobertura  $k = 2,087$  factor que debe ser multiplicado por la incertidumbre combinada ( $u_c$ ) para encontrar finalmente la

incertidumbre expandida ( $U_e$ ) que en este trabajo fue de un valor de  $0,5 \text{ ml/h}$ .

### 4. DISCUSIÓN

Teniendo como base que la Metrología Biomédica es el área encargada de establecer los lineamientos para garantizar las mediciones de las magnitudes de los equipos médicos utilizados en el sector salud, es indispensable poseer unos procedimientos estandarizados que garanticen estas mediciones, por lo que esta propuesta es muy viable para obtener un protocolo establecido en primera medida el volumen, por medio del método gravimétrico y después medir el tiempo transcurrido de sección transversal del ducto de la bomba de infusión, para finalmente encontrar el flujo de dosificación. Realizando una revisión bibliográfica se observa que no hay muchas investigaciones en esta área, además, en el desarrollo de la investigación se realizó un proceso de validación con la utilización del Analizador de equipos de infusión el IDA-4 PLUS, encontrando muchas similitud en los datos encontrados, por lo tanto esta propuesta de procedimiento aportaría a solucionar un inconveniente que se encuentra en la actualidad con el Analizador de equipos de infusión, debido a que la trazabilidad que reporta este equipo desde casa matriz no brinda la información completa que nos garantice la confiabilidad de los datos, es decir no reporta la desviación de los datos y su dispersión, o sea su error e incertidumbre datos fundamentales para el hallazgo de la incertidumbre tipo B, por lo tanto con esta propuesta y mejorando las características de los equipos de medición utilizados se podría realizar un protocolo de calibración para el Analizador de equipos de infusión, debido a que si posee conocimiento claro de la trazabilidad de los equipos como de la balanza, termómetros, termohigrómetros y cronómetro.

### 5. CONCLUSIONES

El procedimiento descrito está diseñado para la realización de la calibración de bombas de infusión por medio de la utilización del método Gravimétrico para encontrar el volumen, midiendo el tiempo y finalmente encontrando el flujo de inyección.

Este procedimiento es un aporte importante en la seguridad de las mediciones del paciente, y aumenta la confianza en los resultados de los equipos biomédicos, y así mismo, permite la disminución de errores en los profesionales de la salud a la hora de un diagnóstico o una

prescripción. La implementación del control de los sistemas de medición (Metrología) en el campo de la salud, ha creado la necesidad en todas las instituciones prestadoras del servicio de salud, de generar un Sistema de Aseguramiento Metrológico, para garantizar un buen producto final y a su vez cumplir con las especificaciones del fabricante.

Al establecer, documentar, implementar y mantener este tipo de procedimientos permitirá estandarizar de manera más óptima las mediciones del área de la salud, y considerar en diferentes países la Metrología Biomédica como una cultura de calidad y no como un cumplimiento de ley.

## REFERENCIAS

- [1] Álvarez, V. Luis. Metrología Biomédica, Primera edición, Hospital Universitario San Vicente de Paúl, Medellín, Colombia. 177 p 2008.
- [2] Castro, L. Miguel A. Aseguramiento de la calidad. Calibración, herramienta imprescindible para el aseguramiento de la calidad en los equipos biomédicos, el Hospital, 36-37, 2009
- [3] BaekGyu Kim; Ayoub, A.; Sokolsky, O.; Insup Lee; Jones, P.; Yi Zhang; Jetley, R, Safety-assured development of the GPCA infusion pump software, IEEE, 2011 , Page(s): 155 – 164.
- [4] CENAM. Guía técnica sobre trazabilidad e incertidumbre en los servicios de calibración de recipientes volumétricos por el método gravimétrico, México, revisión 2, 2009.
- [5] H. Preston-Thomas, The International Temperature Scale of 1990 (ITS-90), Metrología 27, Springer-Verlag, 3-10, 1990.
- [6] OIML R111-1 Weights of classes E1, E2, F1, F2, M1, M1-2, M2-3 and M3. Part 1: Metrological and technical requirements
- [7] ISO/IEC Guide 98-3:2008. Uncertainty of measurement. – Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM).

# CALIBRACIÓN VOLUMÉTRICA DE TANQUES DE ALMACENAMIENTO VERTICALES

José C. Pérez F., Marco A. García U., Hiram Castillo V.  
FUJISAN SURVEY, S.A. de C.V.  
Av. Revolución 1008  
C.P. 96400  
Coatzacoalcos, Ver.  
52 (921) 212 51 52, 212 68 90, 212 06 05  
[admong@fujisansurvey.com.mx](mailto:admong@fujisansurvey.com.mx)

**Resumen:** Descripción del método de calibración volumétrica en tanques de almacenamiento verticales, como unidades de control de proceso y transferencia de custodia, aplicando normas, procedimientos y equipos recomendados por éstas, innovando con la implementación de una Estación Total para obtener las lecturas ópticas. El método considera la clasificación de los tanques para su calibración según su estado físico estructural y análisis estadístico, lo cual resulta en una alternativa confiable para medición volumétrica alterna.

## 1. INTRODUCCIÓN

Todo el mundo necesita del petróleo, en una u otra de sus diferentes formas lo usamos cada día de nuestra vida. El mundo en general consume 30 billones de barriles de petróleo por año, y los principales consumidores son en su mayoría el grupo de naciones más desarrolladas. La producción, distribución, refinación y venta del petróleo tomados éstos como uno solo, representan la industria más grande en términos de valor en dólares en la Tierra.

El petróleo es un producto esencial para muchas industrias, y es de vital importancia para el mantenimiento de la misma civilización industrializada, por lo que se considera una industria crítica en la mayoría de las naciones.

En general, la industria petrolera, petroquímica y química, incluye procesos globales de exploración, extracción, refinación, **almacenamiento**, transporte y mercadotecnia de productos derivados del petróleo. Los productos de mayor volumen en la industria son combustibles como por ejemplo la gasolina.

De lo anterior, podemos concluir que para llevar a cabo estas acciones las industrias necesitan el uso de recipientes de diferentes capacidades que le permitan mantener inventarios confiables para su control y desarrollo.

Este trabajo ha sido realizado con el propósito de enfatizar la importancia de la calibración volumétrica a tanques de almacenamiento verticales, con un método confiable implementando el uso de una Estación Total.

La eficacia del método presentado reside en las correcciones que se hacen a las mediciones por lo que se muestra en la primera parte la serie de lecturas que se toman en un tanque vertical de almacenamiento; posteriormente, se describen las correcciones que se efectúan y, por último, el modelo matemático para una estimación típica de incertidumbre.

En la segunda parte, siguiendo a los resultados, se presenta una comparación con un método de medición alterno, lo que finalmente conduce a concluir que el método de calibración volumétrica es confiable.

## 2. CALIBRACIÓN VOLUMÉTRICA A TANQUES DE ALMACENAMIENTO VERTICALES.

La calibración Volumétrica consiste en determinar la capacidad o los volúmenes en un recipiente atmosférico a diferentes niveles de producto, en un mismo punto de referencia, a una temperatura base, de acuerdo con su forma geométrica en grandes volúmenes. Esta medición está basada en la aplicación de métodos y normatividades a nivel internacional, con equipos de alta resolución y trazabilidad a patrones nacionales e internacionales, y certificados de acuerdo a normas internacionales aceptadas y sus

equivalentes nacionales, para proveer la metodología en la toma de dimensiones necesarias para el cálculo de las Tablas de Calibración que muestran el volumen de producto milímetro a milímetro en cualquier nivel del tanque.

**2.1 Equipo**

Los equipos utilizados en la calibración volumétrica deben ser equipos con características de la más alta calidad metrológica. En este método, el equipo básico a usar será: cinta de longitud; cinta con plomada; Estación total (innovación en el método) provisto con la tecnología láser (Amplificación de la Luz por Emisión Estimulada de Radiación); medidor de espesores; termómetro; escala imantada; densímetro y dinamómetro.

**2.2 Medición de un tanque vertical**

La determinación de los volúmenes a diferentes niveles se hace a través de una serie de mediciones físicas las cuales se describen a continuación.

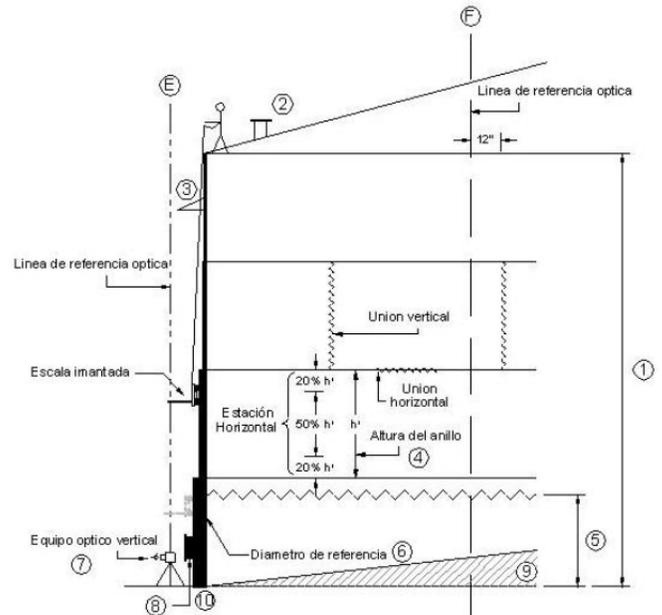


**Fig. 1** Tanque de almacenamiento vertical

**2.2.1 Alturas.**

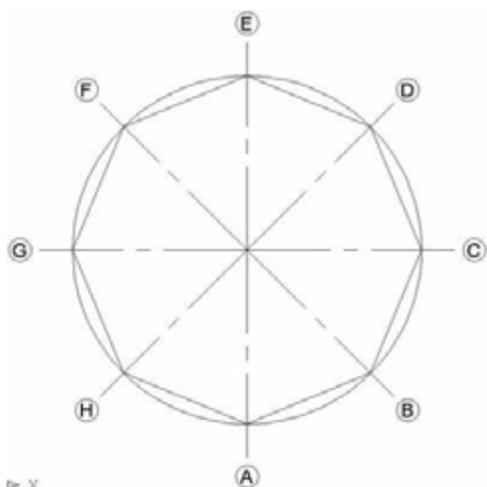
Medición de circunferencias usando equipo óptico, en este caso se empleará una Estación total. Este método está referido como ISO 7507-2 "Calibración de tanques verticales por el método de referencia óptica", para determinar las circunferencias de tanques verticales mediante el uso de un equipo óptico, de alta precisión y de una escala móvil con la característica de deslizarse sin perder contacto. Para este caso emplearemos una

estación Total, con la cual obtendremos lecturas similares a las del equipo óptico.



**Fig. 2** Representación gráfica de un tanque vertical.

- 1) Altura de la coraza.- Distancia de la placa adherida al primer anillo hasta el ángulo superior en el cual descansa la cúpula y debe medirse en un punto cercano a la escotilla de medición.
- 2) Altura de referencia del tanque.- Distancia vertical desde el punto de referencia en la escotilla de medición hasta el fondo del tanque.
- 3) Altura segura de llenado.- Altura a la cual se puede llenar el tanque sin llegar a derramarse, dejando margen para la expansión del producto por cambio de temperatura.
- 4) Altura de cada anillo.- Se determina midiendo cada anillo componente del tanque, se efectúa a cada mitad de la unión. Para fines de cálculo cada anillo se considera de forma independiente.
- 5) Nivel de líquido.- Se toma con la finalidad de calcular la expansión del cuerpo del tanque por efecto de la presión.
- 6) Circunferencia de referencia.- Tomada en el primer anillo y en la altura correspondiente al 80% de la altura del anillo.



**Fig. 3.** Ubicación de las estaciones para toma de lecturas ópticas.

- 7) Lecturas ópticas verticales pares y equidistantes, en los anillos subsecuentes. Después de haber ubicado las estaciones para la toma de lecturas ópticas, éstas se obtienen por medio del uso de la Estación Total, a diferencia del método normal con un equipo óptico vertical, estas lecturas son de manera horizontal y serán analizadas y comparadas a lo largo de la coraza del tanque, midiendo desde el primer anillo hasta la parte más alta del tanque teniendo cuidado de realizar la medición sobre la pared del tanque y no sobre algún aditamento o accesorio en el tanque, como por ejemplo el tubo del anillo de enfriamiento.



**Fig.4.** Toma de lecturas ópticas con Estación Total

- 8) Incrementos o decrementos de volumen

Todos los accesorios vinculados a la capacidad volumétrica del tanque.

- 9) Forma geométrica del fondo

### 2.2.2 Medición de espesores

Puesto que el cálculo de volumen de los tanques está basado en su diámetro, es necesario determinar el espesor promedio de cada anillo, para esto se emplea un equipo para medición de espesores ultrasónico, calibrado y con trazabilidad a patrones nacionales, para determinar en un punto el comportamiento del espesor de la placa del tanque, realizando un mínimo de ocho lecturas igualmente espaciadas alrededor de la circunferencia del tanque, para que, con estas lecturas obtengamos un promedio aritmético del espesor de la placa (incluyendo el recubrimiento) en cada uno de los anillos del tanque.

### 2.2.3 Medición de temperatura ambiente

Debido a los efectos que provoca la temperatura en todos los cuerpos (expansión, contracción), ésta una variable importante, la cual mantendremos monitoreada ya que de ella dependerán algunos factores implicados en el cálculo.

### 2.2.4 Adiciones y sustracciones

Consiste en dimensionar todos los objetos externos e internos que alteren la capacidad volumétrica del tanque.

### 2.3 Correcciones.

Será parte importante de este método tomar en cuenta que no estamos calibrando un tanque perfecto sin defecto alguno, por el contrario está sujeto a deformación por diversos factores lo que hace necesario incluir en los cálculos una serie de correcciones, las cuales intervienen en el mencionado cálculo. Estas correcciones son parte fundamental de la confiabilidad de la medición. A continuación se describen las correcciones que intervienen en el cálculo volumétrico de un tanque **medido externamente**.

#### 2.3.1 Corrección de cinta a temperatura base.

La circunferencia tomada con cinta debe ser corregida a temperatura base de referencia

$$C_{ct} = [1 + (T_0 - T_c)\gamma_c][1 + (T_b - T_0)\gamma_s] \quad (1)$$

dónde:

- $t_c$  = Temperatura de referencia (°F)
- $t_o$  = Temperatura observada (°F)
- $t_b$  = Temperatura base de calibración(°F)
- $\gamma_c$  = coeficiente de expansión térmica (cinta) (1/°F)
- $\gamma_s$  = coeficiente de expansión lineal (tanque) (1/°F)

**2.3.2 Corrección de circunferencia a tanque vacío.**

La carga hidrostática ejerce sobre las paredes (envolvente) del tanque una presión y por lo tanto la expansión de la circunferencia. Esta corrección es aplicable cuando el tanque es medido con producto para llevarlo a tanque vacío como primer paso.

$$C_c = \frac{\rho h C^2}{2\pi E e} \quad (2)$$

dónde:

- $\rho$ = densidad del líquido (lb/in<sup>3</sup>)
- $h$  = altura arriba de la medición de referencia (ft)
- $C$  = circunferencia (ft)
- $E$  = módulo de elasticidad (lb/in<sup>2</sup>)
- $e$  = espesor de placa. (in)

**2.3.3 Corrección por elevación de cinta.**

Los cordones de soldadura y juntas a traslape originan una elevación en la cinta, la cual debe corregirse por la ecuación siguiente:

$$C_j = \frac{2Npw}{d} + \left[ \left( \frac{8Np}{3} \right) * \sqrt{\frac{p}{d}} \right] \quad (3)$$

dónde:

- $N$  = Numero de cordones de soldadura o juntas a traslape.
- $p$  = Elevación del cordón de soldadura o junta a traslape. (in)
- $w$  = Ancho de la cinta (in)
- $d$  = Diámetro del tanque (in)

**2.3.4 Corrección de circunferencia por espesor de placa.**

La circunferencia externa debe ser corregida a circunferencia interna. Los espesores medidos y obtenidos por cada anillo deben ser tomados con

equipo de ultrasonido que incluya el espesor del recubrimiento.

$$C_w = \frac{e\pi}{6} \quad (4)$$

dónde:

- $e$  = espesor de placa promedio por anillo. (in)

**2.3.5 Incremento de volumen por anillo o referencia definida.**

El volumen del tanque es corregido por el incremento de volumen expresado en las tablas de calibración por efecto de la carga hidrostática.

a) Corrección por cabezal de líquido. Corrección de la carga hidrostática desde la circunferencia de referencia hasta el nivel superior de cada anillo o altura definida.

$$C_s = \frac{\rho h C^2}{e} \quad (5)$$

dónde:

- $\rho$ = densidad del producto (lb/in<sup>3</sup>)
- $h$  = distancia desde la circunferencia de referencia hasta el nivel superior de cada anillo o altura definida. (ft)
- $e$  = espesor promedio de cada anillo. (in)
- $C$  = circunferencia del tanque (ft)

b) Incremento por cabezal liquido arriba de cada anillo. La carga hidrostática a un nivel determinado afecta los anillos arriba de este nivel. Calculados como sigue:

$$C_c = \frac{\rho_w \pi h D^3}{4Ee} \quad (6)$$

dónde:

- $\rho_w$  = densidad del agua a temperatura base (lb/in<sup>3</sup>)
- $D$  = diámetro interno promedio densidad del producto (ft)
- $h$  = Altura del anillo (ft)
- $e$  = Espesor de placa (in)
- $E$  = Modulo de elasticidad (lb/in<sup>2</sup>)

**2.3.6 Deducciones e incrementos de volumen**

a) Corrección por inclinación. La inclinación de los tanques tiene un efecto importante en la integración de volumen en las tablas de calibración.

$$100\sqrt{1 + m^2} - 1 = \% \text{ Volumen} \quad (7)$$

dónde:

$m$  = inclinación del tanque referido a escotilla (ft)

b) Corrección de volumen por temperatura.

$$C_{tl} = [1 + \alpha (t_l - t_s)][1 + 2 \alpha (t_t - t_s)] \quad (8)$$

dónde:

$\alpha$  = coeficiente de expansión lineal de la placa (1/°F)

$t_s$  = temperatura base (°F)

$t_l$  = temperatura del líquido (°F)

$t_t$  = temperatura de la placa del tanque (°F)

### 2.4 Incertidumbre

Sabemos que el resultado de cualquier medición es incierto y a lo más que podemos aspirar es a estimar su incertidumbre. Mientras menor sea ésta, la dispersión de resultados será menor. Es por ello que el cálculo de la incertidumbre es de vital importancia en la confiabilidad de la medición de tanques verticales.

El estimado de incertidumbre al que analizaremos es el volumen a condiciones base ( $V_{base}$ ) partiendo de la fórmula para la obtención de este tenemos:

$$V_{base} = \sum_{i=1}^N TC^2 * \nabla \quad (9)$$

dónde:

$TC^2$  = tensión completa del anillo

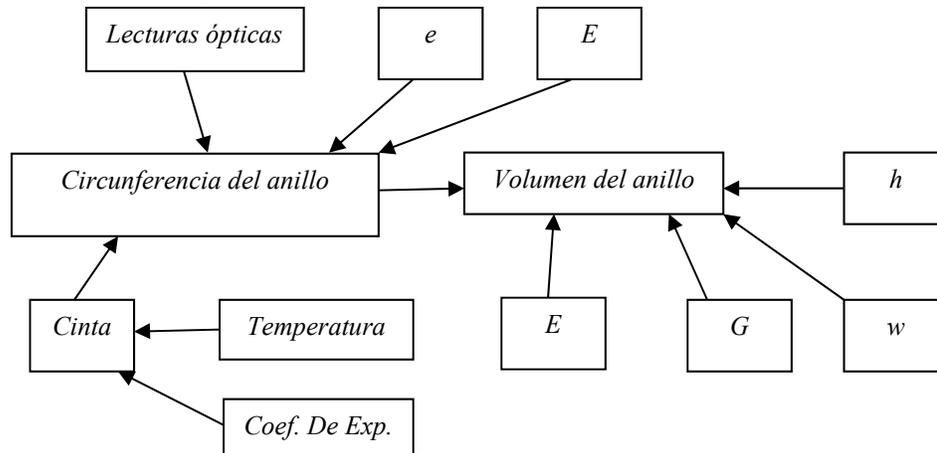


Fig. 5. Fuentes de Incertidumbre.

$\nabla$  = factor de multiplicación para incrementos por unidad de volumen, obtenidos en cada anillo.

Desarrollamos el modelo físico identificando las fuentes de incertidumbre (Fig. 4). Una vez definidas todas las fuentes, procedemos al desarrollo del modelo matemático.

$$V_{base} = \sum_{i=1}^N TC^2 * \nabla \quad (10)$$

dónde:

$$TC^2 = \left( \frac{\text{anillo } n + \text{anillo } m}{2} \right)^2 \quad (11)$$

siendo:

$$\text{anillo } n = \left( \frac{k_n G_n h C_n^2}{e_n} \right) - \left( \frac{2 N_n e_n w_n}{d_n} \right) - \rho_n h_n - \frac{e \pi_n}{6} \quad (12)$$

y

$$\text{anillo } m = \left( \frac{k_m G_m h C_m^2}{e_m} \right) - \left( \frac{2 N_m e_m w_m}{d_m} \right) - \rho_m h_m - \frac{e \pi_m}{6} \quad (13)$$

tomando a:

- $k$  = constante
- $G$  = gravedad específica del líquido
- $C$  = Circunferencia (ft)
- $h$  = altura del líquido (ft)
- $e$  = espesor de placa (in)
- $N$  = número de secciones
- $w$  = peso del líquido (lb)
- $d$  = diámetro del tanque (ft)
- $\rho$  = densidad patrón (lb/in<sup>3</sup>)
- $t_c$  = temperatura ambiente (°F)

No.	Símbolo	Nombre	Valor numérico	Unidad	Incertidumbre original	Fuente de información	Tipo de Evaluación	Grados de libertad	Incertidumbre estándar	Coefficiente de sensibilidad	$u(x_i) \cdot c_i$	Cuadrados	
1	L	Circunferencia de referencia	133,48	ft	0,0250	Certificado	Normal, k=2	50	9,214E-02	1,324E+01	1,220E+00	1,488E+00	1,991E-02
2	h	Altura del líquido	0,20	ft	0,0250	Intrumento	rectangular	50	7,217E-03	-2,858E-01	-2,063E-03	4,255E-06	1,628E-13
3	t	Temperatura del tanque	96,8	°F				43	5,001E+00	1,145E-02	5,727E-02	3,280E-03	1,139E-07
4		Calibración			5	Certificado	Normal, k=2	50					
5		Estabilidad			0,10	prueba	rectangular	35					
7	ep	Espesor de la placa promedio	0,021	ft	0,00001	Certificado	Normal, k=2	50	5,774E-06	5,236E-01	3,023E-06	9,139E-12	7,511E-25
6	G	Gravedad Especifica	0,826136	lb/in <sup>3</sup>	1,80636E-05	Certificado	Normal, k=2	50	3,837E-04	-1,360E-03	-5,219E-07	2,723E-13	6,671E-28
7	Alpha	Coefficiente de expansión térmica	0,00000645	1/°F	1,00E-06	API	Normal, k=1	50	6,450E-12	7,937E-02	5,119E-13	2,621E-25	6,177E-52
8	N	Número de estaciones	14		0,0001	API	Normal	50	1,400E-03	-5,460E-06	-7,644E-09	5,843E-17	3,071E-35
9	d	Diámetro	42,4880	ft	0,023%	Calculo	Normal	50	9,772E-03	-1,854E-01	-1,812E-03	3,283E-06	9,692E-14
10	E	Módulo de elasticidad	29000000	lb/in <sup>2</sup>	2,5%	lb/in <sup>2</sup>	Normal, k=1	50	7,250E+05	-1,992E-09	-1,445E-03	2,087E-06	3,916E-14
11	w	Ancho de curva	1	ft	0,0250%	ft	Normal, k=1	50	7,217E-05	-7,878E+00	-5,686E-04	3,233E-07	9,399E-16
12	ec	Espesor de la cinta promedio	0,00100	ft	0,00003	ft	Normal, k=1	50	7,217E-06	-7,881E+03	-5,688E-02	3,235E-03	9,412E-08
	V	Volumen	884	ft <sup>3</sup>									
												Suma	1,491E+00
												Uc	1,221
												Grados efectivos	50
												Factor de cobertura	2,05
												U expandida	2,50
												% V	0,3%

Fig. 6 Contribución de las fuentes de incertidumbre en la calibración de un tanque vertical por el método de referencia óptica.

### 3. RESULTADOS

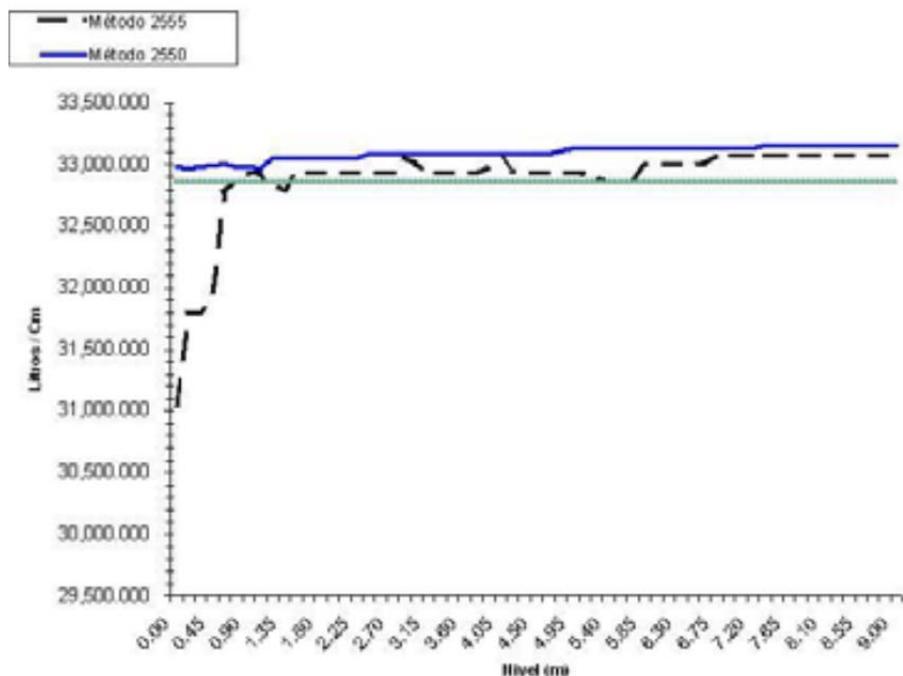
En la actualidad la tecnología abrevia los caminos, así, las lecturas tomadas son ingresados a una base de datos, la cual se encarga de hacer las correcciones pertinentes y da como resultado una tabla con las diferentes cantidades de volumen que corresponde a una altura determinada de la columna de líquido, que es nuestro objetivo.

La validación es la confirmación. A través del examen y el aporte de evidencias objetivas, de que se cumplen los requisitos particulares para un uso específico previsto. Una de las maneras en las que se valida un método es a través de la comparación. Una de las maneras en las que se valida un método es a través de la comparación. A continuación se presenta un caso típico en el que se muestra el comportamiento del método descrito en el presente trabajo y el conocido

como medida líquida, comúnmente llamado Método API 2555.

En la Figura 7 se presenta un ejemplo de la comparación de los métodos óptico-húmedo, donde se muestra la confiabilidad de la calibración volumétrica por el método de referencia óptica. El gráfico muestra los incrementos de volumen por cada centímetro contra diferentes niveles de líquido de tanque. La diferencia entre ambos métodos es menor al 0,3 % en volumen

Cabe señalar que se ha analizado y evaluado las fuentes de incertidumbre con los métodos óptico y húmedo obteniéndose que para el método óptico el mejor estimado tenga un valor de 0,20 % en volumen y para el método húmedo un 0,18 % en volumen de la capacidad del tanque.



**Fig. 7** Gráfico comparativo de los métodos

#### 4. CONCLUSIONES.

El método de calibración por referencia óptica empleando una estación total es altamente confiable principalmente para tanques de grandes volúmenes. Sus principales ventajas son:

- Aplicable para tanques de grandes volúmenes en donde la aplicación de otros métodos resulta impráctico (técnica y económicamente).
- Calibración volumétrica del tanque con nivel de líquido del tanque.
- Determinación de la zona de máxima estabilidad cilíndrica del tanque, inclusive siendo esta aplicable como unidad volumétrica de referencia.
- Detección de la inclinación con facilidad
- Versatilidad en el cambio de tablas de calibración con diferentes productos a partir de la densidad de este.
- Evita riesgos de mantenerse caminando alrededor de la cúpula del tanque (menor riesgo de caída)

De igual forma, podemos anexar a estas conclusiones que en un futuro próximo podemos emplear la Estación total para obtener las circunferencias de los anillos sin aplicar el método de lecturas ópticas, sino que se investiga la aplicación del método de triangulación óptica para continuar con la innovación en este ramo.

#### REFERENCIAS

- [1] ISO7507-1, Calibración de tanques verticales, método de encintado, 1993.
- [2] ISO 7507-2, calibración de tanques verticales, método de referencia óptica, 1993.
- [3] CENAM, Guía para estimar la incertidumbre de la Medición, México 2000
- [4] MPMS, Cap.2.2B ; Optical Reference Line Method ; 2002

## AUTOMATIZATION OF THE VOLUME MEASURING SYSTEM OF INMETRO

Tortelote, A.S.<sup>1</sup>, Baldner, F. O.<sup>2</sup>, Santo Filho, D. M.<sup>3</sup>, Lima, L.S.<sup>4</sup>, da Silva, L. F. B.<sup>5</sup>,  
Araujo, S. P.<sup>6</sup>, Cabral Junior, M. L.<sup>7</sup>

Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia - Inmetro  
Av. Nossa Senhora das Graças, 50 – Xerém – Duque de Caxias – Rio de Janeiro – Brasil  
Tel: +55 21-2679-9014

<sup>1</sup> [atsantos@inmetro.gov.br](mailto:atsantos@inmetro.gov.br), <sup>2</sup> [fobaldner@inmetro.gov.br](mailto:fobaldner@inmetro.gov.br), <sup>3</sup> [dsfilho@inmetro.gov.br](mailto:dsfilho@inmetro.gov.br), <sup>4</sup> [lslima@inmetro.gov.br](mailto:lslima@inmetro.gov.br),  
<sup>5</sup> [lfbarbosa@inmetro.gov.br](mailto:lfbarbosa@inmetro.gov.br), <sup>6</sup> [suellenpaulaaraujo@gmail.com](mailto:suellenpaulaaraujo@gmail.com), <sup>7</sup> [mauricio.limp@yahoo.com.br](mailto:mauricio.limp@yahoo.com.br)

**Abstract:** This article has the purpose of comparing the results of a calibration using the gravimetric method, in relation to its measurements and its execution time, using two data acquisition systems, being one automated and the other the conventional way. The conventional way collects data and fills the spreadsheets manually, while the automated system acquires data from the measurements using a computer software, which will, afterwards, perform the needed calculations, saving the data responsible of the generation of a calibration certificate.

### 1. INTRODUCTION

The Fluids Laboratory (Lafu) of the Mechanical Metrology Division (Dimec) of Brazil's National Institute of Metrology, Quality and Technology (Inmetro) is the one responsible for the national standardization of the measurements of volume, viscosity, density and surface tension. Its competency is proven through international intercomparisons [1] and its services are registered in appendix C of BIPM [2].

Automation is a tool of great importance in the execution of calibrations in Lafu due to its great demand, since, by using it, the service time for each calibration is reduced and the results acquired with this system guarantee reliability in the measurements [3].

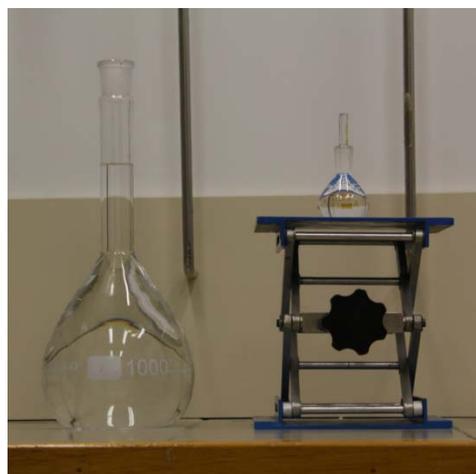
Due to the increasing demand in calibrations, it has become necessary to develop a new method that would reduce service time while at the same time it would guarantee the quality of the results. With this in mind a new data acquisition system has been developed specifically for the standards used in volume calibration. The two methods (the conventional one and the automated one) were then compared.

The conventional method consists of collecting data and filling of the spreadsheet manually, whereas the automated method acquires all the data generated in the measurement, afterwards doing the necessary

calculations and saving them in the spreadsheet responsible for the generation of the calibration certificate.

### 2. VOLUMETRIC CALIBRATION METHOD

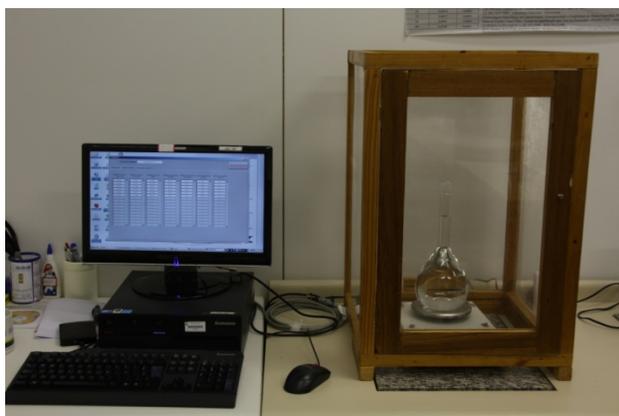
Two calibrations were compared. The first one was a volumetric flask with capacity of 1000 mL and the second was a pycnometer with capacity of 25 mL. The glassware used is shown in figure 1.



**Fig. 1.** Glassware to be calibrated: volumetric flask (left) and pycnometer (right).

Each calibration was done with a different balance. The balance used in the calibration of the pycnometer has a resolution of 0.000 01 g, with a maximum capacity of 210 g. The balance used in

the calibration of the volumetric flask has a resolution of 0.001 g and a maximum capacity of 5100 g. Both balances are connected to the computer. Some of the instruments used (glass thermometer, for example) are analog and thus cannot be connected to a computer. The full system used is shown in figure 2.



**Fig. 2.** Automated system (devices connected to the computer)

Both calibrations were done using the gravimetric method.

Calibration, either by the conventional method or by the automated method, was separated in the following steps:

- 1) Filling of the necessary information in order to start measurements;
- 2) Measurements of the mass of the fluid and the glassware, temperature of the fluid and environment conditions;
- 3) Calculation of uncertainty, correction and coverage factor;
- 4) Filling of the spreadsheet [3].

**2.1 Conventional Calibration Method (Manual Data Acquisition)**

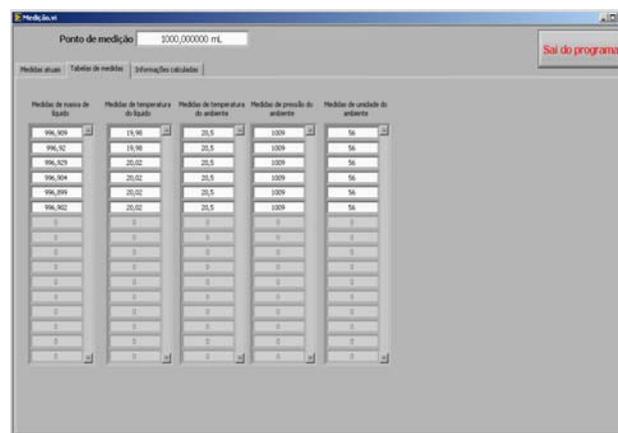
The calibration by the conventional method is entirely done manually, with the measurements being collected by the technicians and written in the measurement record. After this collection of data, the necessary calculations are done using interpolation of the values that will define the corrections and uncertainty of measurement to be

applied to the conditions in which the calibrations were done. The values of these uncertainty and correction are then transferred to the measurement record and then to the spreadsheet responsible for the calculation of the volume of liquid and its uncertainty. With this, the spreadsheet generates the calibration certificate. All this process is done manually.

**2.2 Automated Calibration Method (Electronic Data Acquisition)**

Calibration using the automated method is done almost entirely electronically, with the majority of data being acquired and stored by the software (shown in figures 3 and 4). Another difference between this method and the previous method is that after the results have been stored by the software and the measurement has ended, the same software will proceed with calculation the measurement uncertainty and corrections for the measurements of the calibration, transferring this values, afterwards, to the spreadsheet where the calculation of the final quantity volume will then proceed and the calibration certificate will be generated.

With this method, measurement time is greatly reduced, since the software will make all the aforementioned calculations which were previously executed by the technicians [3].



**Fig. 3.** Data Acquisition

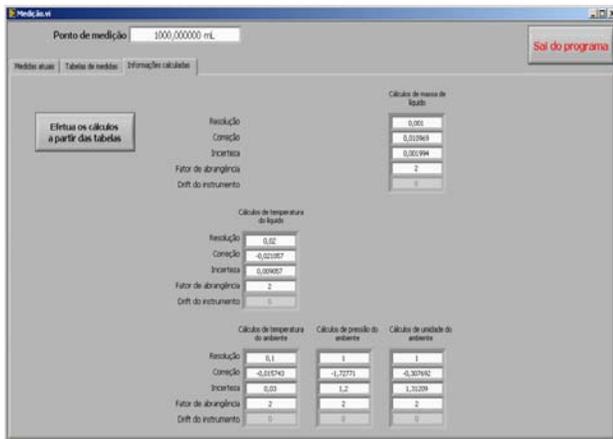


Fig. 4. Calculation of the corrections and measurement uncertainties

### 2.3 Data generated in calibrations

The data collected in the calibrations were all used in the spreadsheet, each presenting its values in accordance with the method used.

In both methods, the material and instruments preparation for calibration is manually done, following these steps:

- 1) Glassware cleaning;
- 2) Preparation of the fluid used in calibration;
- 3) Adjustment of the devices and instruments used in the calibration;
- 4) Measurements of the mass of the glassware and of the fluid;
- 5) Adjusting the meniscus;
- 6) Instrument weighing.

The results of the measurements for the calibration of the pycnometer and the volumetric flask are shown, respectively, in figures 5 and 6. These graphs compare the results for each quantity, showing the percentage differences between both methods. Even though a difference can be observed in the results between both methods, they do not compromise the final results of the calibration, being covered by the estimate of the uncertainty of measurement in both calibrations.

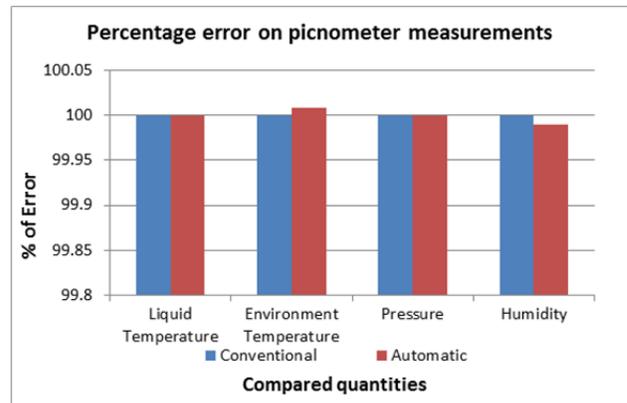


Fig. 5. Percentage error on pycnometer results

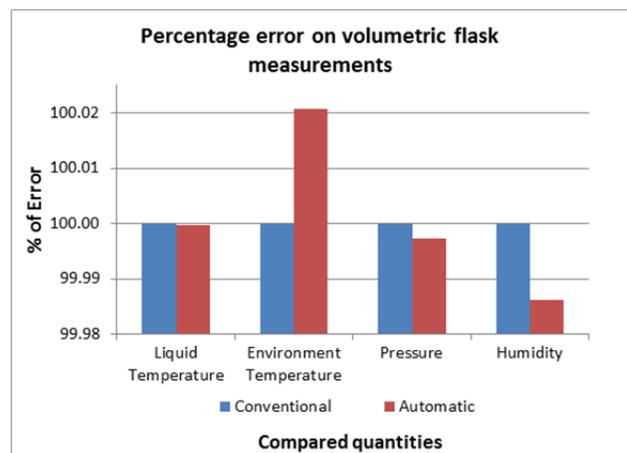


Fig. 6. Percentage error in volumetric flask measurements

### 3. RESULTS

The following tables present the percentage error between the results found in both methods of calibration for the volume and its related quantities with their respective uncertainty of measurement. These error values shown are the differences when comparing the numeric results from both methods. Table 1 compares the results from the pycnometer calibration while table 2 compares the results from the volumetric flask calibration.

For comparing the results it has been used equation 1, to calculate the relative percentage error.

$$EP(\%) = \frac{ABS(V_{conv.} - V_{aut.})}{V_{conv.}} \times 100 \quad (1)$$

Where:

$EP(\%)$  is the relative percentage error;

$V_{conv.}$  is the volume measured in the conventional method;

$V_{aut}$  is the volume measured in the automated method.

**TABLE 1: Percentage errors of measurements and volume of pycnometer**

	Value (%)	Uncertainty (%)
Volume	0,000 030	0,0024
Liquid Temp.	0,000 52	0,094
Environment Temp.	0,0088	0,0
Pressure	0,000 30	0,0
Humidity	0,010	0,24

**TABLE 2: Percentage errors of measurements and volume of volumetric flask**

	Value (%)	Uncertainty (%)
Volume	0,000 0091	0,000 77
Liquid Temp.	0,000 29	0,067
Environment Temp.	0,021	0,0
Pressure	0,0028	0,0
Humidity	0,014	1,05

Tables 3 and 4 show the contribution, in percentage, of the uncertainty of measurement and the average of the measurement in all the results for both methods for the pycnometer and the volumetric flask, respectively.

**TABLE 3: Percentage contribution of the uncertainty of measurement on the pycnometer**

	Conventional (%)	Automated (%)
Volume	0,0033	0,0033
Liquid Temp.	0,1064	0,1063
Environment Temp.	0,9079	0,9078
Pressure	0,3192	0,3192
Humidity	0,0627	0,0628

**TABLE 4: Percentage contribution of the uncertainty of measurement on the volumetric flask**

	Conventional (%)	Automated (%)
Volume	0,0038	0,0038
Liquid Temp.	0,1485	0,1486
Environment Temp.	0,4208	0,4207
Pressure	0,1751	0,1751
Humidity	0,0338	0,0341

### 3.1. Comparison of the results from the pycnometer

Figure 7 shows the results found using both methods. Having as a base the conventional method it can be observed that the percentage error results of the volume was smaller in the automated method. However, as shown previously in table 1, this value is in the range covered by the uncertainty of measurement.

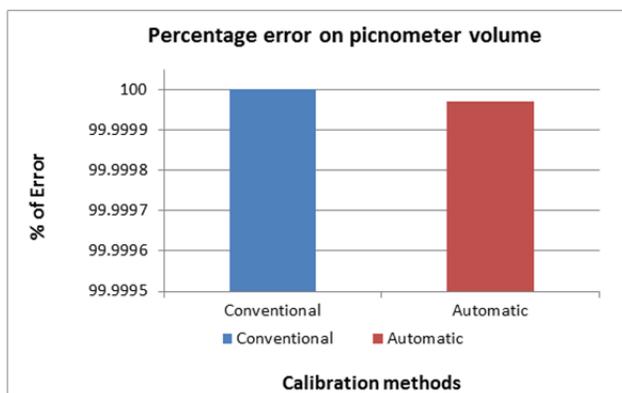


Fig. 7. Comparison of the volume found in both methods.

### 3.2. Comparison of the results from the volumetric flask

Figure 8 shows the results found using both methods. Having as a base the conventional method it can be observed that the percentage error results of the volume was higher in the automated method. However, as shown previously in table 2, this value is in the range covered by the uncertainty of measurement.

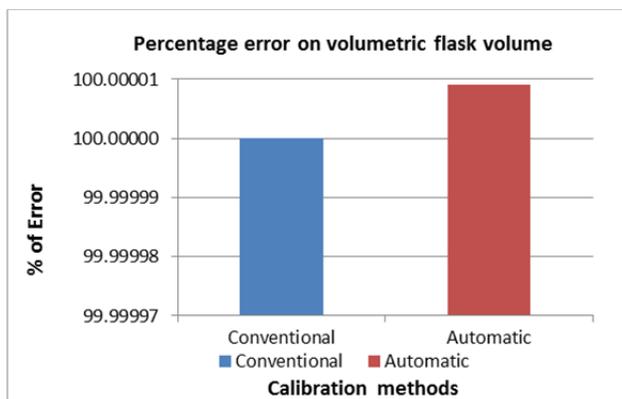


Fig. 8. Comparison of the volume found in both methods.

### 3.3. Equation used in the measurement

To calculate the volume of the glassware, we have used equation 2 below.

$$V_L(T_r) = \frac{M_L}{\rho_L - \rho_a} \cdot \left(1 - \frac{\rho_{ab}}{\rho_b}\right) \cdot (1 - \alpha_c \cdot (T_L - T_r)) \quad (2)$$

Where:

$V_L(T_R)$  is the calculated volume of the transferred liquid in the reference temperature (mL);

$M_L$  is the apparent mass of the liquid (g);

$\rho_L$  is the density of the liquid in the temperature  $T_L$  ( $g/cm^3$ );

$\rho_a$  is the density of the liquid during calibration ( $g/cm^3$ );

$\rho_{ab}$  is the density of the air during the balance calibration ( $g/cm^3$ );

$\rho_b$  is the density of the weight used in the calibration of the balance ( $g/cm^3$ );

$\alpha_c$  is the coefficient of volumetric dilation of the material of the glassware ( $^{\circ}C^{-1}$ );

$T_L$  is the temperature of the liquid inside the glassware ( $^{\circ}C$ );

$T_R$  is the reference temperature ( $^{\circ}C$ ).

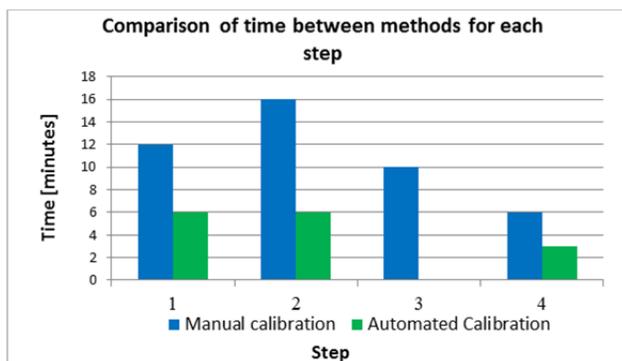
## 4. DISCUSSION

With this paper, it must be proven that the duration of the calibration has lowered when using the automated method. Figures 9 and 10 show this difference in relation to the calibration time.

The automated method shows great advantages to the duration of the calibration, since some steps are now completely done by the software, in a way that it seems instant. One of these steps is the filling of the certificate of calibration, which does not need to be manually executed since all the data are now stored on its own database, with all the calculations of the uncertainty of measurement, corrections for each calibration.

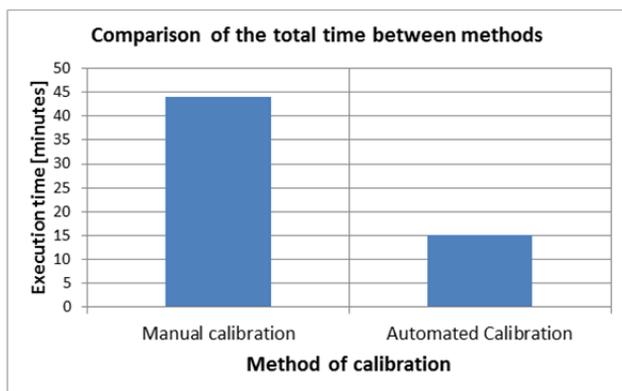
The software is updated when the standards are calibrated, altering the values of the corrections and uncertainties of measurements for new calibrations. The previous calibrations can also be re-calculated, if needed.

Regarding the steps mentioned in section 2, it can be observed in figure 9 that the execution time for each of them has lowered substantially, especially on the 3rd task, where in the automated method, it is not needed at all.



**Fig. 9.** Comparison of time for each step

Likewise, figure 10 shows the total time of a calibration, with all the steps.



**Fig. 10.** Comparison of the calibration time between each method [3].

## 5. CONCLUSION

As can be seen in figures 5 to 8, the results found in both methods do not present great dispersion in their results. With the results displayed in tables 1 and 2, it can be seen that the difference in result is minimal, and likely a rounding difference.

While there is a small difference in the values found for the environment temperature, humidity and atmospheric pressure, these values fall in the range of the uncertainty of measurement for the calibrations that were made.

Even though tables 3 and 4 and figures 7 and 8 indicated that there is a difference in the results of both methods, this difference is negligible since the displayed values, in both cases is of  $(24,94891 \pm 0,00082)$  mL for the pycnometer and of  $(999,754 \pm 0,038)$  mL for the volumetric flask. The differences have only been observed in decimal digits beyond the significant digits of the quantities values'.

Apart from the lowering in the duration of the calibration, the automated method has also proven that it does not have any significant change in value for the quantity (calculated by the spreadsheet), the uncertainty of measurement nor the corrections.

## ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to acknowledge FAPERJ for the support.

The authors would also like to thank the other technicians of Laflu for their friendship and support through the years.

## REFERENCES

- [1] [http://kcdb.bipm.org/appendixC/M/BR/M\\_BR.pdf](http://kcdb.bipm.org/appendixC/M/BR/M_BR.pdf), acesso em 15 de maio de 2012
- [2] CIPM Key Comparison for Volume Intercomparison at 20 L and 100 mL
- [3] BALDNER, F.O., "Automatização Das Calibrações De Volume Objetivando Atender Ao Aumento Da Demanda De Calibrações No Laboratório De Fluidos Do Inmetro

# RESULTADOS DE LA COMPARACIÓN SIM.M.FF-S5 EN MEDICIÓN DE VOLUMEN DE LÍQUIDOS A 50 mL

Arias R<sup>1</sup>, Morales A<sup>2</sup>, Kornblit F<sup>3</sup>, Malta D<sup>4</sup>, Ramírez R<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Centro Nacional de Metrología  
km 4.5 Carr. a los Cués; El Marqués, Qro.  
442-2110571, [rarias@cenam.mx](mailto:rarias@cenam.mx)

**Resumen:** Se informa en este documento sobre los resultados obtenidos en la comparación SIM.M.FF-S6 para Volumen de Líquidos a 50 mL, en la que participaron los institutos nacionales de metrología (INM) de Argentina, Brasil, México, Paraguay y Perú. Los patrones de transferencia usados fueron dos picnómetros tipo Gay-Lussac, sin termómetro. Los resultados muestran un acuerdo en el orden de  $\pm 30 \times 10^{-6}$  entre cuatro de los 5 participantes; siendo este nivel de consistencia similar al logrado en las comparaciones del mismo tipo realizadas por el CIPM.

## 1. INTRODUCCIÓN

Durante el verano de 2009 los responsables de los laboratorios de volumen de líquidos de los INM de Argentina, Brasil, México, Paraguay y Perú acordaron la realización de una comparación en medición de volumen de líquidos a 50 mL. El patrón de transferencia seleccionado consistió en un juego de dos picnómetros tipo Gay-Lussac, sin termómetro.

El objetivo principal de la comparación consiste en aportar información para soportar técnicamente los Capacidades de Medición y Calibración (del acrónimo en inglés CMCs) que cada instituto pretende incluir en la base de datos del BIPM; en particular para los servicios de calibración de instrumentos de medición de volumen, en las modalidades de contener o entregar.

CENAM actuó como laboratorio piloto de esta comparación, teniendo la responsabilidad recibir y procesar los resultados de medición de todos los participantes, y de elaborar los informes de resultados, de acuerdo con el protocolo técnico pre-establecido y aceptado por los participantes.

CENAM (México), INDECOPI (Perú) e INTI (Argentina) habían ya participado en la comparación SIM.M.FF-K4, en medición de Volumen de Líquidos a 20 L y 100 mL; los resultados de esta

comparación se encuentran publicados en la Base de Batos del BIPM (BIPM KCDB) [1].

## 2. PATRÓN DE TRANSFERENCIA

El patrón seleccionado para esta comparación fue el picnómetro tipo Gay-Lussac (fig. 1) principalmente por exhibir varias cualidades importantes: a) excelente repetibilidad, b) resolución pequeña en la definición del menisco y c) robusto en comparación con otros dispositivos de medición de volumen de líquidos. Su calibración se refiere a la determinación del volumen de líquido que es capaz de contener, a una temperatura de referencia (normalmente 20 °C).



**Fig. 1** Patrón de transferencia tipo picnómetro Gay-Lussac para determinación de densidad de líquidos.

<sup>2</sup> Instituto Nacional de Defensa de la Competencia y de la Protección de la Propiedad Intelectual, INDECOPI; Perú.

<sup>3</sup> Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial, INMETRO; Brasil.

<sup>4</sup> Instituto Nacional de Tecnología Industrial, INTI; Argentina.

<sup>5</sup> Instituto Nacional de Tecnología, Normalización y Metrología, INTN; Paraguay.

### 3. PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

La determinación del volumen de agua que contiene el picnómetro Gay-Lussac fue determinado por cada laboratorio por métodos gravimétricos, y usando procedimientos diversos para la producción y determinación de la masa de agua contenida en el picnómetro. En la tabla 1 se indican los procedimientos empleados por cada participante.

INM	pesado	agua	Aire en H <sub>2</sub> O	Modelo densidad
CENAM	DR	IE + O	no	Tanaka
INTN	DR	1D	no	Tanaka
INDECOPI	DR	1D	no	Tanaka
INTI	DS	D+Dm	si	Tanaka
INMETRO	DR	2D	no	Tanaka

**Tabla 1** Métodos de pesado y producción de agua para la calibración de los picnómetros

En la tabla 1, DR se refiere al método de pesado por lectura directa, DS significa doble sustitución; mientras que IE+O significa intercambio de iones y ósmosis, 1D destilación simple, 2D doble destilación, y D+Dm se refiere a destilación y desmineralización.

Todos los laboratorios participantes hicieron uso de la ecuación de Tanaka y colaboradores [2] para determinar el valor de la densidad del agua en función de su temperatura y la presión barométrica; siendo la ecuación la siguiente:

$$\rho_a = a_5 \left[ 1 - \frac{(t + a_1)^2 (t + a_2)}{a_3 (t + a_4)} \right], \quad (1)$$

donde,

$$\begin{aligned} a_1/^{\circ}\text{C} &= -3.983\ 035 \pm 0.000\ 67 \\ a_2/^{\circ}\text{C} &= 301.797 \\ a_3/^{\circ}\text{C}^2 &= 522\ 528.9 \\ a_4/^{\circ}\text{C} &= 69.348\ 81 \\ a_5/(\text{kg}/\text{m}^3) &= 999.974\ 950 \pm 0.000\ 84 \end{aligned}$$

las constantes anteriores corresponden a la típica agua media oceánica (del inglés, standard mean ocean water, SMOW); se incorporan además correcciones debido al contenido isotópico del agua, a la cantidad de aire disuelto y a la compresibilidad isotérmica del agua.

### 4 RESULTADOS

La tabla 2 muestra los resultados informados por los laboratorios participantes,

INM	TS 65		TS 19	
	x <sub>i</sub> /mL	u(x <sub>i</sub> )/mL	x <sub>i</sub> /mL	u(x <sub>i</sub> )/mL
1	49.998 5	0.000 85	51.697 7	0.000 85
2	50.001 6	0.001 10	51.698 3	0.001 10
3	50.000 6	0.001 4	51.704 3	0.001 10
4	49.998 4	0.000 79	51.697 5	0.000 81
5	49.998 5	0.001 4	51.695 0	0.001 60
x <sub>ref</sub>	49.999 2	0.001 4	51.697 8	0.001 2

**Tabla 2** Resultados de medición de los picnómetros de 50 mL.

<sup>1</sup>CENAM, <sup>2</sup>INDECOPI, <sup>3</sup>INTN, <sup>4</sup>INMETRO, <sup>5</sup>INTI

El conjunto de datos de los 5 participantes no superó la prueba de consistencia chi-cuadrada debido a que uno de los resultados del INTN resultó inconsistente. Por esta razón, se escogió la mediana como parámetro de tendencia central para estimar el valor de referencia y su incertidumbre; para cumplir con este objetivo, se usó el método de Simulación por Monte Carlo, ejecutando 50 000 réplicas.

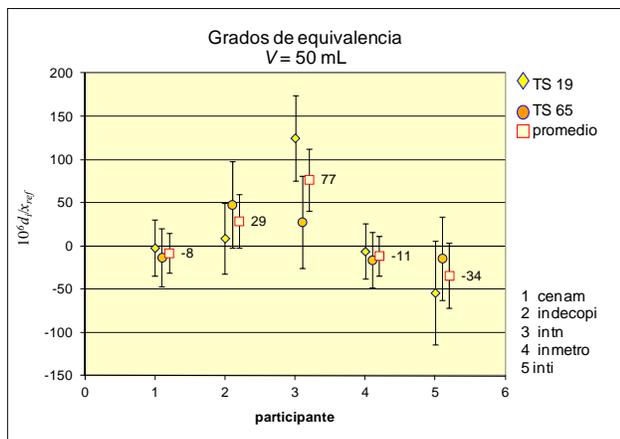
Los grados de equivalencia  $d_i$ , fueron estimados a partir de la expresión,

$$d_i = x_i - x_{ref} \quad (2)$$

donde  $x_{ref}$  es el valor de referencia que se informa en la tabla 2.

La incertidumbre del valor de referencia  $U(x_{ref})$  se obtiene a partir de la representación de la distribución de probabilidades de la variable aleatoria  $x_{ref}$ , calculada como la mediana de los 50 000 valores obtenidos en la simulación por Monte Carlo. El límite inferior del intervalo de cobertura  $x_{ref,inf}$  se obtiene a partir del vector ordenado de valores  $x_{ref}$ ; específicamente, se asigna este límite al valor correspondiente a la posición  $[0.025 \times M]$ , siendo  $M$  el total de réplicas realizadas. De manera similar, el límite superior del intervalo de cobertura es aquél ubicado en la posición  $[(1-0.025) \times M]$  del vector ordenado  $x_{ref}$ .

La fig. 2 muestra el gráfico de los grados de equivalencia singulares y globales obtenidos por todos los laboratorios participantes.



**Fig. 2** Grados de equivalencia singulares (picnómetros 19 & 65) y globales (promedio) respecto del valor de referencia obtenido en la comparación.

En la figura 2, los valores indicados en cuadro color rojo corresponden al promedio aritmético de los grados de equivalencia obtenidos para cada uno de los dos picnómetros; su valor e incertidumbre fueron obtenidos usando el método de simulación por Monte Carlo, siendo 50 000 el número de réplicas.

INM	$D_i \cdot 10^6 / x_{ref}$	$U(D_i) \cdot 10^6 / x_{ref}$	$E_i$
CENAM	- 8	23	0.35
INDECOPI	29	31	0.94
INTN	77	36	2.14
INMETRO	- 11	23	0.48
INTI	- 34	38	0.90

**Tabla 3** Grados de equivalencia globales.

En la tabla 3 el término  $E_i$  representa el parámetro para calificar el desempeño del laboratorio respecto del valor de referencia;  $E_i = |D_i/U(D_i)|$ , debiendo ser este parámetro  $\leq 1$ . Solamente el INTN resultó con valores de  $E_i$  mayores que la unidad, situación que motivará a este laboratorio a indagar sobre las causas de esta diferencia y a evaluar nuevamente las contribuciones a la incertidumbre en las determinaciones de volumen de líquidos a 50 mL.

INM	1	2	3	4	5
	$D_{ij}$				
	$U(D_{ij})$				
CENAM <sup>1</sup>		-37	-85	3	26
		38	42	32	47
INDECOPI <sup>2</sup>			-48	40	63
			46	38	51
INTN <sup>3</sup>				88	111
				41	54
INMETRO <sup>4</sup>					23
					47
INTI <sup>5</sup>					

**Tabla 4** Grados de equivalencia globales,  $D_{ij} = 10^6(x_i - x_j)/(x_i + x_j)/2$  entre los participantes. En color azul se indica el valor de incertidumbre expandida,  $U(D_{ij})$

Los grados de equivalencia  $D_{ij}$ , correspondientes a las diferencias entre dos institutos ( $D_{ij} = x_i - x_j$ ), que se muestran en la tabla 4 corresponden al promedio de los dos picnómetros. La incertidumbre  $U(D_{ij})$  fue estimada a partir de la distribución de probabilidad obtenida de la aplicación del método Monte Carlo, usando un total de 50 000 réplicas.

### 5. DISCUSIÓN

De acuerdo con los resultados, la mayoría de los Institutos Nacionales de Metrología produjeron resultados con niveles de equivalencia apropiados; 4 de 5 laboratorios exhiben un “traslape significativo” en los intervalos de cobertura referentes a la determinación del volumen de agua que contienen los 2 picnómetros de 50 mL usados en esta comparación.

El picnómetro con número de identificación 65 evidenció un desperfecto durante el curso de las mediciones. Una sección del borde de rebosamiento, y de definición del menisco, sufrió una ligera pérdida de material por erosión. La mayoría de los participantes decidieron mantener el picnómetro en la ronda de mediciones y informar sobre los resultados; sin embargo, INDECOPI sostiene que sus grados de equivalencia globales  $D_{INDECOPI}$ , con valor de  $29 \times 10^{-6}$ , pudieron verse afectados por este hecho. Los grados de equivalencia obtenidos por INDECOPI en relación al picnómetro íntegro fueron de  $10 \times 10^{-6}$ , siendo este valor consistente con el nivel de desempeño de este laboratorio durante la comparación clave regional SIM.M.FF-K4 realizada durante 2009 [1].

El valor de referencia se calculó usando la mediana de todos los valores como parámetro de tendencia central, en razón de que uno de los resultados de

INTN resultó inconsistente; sin poder determinar la causa de dicha diferencia. Vale la pena mencionar que para el propósito de estimar el valor de referencia (y su incertidumbre) no existen diferencias significativas entre el método de Montecarlo y el método del promedio ponderado de los participantes consistentes (método conocido como LCS).

## 6. CONCLUSIONES

- ▶ El desarrollo de la comparación permitió calcular los grados de equivalencia globales de cada instituto, usando los resultados de calibración de los dos picnómetros.
- ▶ Las estimaciones de los mensurandos según los informes de cada laboratorio muestran un excelente “traslape” entre 4 de los 5 participantes ( $-34 \cdot 10^{-6} < D_i < 29 \cdot 10^{-6}$ ).
- ▶ Los grados de equivalencia informados en este documento pueden ser empleados como evidencia técnica para soportar CMCs (Capacidades de Medición y Calibración).

## 7. REFERENCIAS

- [1] BIPM-KCDB, [http://www.bipm.org/exalead\\_kcdb/exa\\_kcdb.js?p=p=AppB&q=sim.m.ff-k4](http://www.bipm.org/exalead_kcdb/exa_kcdb.js?p=p=AppB&q=sim.m.ff-k4)
- [2] 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.
- [3] Bettin, H., and Spieweck, F., “Die Dichte des Wassers als Funktion der Temperatur nach Einfuehrung der Internationalen Temperaturskala von 1990“, *PTB-Mitteilungen*, **100**, 1990, 195-196.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] Patterson, J. B. and Morris, E. C., “Measurement of Absolute Water Density, 1°C to 40°C”, *Metrologia*, **31**, 1994, 277-288.
- [6] Bigg, P.H., *Brit J. Appl. Physics*, 18, 521-525, 1967.
- [7] Watanabe, H., “Thermal Dilation of Water Between 0°C and 44°C”, *Metrologia*, **28**, 1991, 33-43.
- [8] Picard, A., Davis R. S., Gläser, M., Fujii, K., “Revised formula for the density of moist air CIPM-2007”, *Metrologia* 45 (2008) 149–155.
- [9] International temperature scale of 1990. BIPM, 1990. Part 2. “Techniques and thermometers traceable to the international temperature scale of 1990”; Section 16. Industrial platinum resistance thermometers.
- [10] Miller R, “Flow Measurement Handbook”, McGraw Hill 1996, 3<sup>rd</sup> edition.
- [11] Cox M., “The evaluation of key comparison data”, *Metrologia*, 2002, 39, 589-595
- [12] JCGM 100:2008, “Evaluation of measurement data, Guide to the expression of uncertainty in measurement”.
- [13] Arias, et. al., “Final Report on CIPM Key Comparison for Volume of Liquids at 20 L and 100 mL”; BIPM-KCDB.
- [14] Arias, et al., “Technical Protocol for Volume Intercomparison at 50 mL at SIM”.

# EFFECTOS EN LAS MEDICIONES AL PROGRAMAR LOS INDICADORES DIGITALES, PARA MEDIR DIRECTAMENTE EN UNIDADES DE FUERZA (kN)

Aristides C. Dájer Espeleta  
Instituto Nacional de Metrología – INM Colombia  
Av. Kra.50 N. 26-55 Int. 2 CAN - Bogotá D. C.  
Teléfono: (+57)(1)(5 88 02 26) - (5 87 00 00 Ext. 1446)  
[adajer@correo.sic.gov.co](mailto:adajer@correo.sic.gov.co) – [acdajere@hotmail.com](mailto:acdajere@hotmail.com)

**Resumen:** En las mediciones de Fuerza utilizando Patrones de Trabajo electrónicos, (transductores y celdas de carga con indicador digital), existe la tendencia por comodidad, de programar los indicadores digitales para realizar las mediciones directamente en unidades de fuerza (kN).

El presente trabajo tiene por objeto cuantificar los efectos que ello origina, debido al error que se genera y se introduce en las mediciones, mediante la comparación de resultados utilizando las ecuaciones de interpolación de tercer grado, de primer grado y programando el indicador digital para medir en kN, con transductores de 1kN, 100 kN y 1000 kN, en compresión.

## 1. INTRODUCCION

Las personas encargadas de las labores de calibración de máquinas de ensayo de materiales y en general, quienes realizan mediciones de fuerza a nivel de metrología industrial, realizan la programación de los indicadores digitales para medir en unidades de fuerza, pero no han cuantificado y determinado los posibles errores que ello conlleva y por lo tanto dichas mediciones no son del todo confiables, por introducir errores de exactitud principalmente, lo cual es un riesgo en las decisiones que se tomen basados en estas mediciones.

Teniendo en cuenta los resultados que se obtengan en el presente trabajo, pueden tomarse precauciones al respecto y definir la mejor forma de realizar las mediciones en la industria, mejorando con ello el nivel de confiabilidad de las mediciones en fuerza, pero que dada la similitud con que se efectúan mediciones en otras magnitudes como presión y par torsional, puede también ser una buena oportunidad para contribuir al análisis de la situación en otras áreas metrológicas.

## 2. CUERPO PRINCIPAL DEL TRABAJO

Se conoce que la programación de los indicadores, en su mayoría se efectúa introduciendo el valor de la señal de cero del transductor de fuerza o celda de carga y el valor indicado a capacidad máxima, (generalmente en mV / V) que se encuentran en el certificado de calibración del instrumento, o se recurre al valor teórico dado por el fabricante.

Con este procedimiento el indicador emite los valores intermedios entre los dos puntos de referencia, señal cero y valor máximo, como si el comportamiento fuera lineal, pero que en realidad no lo es, generando con ello errores en las mediciones.

Para la realización de las mediciones en este trabajo, se utilizaron las máquinas patrones de carga directa para 1 kN y 100 kN y la máquina hidráulica patrón de referencia de 1000 kN, marca ERICHSEN, para la aplicación de la carga y transductores de estas mismas capacidades, un indicador digital y un simulador de celdas para calibración en mV / V de los dos canales

utilizados en el indicador, canal 0 para mediciones en mV / V y el canal 1 para mediciones en kN, el canal 1 también fue calibrado en kN encontrando errores despreciables. Todos estos equipos de la marca HBM y cuyas características se relacionan en el cuadro de equipos utilizados en las mediciones (ver 2.1.).

Es de aclarar que el presente trabajo se limita a indicadores de tipo lineal, con pocos dígitos de resolución, en nuestro caso son 200000, pero que para el caso de la industria trabajan con 50000 dígitos o menos. Hay otros indicadores que se programan con varios puntos de referencia, cinco

(5) o más, o que se programan con los coeficientes de interpolación, calculados con los datos de la calibración del respectivo transductor, en cuyos casos se disminuyen los errores de indicación, pero que también se deberían cuantificar.

Las condiciones ambientales promedio del laboratorio de Fuerza del INM, son: Temperatura: 21,0 °C ± 0,5 °C; Humedad relativa: 50% ± 5% y la presión atmosférica en Bogotá es de 75 kPa.

**2.1. Equipos utilizados en las mediciones**

EQUIPOS UTILIZADOS	Capacidad	Tipo	Serie	Clase según ISO 376	Señal de cero mV / V	Indicación capacidad máxima mV / V	Indicación corregida mV / V
Transductor	1 kN	Z3H2 R	H 03244	00	0,01447	2,03951	2,05398
Transductor	100 kN	C3H2	E 21125	0,5	-0,03144	2,00457	1,97313
Transductor	1000 kN	C18	00283N54	00	-0,00920	2,00098	1,99178
Indicador Dig.	2,5 mV / V	DK 38	963520027				
Simulador	2 mV / V	BN 100A	11128				

**3. RESULTADOS**

Inicialmente se darán los resultados obtenidos programando el indicador digital con la señal de cero y el valor máximo [1] obtenido del certificado de calibración, 3.1. Resultados A para los

transductores de 1 kN, 100 kN y 1000 kN y posteriormente se darán los resultados obtenidos realizando la corrección de la señal de cero, 3.2. Resultados B. para los mismos transductores.

**3.1. Resultados A**

Tabla 1. Transductor de 1 kN

Valores kN	Valores en kN Interpolación Ecuación de 3er grado	Valores en kN Interpolación Ecuación de 1er grado	Mediciones en kN Programando indicador DK38	Errores (%) Interpolación 3er grado	Errores (%) Interpolación 1er grado	Errores (%) Programando indicador DK38
0,100	0,10000	0,10004	0,101	0,001	-0,040	1,000
0,200	0,20000	0,20002	0,201	0,000	-0,010	0,500
0,300	0,30000	0,30000	0,302	-0,001	0,000	0,667
0,400	0,40000	0,39998	0,403	0,000	0,005	0,750
0,500	0,50000	0,49997	0,504	0,000	0,006	0,800
0,600	0,60000	0,59997	0,604	0,001	0,005	0,667
0,700	0,70000	0,69998	0,705	0,000	0,003	0,714
0,800	0,80000	0,80000	0,806	0,000	0,000	0,750
0,900	0,90000	0,90002	0,906	0,000	-0,002	0,667
1,000	1,00000	1,00004	1,007	0,000	-0,004	0,700

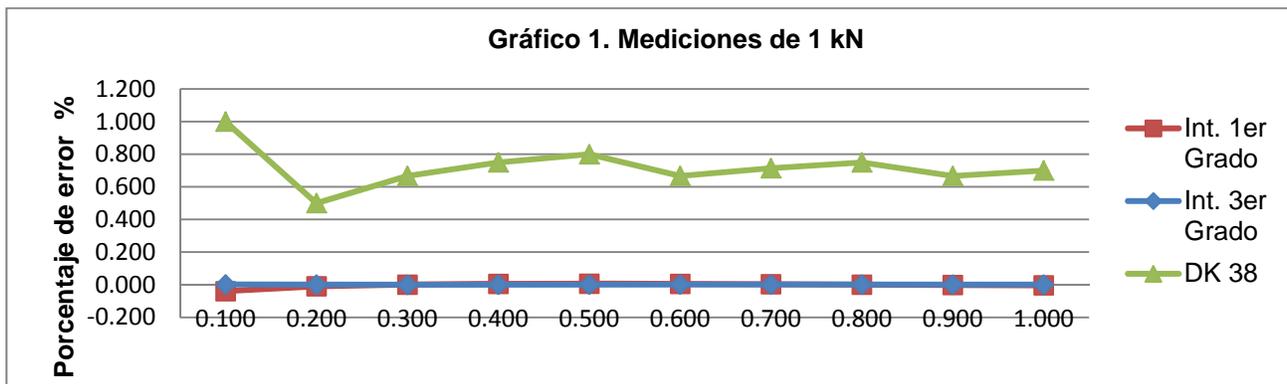


Tabla 2. Transductor de 100 kN

Valores en kN	Valores en kN Interpolación Ecuación de 3er grado	Valores en kN Interpolación Ecuación de 1er grado	Mediciones en kN Programando indicador DK38	Errores (%) Interpolación 3er grado	Errores (%) Interpolación 1er grado	Errores (%) Programando indicador DK38
10,000	9,99910	9,99296	9,847	0,009	0,070	-1,52
20,000	20,00118	19,99472	19,696	-0,006	0,026	-1,53
30,000	30,00087	29,99748	29,550	-0,003	0,008	-1,50
40,000	39,99924	40,00075	39,397	0,002	-0,002	-1,51
50,000	49,99987	50,00650	49,249	0,000	-0,013	-1,50
60,000	59,99886	60,00926	59,099	0,002	-0,015	-1,50
70,000	69,99976	70,01103	68,947	0,000	-0,016	-1,50
80,000	80,00117	80,00880	78,793	-0,001	-0,011	-1,51
90,000	90,00066	89,99859	88,631	-0,001	0,002	-1,52

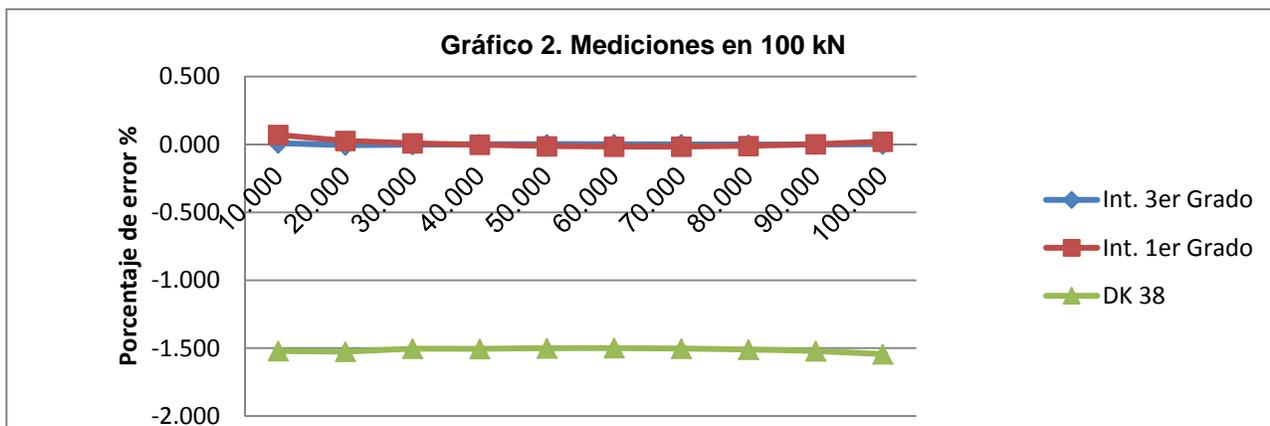
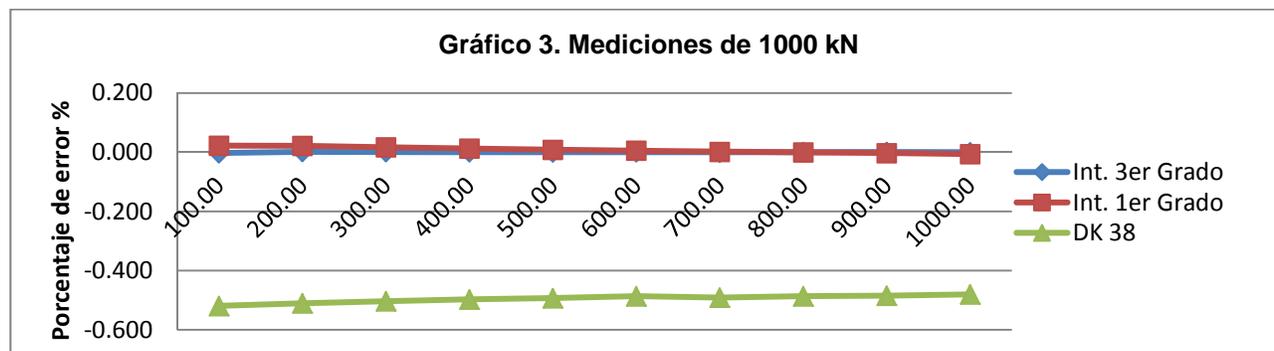


Tabla 3. Transductor de 1000 kN

Valores en kN	Valores en kN Interpolación Ecuación de 3er grado	Valores en kN Interpolación Ecuación de 1er grado	Mediciones en kN Programando indicador DK38	Errores (%) Interpolación 3er grado	Errores (%) Interpolación 1er grado	Errores (%) Programando indicador DK38
100,00	100,003	99,978	99,48	-0,003	0,022	-0,520
200,00	199,998	199,957	198,98	0,001	0,022	-0,511
300,00	299,998	299,950	298,49	0,001	0,017	-0,504
400,00	400,000	399,951	398,01	0,000	0,012	-0,498
500,00	500,002	499,959	497,54	0,000	0,008	-0,493
600,00	600,000	599,968	597,08	0,000	0,005	-0,487
700,00	700,005	699,990	696,57	-0,001	0,001	-0,491
800,00	799,998	800,005	796,10	0,000	-0,001	-0,487
900,00	899,994	900,026	895,63	0,001	-0,003	-0,485
1000,00	1000,003	1000,064	995,20	0,000	-0,006	-0,481



Como se puede apreciar, los errores que se presentan en estas condiciones de programación de los indicadores, son significativos y obedecen a una relación aproximada entre la señal de cero y la señal a capacidad máxima, para el caso dados en  $mV / V$ , así:

$$\text{Error} = \left( \frac{\text{señal cero}}{\text{señal a valor máximo}} \right) \cdot 100 \quad (1)$$

3.1.1 Ejemplos tomando los valores del cuadro de patrones utilizados (2.1.):

- para el transductor de 1 kN el error medio será:  $(0,01447 / 2,03951) \cdot 100 = + 0,71\%$
- para el transductor de 100 kN el error medio será:  $(-0,03144 / 2,00457) \cdot 100 = - 1,57\%$

- para el transductor de 1000 kN el error medio será:  $(-0,00920 / 2,00098) \cdot 100 = - 0,46\%$

Si la señal cero es positiva, el error es positivo y viceversa.

### 3.2. Resultados B

Veamos ahora los resultados encontrados cuando se realiza la corrección de la señal de cero, en los transductores de 1 kN, 100 kN y 1000 kN.

Tabla 4. Transductor de 1 kN

Valores en kN	Valores en kN Interpolación Ecuación de 3er grado	Valores en kN Interpolación Ecuación de 1er grado	Mediciones en kN Programando indicador DK38	Errores (%) Interpolación 3er grado	Errores (%) Interpolación 1er grado	Errores (%) Programando indicador DK38
0,100	0,10000	0,10004	0,09992	0,001	-0,040	-0,080
0,200	0,20000	0,20002	0,19997	0,000	-0,010	-0,017
0,300	0,30000	0,30000	0,29995	-0,001	0,000	-0,017
0,400	0,40000	0,39998	0,39993	0,000	0,005	-0,018
0,500	0,50000	0,49997	0,49993	0,000	0,006	-0,014
0,600	0,60000	0,59997	0,59993	0,001	0,005	-0,012
0,700	0,70000	0,69998	0,69994	0,000	0,003	-0,008
0,800	0,80000	0,80000	0,79997	0,000	0,000	-0,004
0,900	0,90000	0,90002	0,89999	0,000	-0,002	-0,001
1,000	1,00000	1,00004	1,00003	0,000	-0,004	0,003

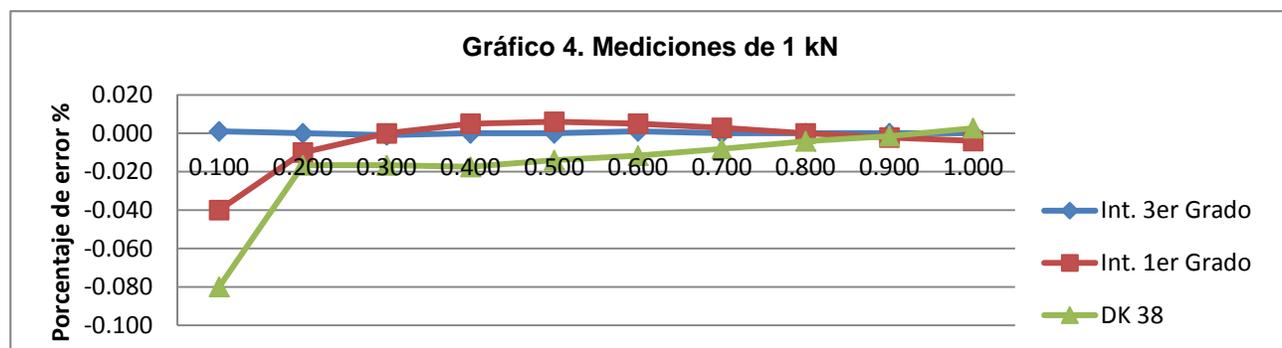


Tabla 5. Transductor de 100 kN

Valores en kN	Valores en kN Interpolación Ecuación de 3er grado	Valores en kN Interpolación Ecuación de 1er grado	Mediciones en kN Programando indicador DK38	Errores (%) Interpolación 3er grado	Errores (%) Interpolación 1er grado	Errores (%) Programando indicador DK38
10,000	9,99910	9,99296	10,000	0,009	0,070	0,009
20,000	20,00118	19,99472	20,003	-0,006	0,026	0,007
30,000	30,00087	29,99748	30,007	-0,003	0,008	0,019
40,000	39,99924	40,00075	40,011	0,002	-0,002	0,029
50,000	49,99987	50,00650	50,016	0,000	-0,013	0,033
60,000	59,99886	60,00926	60,020	0,002	-0,015	0,035
70,000	69,99976	70,01103	70,021	0,000	-0,016	0,030
80,000	80,00117	80,00880	80,020	-0,001	-0,011	0,024
90,000	90,00066	89,99859	90,011	-0,001	0,002	0,012
100,000	99,99928	99,97991	99,993	0,001	0,020	-0,006

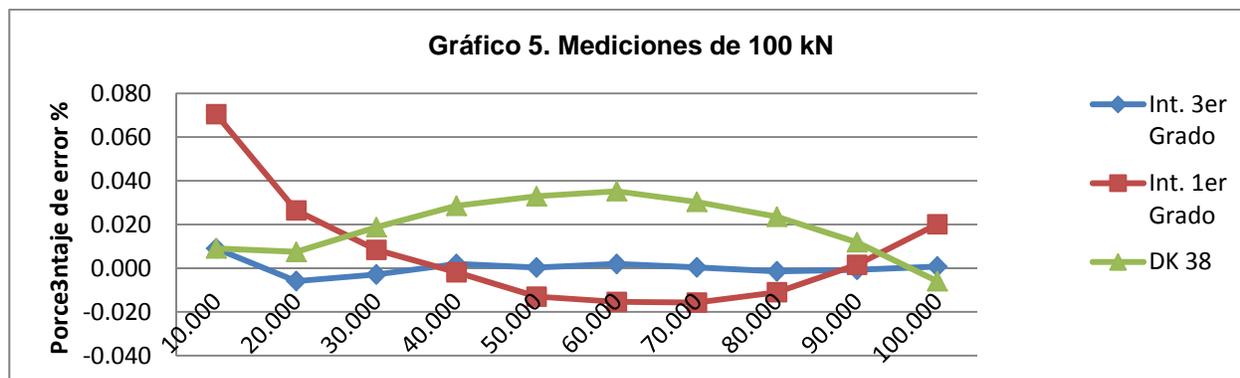


Tabla 6. Transductor de 1000 kN

Valores en kN	Valores en kN Interpolación Ecuación de 3er grado	Valores en kN Interpolación Ecuación de 1er grado	Mediciones en kN Programando indicador DK38	Errores (%) Interpolación 3er grado	Errores (%) Interpolación 1er grado	Errores (%) Programando indicador DK38
100,00	100,003	99,978	99,97	-0,003	0,022	-0,036
200,00	199,998	199,957	199,94	0,001	0,022	-0,031
300,00	299,998	299,950	299,91	0,001	0,017	-0,028
400,00	400,000	399,951	399,92	0,000	0,012	-0,021
500,00	500,002	499,959	499,90	0,000	0,008	-0,020
600,00	600,000	599,968	599,87	0,000	0,005	-0,022
700,00	700,005	699,990	699,90	-0,001	0,001	-0,015
800,00	799,998	800,005	799,89	0,000	-0,001	-0,013
900,00	899,994	900,026	899,89	0,001	-0,003	-0,011
1000,00	1000,003	1000,064	999,91	0,000	-0,006	-0,010

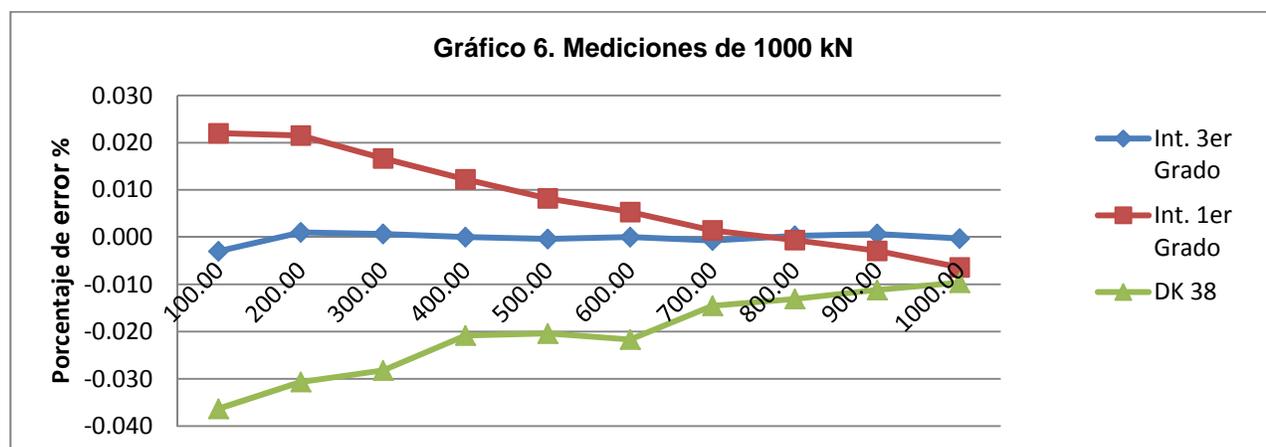


Tabla 7. Ecuaciones de los transductores utilizados

Transductor	Grado Ecuación	F^3	F^2	F	I
1 kN	1			2,039499E+00	-8,066667E-05
1 kN	3	2,331002E-05	7,342657E-04	2,038667E+00	8,733333E-05
100 kN	1			2,004846E-02	1,166667E-04
100 kN	3	-5,258353E-09	6,543706E-07	2,003190E-02	9,866667E-05
1000 kN	1			2,000866E-03	
1000 kN	3	-2,211616E-13	9,198274E-10	2,000288E-03	

**4. DISCUSION**

- Puede apreciarse que realizando la corrección por señal cero, los resultados de las mediciones mejoran considerablemente, pero aún se introducen errores que afectan negativamente la exactitud de las mismas.
- Se debe aclarar que no se utilizaron indicadores digitales de mejor resolución, como por ejemplo, MGC Plus o DMP 40, debido a que nuestra industria no dispone de estos instrumentos para sus labores cotidianas.

- Para mediciones industriales de fuerza se podría aceptar este nivel de exactitud, pero para las actividades de calibraciones de máquinas de ensayo de materiales, es recomendable no programar los indicadores digitales y si se persiste en ello, habría que realizar un análisis para cada caso, considerando la cadena de medición eléctrica específica y se obligaría a introducir la componente respectiva a la incertidumbre de medición del patrón de transferencia por aproximación lineal a la curva polinomial, considerada en la norma técnica ISO 7500-1, Anexo D. [2]

**5. CONCLUSIONES**

- La corrección por señal cero da el valor corregido con el cual se debe programar el indicador digital y se puede formular de la siguiente forma:

Corrección = Valor capacidad máxima + señal cero (2)

- Se podría esperar que al programar el indicador para realizar mediciones en unidades de fuerza, tuviera un comportamiento lineal que diera resultados similares a los que se obtienen utilizando la ecuación de primer grado, sin embargo, los resultados logrados en este trabajo distan de ellos.

$$u_{std} = \sqrt{u_{cal}^2 + A^2 + B^2 + C^2} \quad (3)$$

**REFERENCIAS**

[1] Hottinger Baldwin Messtechnik, BEDINUNGSANLEITUG, Digitalkompensator DK 38, DK 38 S6. Cap.3 Pag. 10

[2] International Standard ISO 7500-1, Metallic materials – Verification of static uniaxial testing machines- Part 1: Tension/compression testing machines- Verification and calibration of the force-measuring system – Annex D.

## AN EXAMINATION OF THE UNCERTAINTY IN PRESSURE OF INDUSTRIAL DEAD-WEIGHT TESTERS USED FOR PRESSURE CALIBRATIONS IN DIFFERENT ENVIRONMENTS

Michael Bair  
Fluke Calibration  
4734 East Beautiful Lane, Phoenix AZ, 85044  
1+(602) 773-4734, mike.bair@flukecal.com

**Abstract:** The industrial dead-weight tester (IDWT) is traditionally a dead weight pressure gauge that is designed, built and calibrated to be used without having to make corrections or calculate pressure. In practice, different levels of corrections are used from no corrections, i.e. depending on the pressure value engraved on the weights, to using the full pressure equation to calculate a reference pressure. Parallel to this IDWTs are used in different environments. Some IDWTs are portable enough to be used in an open environment, many are used on production floors and many are used in laboratories as references with a good environment. It is not always clear what the uncertainty specifications are in the variety of levels of corrections and environment. This paper carefully examines these levels of corrections made and applies them to an industrial environment and provides the tools to be able to perform a valid uncertainty analysis in pressure.

### 1. INTRODUCTION

The IDWT is a type of instrument that is described in a number of references including Dadson, Lewis and Peggs "The Pressure Balance, Theory and Practice"[1], NCSLI's RISP4 "Deadweight Pressure Gauges" [2], EA 10/03 "Calibration of Pressure Balances" (formerly EAL-G26) [3], and OIML's R 110 "Pressure Balances"[4]. These references suffice to describe the use and calibration of IDWTs as long as the pressure equation, as defined in each document, is used to calculate pressure.

For a long time IDWTs have been designed and used in such a way that the calculations recommended in the references given in the previous paragraph are not used or are only partially used. The pressure measurement industry has embraced this design and method of use for several reasons. One is that they can be used without electrical power or a computer and still experience very good pressure control and relatively low uncertainty in pressure. Another is ease of use. Normally the masses supplied with an IDWT are marked with nominal pressures and with nominal starting pressure marked on the carrier so that operators only need to add nominal pressure values to document the standards output.

In addition to the fact that the method suggested in the previous paragraph is used in place of the full calculations, IDWTs are often used in industrial environments. Large fluctuating ambient temperatures or large deviations from calibration temperature can have a significant effect on the

uncertainty in pressure as defined by the nominal mass loads.

Because of a need to support lower uncertainties on these types of pressure balances it was decided to perform a product uncertainty analysis that took into account three modes of use. One is the normal recommended method of calculating pressure using the pressure equation, the second is an interim calculation that accounts for temperature and gravity, and the last was for no corrections. These were called full correction (method 1), partial correction (method 2) and no correction (method 3) methods of use. This paper does not focus specifically on these instruments but on the method used to calculate uncertainty. The examples given are generic and are not intended to be a product specification. The intent is to help an operator of any IDWT to know what the uncertainty is based on the mode of use and environment with which it is used.

### 2. Methods of Use

#### 2.1 Full Correction (method 1)

Equation 1 below gives the full calculation for a Pressure Balance as described in the introduction of this paper. If pressure is being calculated for an IDWT using this equation then the uncertainty is more straightforward and is performed in the classical way such as what is described in numerous uncertainty publications for Pressure Balances. Because most IDWTs measure gauge or negative gauge pressure, there is no term for residual

pressure under a bell jar for absolute mode and is neglected in this paper.

Whether or not the method of use is using the full equation or no corrections the full equation is used to determine the uncertainty for all three modes. Section 3.0 will step through all the influences of uncertainty and discuss the influences on the different methods of use.

$$\frac{M * g_l * (1 - \rho_{(air)} / \rho_{(mass)}) + \pi D T}{A_{(23,0)} * [1 + (\alpha_p + \alpha_c) * (\theta - 23)] * (1 + \lambda P)} - (\rho_{(fluid)} - \rho_{(air)}) * g_l * h \quad (1)$$

Where:

M	=Total true mass load	[kg]
g <sub>l</sub>	=Local acceleration due to gravity	[m/s <sup>2</sup> ]
ρ <sub>(air)</sub>	=Ambient air density	[kg/m <sup>3</sup> ]
ρ <sub>(mass)</sub>	=Average density of mass load	[kg/m <sup>3</sup> ]
T	=Surface tension (0 with gas)	[N/m]
D	=Diameter of the piston	[m]
ρ <sub>(fluid)</sub>	=Density medium (gas or oil)	[kg/m <sup>3</sup> ]
h	=Difference in height between DWT reference level and test reference level	[m]
A <sub>(23,0)</sub>	=Piston-cylinder effective area at 23°C and 0 pressure	[m <sup>2</sup> ]
α <sub>p</sub>	=Linear thermal expansion coefficient of piston	[°C <sup>-1</sup> ]
α <sub>c</sub>	=Linear thermal expansion coefficient of cylinder	[°C <sup>-1</sup> ]
θ	=Temperature of the p-c	[°C]
λ	=Elastic deformation coefficient of the piston-cylinder	[1/Pa]
P	=Pressure applied to the p-c	[Pa]

## 2.2 IDWT Design

To manufacture an IDWT for use with nominal pressure values (partial or no correction) the pressure equation (1) in 2.1 is used. The equation is set to calculate masses to be manufactured so that when they are used they produce a pressure that is the nominal value indicated on the mass within an uncertainty. The equation is filled with the following variables:

- M = 1 kg
- g<sub>l</sub> = Customer's local or standard gravity
- ρ<sub>(air)</sub> = 1,2 kg/m<sup>3</sup> (sometimes referred to as standard density)

- ρ<sub>(mass)</sub> = Some apparent density value such as 8 000 kg/m<sup>3</sup>
- A<sub>(23,mid pressure)</sub> = Effective area at 23 C and midscale pressure

Neglecting the surface tension and head corrections, the result is a mass to pressure conversion coefficient, Kn or KI (Kx), at standard conditions and either at the customer's local gravity or standard gravity. As an example this could be 689789,62 Pa/kg. This value is then converted to a desired pressure unit. If it is psi then the mass to pressure conversion coefficient is 100,045 5 psi/kg. Masses, both main and incremental are then calculated by simply dividing the desired nominal pressure value by Kx. For example there could be 10 main masses that are 1000 psi each. The target value for manufacturing would be 9,995 45 kg for each of the main masses.

If the lowest pressure in this example is 50 psi, i.e. the pressure with the lowest possible mass load, then the same equation is used to calculate the expected mass or in the case of the example in the previous paragraph 0,499 773 kg. This value can then be adjusted for constants such as hydraulic pressure head, surface tension and hydraulic fluid buoyancy by expressing them in terms of mass.

The reason for using a midscale pressure value for effective area is to split in half the uncertainty due to not accounting for changes in pressure. In the case of very high pressure hydraulic IDWTs it may be such that the change in effective area with increasing pressure is so great that using a single effective area at midscale to calculate all mass values introduces too much uncertainty. In this case it is a common practice to calculate main masses with incremental mass changes to account for this change in area. The only stipulation is that the masses be used in sequence.

In some designs of IDWTs a single weight set can be used with either a high or low pressure piston-cylinder installed in the same base. In this case a common practice would be to split the difference between the nominal values of two piston-cylinders. As an example, if the previous example of 100,045 5 psi/kg is matched with a piston-cylinder that is 10,002 25 psi/kg, the difference between the nominal values are 0,045 5% and 0,022 5% respectively. Averaging these differences gives a value of 0,034%, hence the Kx values would be changed to 100,034 and 10,003 4 psi/kg and adds uncertainty to the nominal pressure values that is

equal to the change in the Kx values, in this case 0,011%.

2.3 Partial correction (method 2)

As is indicated in the previous section much of the pressure equation is taken into account during manufacturing. But this is using the assumption that the piston temperature is at 23°C and at some predetermined gravity.

The partial correction is derived from the full pressure equation and may include a correction for gravity and piston-cylinder temperatures. In some IDWTs this may also include a correction for air density. This depends on the manufacturer and the level of uncertainty trying to be achieved. In this paper the assumption is that only piston-cylinder temperature and gravity are corrected. The partial correction is defined as:

$$P_{corr\ g} = P_{nom} * g_l / g_c \tag{2}$$

$$P_{corr} = P_{corr\ g} [1 + (23 - \theta) * (\alpha_p + \alpha_c)] \tag{3}$$

Where:

- Pcorr =Complete corrected pressure [Pressure Unit on Mass]
- Pcorr<sub>g</sub> =Corrected nominal pressure for gravity [Pressure Unit on Mass]
- Pnom =Nominal pressure [Pressure Unit on Mass]
- g<sub>l</sub> =Local gravity [m/s<sup>2</sup>]
- g<sub>c</sub> =Calibration gravity (manufactured) [m/s<sup>2</sup>]

If the assumed temperature of the piston-cylinder is consistent, then the correction becomes a constant that is applied to all nominal pressures.

3. UNCERTAINTIES

The following sections provide information on each uncertainty and how they affect all three methods of use, (1) full correction, (2) partial correction and (3) no correction.

3.1 Gravity

It does not matter if the device is a piston gauge or an IDWT, or whether the method used for the IDWT is 1, 2 or 3, the uncertainty in gravity affects them the same. Method 1 and 2 use gravity in an equation and with method 3 it is assumed that the gravity correction is manufactured into the masses. The only additional uncertainty that might be included is

if an IDWT is being used with no corrections and is moved from the original location with which the masses were corrected. Since gravity can be as much as 0.4% different throughout global occupied locations, a change in location is not considered as an uncertainty here, however a calculation is given to estimate errors due to moving an IDWT without the correction.

The services offered by the National Geodetic Survey [5] (USA only) and PTB Gravity Information System [6] provide gravity predictions with uncertainties that are normally acceptable to be used with IDWTs. It is possible to calculate gravity based on latitude and elevation using the World Geodetic System calculation (WGS84) [7] but does not have an uncertainty prediction. Table 1(a and b) give some examples of gravity predictions by PTB, NGS and calculated using the WGS for three US and three international locations with significant dispersions in locations. Note that there is one value where the difference between PTB and NGS is greater than either of the respective reported uncertainties. This was Anchorage, Alaska. But this difference would probably be an insignificant error for most IDWTs. Also note that the calculated WGS84 prediction has a dispersion of agreement with the PTB values of approximately ±105 ppm at k=2.

Table 1a. Examples of gravity predictions and associated uncertainty predictions.

Location	PTB m/s <sup>2</sup>	PTB U <sub>q(95)</sub> [ppm]	NGS m/s <sup>2</sup>
US 1	9.79705	3.2	9.79708
US 2	9.79473	1.4	9.79474
US 3	9.81905	3.2	9.81921
INT 1	9.78981	20.0	----
INT 2	9.80261	1.0	----
INT 3	9.81920	11.0	----

Table 1b. Examples of gravity predictions and associated uncertainty predictions (cont).

NGS U <sub>gl(95)</sub>	Difference from PTB	WGS84	Difference from PTB
[ppm]	[ppm]	m/s <sup>2</sup>	[ppm]
4.1	-2.7	9.79774	70.4
2.0	-0.8	9.79481	8.3
4.1	-16.3	9.82008	104.6
----	----	9.78945	-36.9
----	----	9.80273	11.8
----	----	9.81909	-11.1

As mentioned it might be useful to know what the error is when changing location of a pre-determined gravity when not making corrections. The WGS84 is useful in the prediction of error in gravity due to a change in latitude and elevation. Change in gravity with change in altitude depends on where the IDWT is being moved. If location of the IDWT changed within a 100 km change in latitude the error in gravity in ppm can be roughly predicted as:

$$Err\ ppm = (L * 4047 + L^2 * -0.0456) * 0.009 * D \tag{4}$$

where:

- L = Absolute value of latitude [degrees]
- D = latitude change in distance [km]

As an example, in Phoenix, AZ where the latitude is approximately 33 degrees N, a change in 50 km (31.6 miles) calculates to about 36 ppm change in gravity. The same change in latitude in Singapore is less than 1 ppm.

For changes in elevation the error is approximately 0.31 ppm per meter of elevation change. This is the same no matter where your location is and a difference in 12 m of elevation can have as much of an effect as 50 km change of latitude in Phoenix.

Though it is not typical for IDWTs, gravity can be determined by surveying the location and uncertainties can be lower than 1 ppm.

### 3.2 Mass

There are two possible uncertainties in mass when considering all three methods of use. For the determination of the mass value it is fairly common to use a direct weighing method to achieve an uncertainty of 20 to 50 ppm. This applies to all three

methods. For methods 2 and 3 there is an additional uncertainty due to the manufacturing of the mass. Since the mass values are intended to generate an exact nominal pressure when used, any deviations from the target mass value is an additional uncertainty.

The second uncertainty due to manufacturing is not correlated with the determination of uncertainty in mass. However the uncertainty in manufacturing can be considered to have a high confidence since the mass would be rejected if outside the manufacturing tolerance. One approach might be to guardband the manufacturing tolerance with the uncertainty in the mass determinations. This way for methods 2 and 3 there is one uncertainty in mass.

### 3.3 Air Buoyancy

If calculated as in method 1, there is very little uncertainty contributed by the air buoyancy correction. Table 2 gives the sensitivity coefficient for temperature, pressure and humidity with respect to the air buoyancy correction. Using ambient sensors with uncertainties of ±1°C, 0.5 kPa and 20% RH, at k=2, the uncertainty would be negligible to IDWT specifications.

Table 2. Sensitivity in ppm for ambient measurements as they apply to air buoyancy.

Measurement	Sensitivity to Pressure
Ambient Temp	0,55 ppm/°C
Ambient Pressure	1,5 ppm/kPa
Ambient Humidity	0,012 ppm/%RH

Uncertainty in air buoyancy when considering methods 2 and 3 depends on the difference in air density used to calculate the Kx value for the mass determinations and the density of the air the IDWT masses are surrounded by at the time of measurement. A common practice is to use standard air density to determine Kx. In a way this is a little unfortunate because standard air density is at sea level and is close to the maximum value. This means that deviations in air density from what was designed into the Kx value are almost always in the negative direction and is more of an asymmetrical distribution. As a possible worse case almost all industry is conducted below an altitude of 2 500 m (8 200 ft) where the air density is an average of 0,93

kg/m<sup>3</sup>. If using 1,2 kg/m<sup>3</sup> for an air density at this location the error is 34 ppm. At a 1000 m (3 300 ft) this calculates to an error of 17,5 ppm. These errors, depending on the level of uncertainty of the IDWT, will most likely be insignificant.

### 3.4 Effective Area Determination

The uncertainty in effective area of the piston-cylinder used with an IDWT has an equal effect on all three methods and is one of the most dominant uncertainties. The results and uncertainty in effective area will be dependent upon the performance of the piston-cylinder throughout its range and the uncertainty of the reference used.

It is sufficient to say here that the uncertainty in effective area over its range should be documented. For this example a simple  $\pm 100$  ppm at  $k=2$  is common and acceptable for many ranges and suffices as an example in the final section of this paper.

### 3.5 Change in Effective Area with Temperature

Since the effective area of the piston-cylinder is dependent upon its temperature there is an uncertainty associated with the measurement of the temperature, the uncertainty in thermal expansion coefficient and in this uncertainty analysis the uncertainty when not making the correction. In this case methods 1 and 2 have the same influences. Method 3 has only the influence of not making a correction and is dependent solely on the thermal expansion properties of the materials of the piston-cylinder.

Table 3 gives some examples of thermal expansion coefficients. In general the thermal expansion coefficients have an uncertainty of no worse than 5% at  $k=2$ . The uncertainty associated with the thermal expansion coefficient depends on how much of a correction is made, i.e. how far from the reported effective area reference temperature of the piston-cylinder. For laboratory applications for IDWTs this uncertainty can be considered insignificant. Even with a difference of 10°C from the piston-cylinder reference temperature, 5% uncertainty only contributes  $\pm 11$  ppm worse case at  $k=2$ .

Table 3. Linear thermal expansion coefficients for materials commonly used with IDWT piston-cylinders.

Piston/Cylinder	$(\alpha_p + \alpha_c)$
	[1/°C]
Tungsten/Tungsten	$11 \times 10^{-6}$
Tungsten/Steel	$16 \times 10^{-6}$
Steel/Steel	$21 \times 10^{-6}$
Ceramic/Steel	$22 \times 10^{-6}$

For most IDWTs there is not a sensor included to measure the temperature of the piston-cylinder. A common approach is to use an existing ambient temperature measurement and assume the piston-cylinder is at that temperature. In this case there are two uncertainties to consider, the uncertainty of the thermometer measuring ambient temperature, which is easily quantified, and the uncertainty of the assumption that the piston-cylinder is at this temperature which is dependent upon the stability of the environment and the amount of thermal change influenced by pressure excursions. In both cases the uncertainty is calculated as the uncertainty in temperature multiplied by the thermal expansion coefficient.

A study was performed to try to determine the errors obtained when trying to predict the temperature of the piston-cylinder by using the ambient temperature. Two separate instances were looked at, a controlled laboratory and an uncontrolled environment. This was accomplished by inserting a thermistor with an uncertainty lower than  $\pm 0,03$  °C at  $k=2$  in an IDWT mounting post to simulate piston-cylinder temperature. The different environments were monitored at the same time the simulated piston-cylinder temperature was observed. Figure 1 shows a 6 hour excursion in a laboratory environment. The maximum difference in temperature was approximately 1°C.

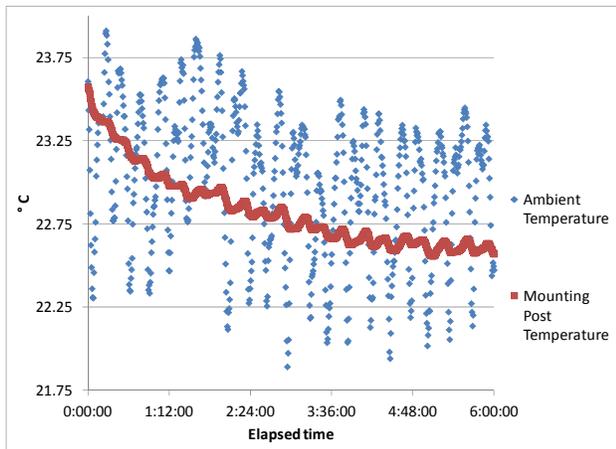


Figure 1. Simultaneous log of temperatures of an IDWT mounting post and ambient temperature in a controlled environment.

In figure 2 the same setup was taken to a room where the air conditioning was turned off and the environment was left to drift. In this case the worse case difference was observed when the rate of change of the ambient temperature was at its highest. In this example the maximum rate of the change in ambient temperature was approximately 2,5 °C per hour. Even at that rate the maximum difference between the mounting post temperature and the ambient temperature was 1°C.

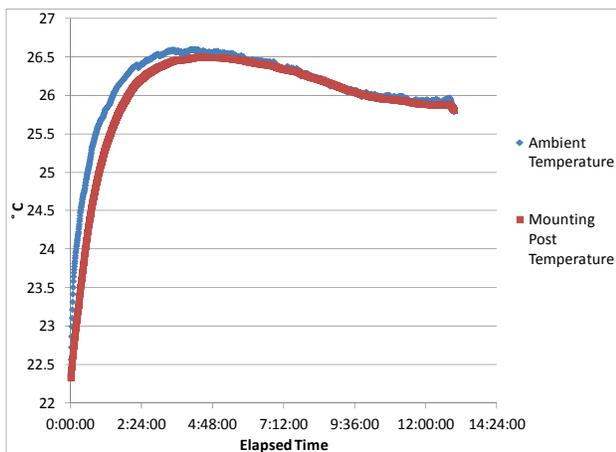


Figure 2. Simultaneous log of temperatures of an IDWT mounting post and ambient temperature in an uncontrolled environment.

For this IDWT the uncertainty for method 1 and 2 would be two uncertainties included separately, one for the uncertainty of the ambient thermometer and one for the assumption it is the piston-cylinder temperature. For method 3 the uncertainty is the maximum deviation of the anticipated piston-cylinder

temperature and the effective area reference temperature. If the reference temperature is 23°C a possible assumption is that the piston-cylinder temperature is no larger than ±5°C from that value or 18 to 28 °C. Table 4 gives the uncertainties for the different thermal expansion coefficients shown in Table 3 for an assumed ambient temperature range of 18 to 28°C (64,4 to 84,4 °F) and a rate of change of no more than 2,5 °C (4,5 °F) per hour.

Table 4. Contributing temperature uncertainties

Method -	All	Method 1,2	Method 1,2	Method 3
$(\alpha_p + \alpha_o)$	$U_{T_{alph}}$	$U_{T_{device}}$	$U_{T_{p-c}}$	$U_T$ no corr
[1/°C]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]
$11 \times 10^{-6}$	2,8	11,0	11,0	55,0
$16 \times 10^{-6}$	4,0	16,0	16,0	80,0
$21 \times 10^{-6}$	5,0	20,0	20,0	100,0
$22 \times 10^{-6}$	5,5	22,0	22,0	110,0

The last consideration for temperature is the influence of the addition or removal of heat due to pressure changes in the media. For the most part there is enough thermal inertia in the mounting posts of most IDWTs to absorb any heat changes occurring during use of the IDWT. A study was completed using IR thermometry to determine if this was true. A subject IDWT was pressurized to 5000 psi (35 MPa) as quickly as possible as a likely maximum pressure excursion while monitoring different exposed parts of the IDWT to look for significant changes in temperature. In this example there was nothing detected that would need to be added to the uncertainties shown in Table 4.

### 3.6 Change in Effective Area with Pressure

The uncertainty in effective area is given in 3.4 and includes the uncertainty due to changes in pressure, the elastic deformation coefficient, and need not be included for method 1. For method 2 and 3 there is no compensation for changes in pressure with the exception of what is done at the time the masses are manufactured. As mentioned in 2.2 there are two ways to compensate for the elastic deformation coefficient when manufacturing the masses. One is by choosing an effective area at midscale pressure to cut the influence in half, and the other, normally reserved for very high pressure applications, is where the masses are adjusted sequentially to

account for the change in area. In the latter case the assumption is that the masses are used sequentially.

For many low pressure applications the uncertainty is insignificant because the change in effective area is not large. For some manufacturers a re-entrant mounting design is used for higher pressures to effectively counter the changes in effective area. However there are limitations on how high a re-entrant design can be used with the intent to obtain an elastic deformation coefficient close to zero. Finally the use of tungsten carbide and larger cylinders can help play a role in reducing the amount of deformation for free deformation mounting systems.

Table 5 gives examples of elastic deformation coefficients and their influence on methods 2 and 3.

*Table 5. Influences of pressure deformation for tungsten piston (WC) and steel and tungsten cylinders in free deformation mounting system*

Pressure [MPa]	Pressure [psi]	WC/ST [1/MPa]	WC/WC [1/MPa]
140	20 000	3,5E-06	1,0E-06
100	15 000	3,5E-06	1,0E-06
70	10 000	3,5E-06	1,0E-06
35	5 000	3,5E-06	1,0E-06
14	2 000	3,5E-06	1,0E-06
1/2 Total Change in Effective Area			
WC/ST [ppm]		WC/WC [ppm]	
245		70	
175		50	
123		35	
61		18	
25		7	

### 3.7 Surface Tension, Hydraulic Fluid Heads and Fluid Buoyancy

The full correction equation in section 4.1 gives the calculation of surface tension and head pressure. Not shown is the calculation for fluid buoyancy which is accounted for in the height reference level of the IDWT. For method 1, as long as height measurements are performed within 2 mm, the uncertainties may be insignificant even for hydraulic systems.

For methods 2 and 3 these corrections are not made. For hydraulic IDWTs, as with other variables, these corrections are significant and instead of being calculated at the time of measurement are accounted for in the manufacturing of the mass carrier (weight sleeve). For gas IDWTs these variables are considered insignificant as calculated to the defined reference level of the IDWT. The reference level of the IDWT may be a line on a post attached to the base, a mark on the mounting post or possibly defined as the top of the test port. Head pressure calculations outside of the design of the IDWT are not considered here.

As is mentioned in 2.2 surface tension, hydraulic heads and hydraulic fluid buoyancy corrections are accounted for by considering them constant and calculating a mass value that equal the correction. The mass value of the mass carrier is then modified at the time of manufacturing to account for the piston mass and these corrections to get to a nominal starting value. The uncertainty then becomes the same as what is assumed in method 1.

### 3.8 Level

Level is an influence on the output of IDWTs. Many models of IDWTs have levels on their base that can be used to level the piston-cylinder. In almost all cases the levels on the bases need not be used because the level can be set using an external level on top of the piston. But there are certainly some cases, such as with reversed hanging piston-cylinder assemblies used for negative gauge ranges, where that cannot be done and the level is dependent upon the manufacturer's level on the base.

Level is an asymmetrical uncertainty that is always in the negative direction. For ease of understanding the level uncertainty can be calculated in minutes and using [1 – cosine] of the angle the uncertainty is estimated to be. As an example if the level is within 5 arc minutes the error is -1 ppm, 10 minutes is -4,2 ppm and 20 minutes is -17 ppm.

### 3.9 Performance

Performance of an IDWT may be characterized in three different influences. These are changes in pressure with change in piston position (straightness of the piston), changes in pressure with changes of rotation, and sensitivity of the piston-cylinder.

Performance affects all three methods of use the same and will vary greatly depending upon the quality of the piston-cylinder. Metrologists performing uncertainty analysis on IDWTs should be careful not include double influences. The effective area determination type A uncertainty will most likely be influenced by these characteristics. A possible approach is to determine the effective area under the best circumstances, i.e. from a pressure that is not too low, keeping the piston at the same level and rotating at a constant optimal level. Then at specific points the piston straightness and rotation effects are tested to ensure they are within parameters. Including sensitivity again is including this influence twice in the uncertainty analysis.

### 3.10 Piston-Cylinder match

The final uncertainty to consider is only applicable to methods 2 and 3 when there is one mass set used with two piston-cylinders. As was mentioned in section 4.2 when two piston-cylinders are used with a common mass set the masses are adjusted so that they share the difference in the effective areas.

## 4. COMBINING UNCERTAINTIES FOR ALL THREE METHODS

Table 7, at the end of this section, combines the all the uncertainties described in section 5 with emphasis on the three different methods. The example is for a common dual range of 70 MPa (10 000 psi) and 3,5MPa (500 psi) hydraulic IDWT.

All uncertainties are included but there is an uncertainty that combines the deviations due to manufacturing tolerances of the masses. This combines the ability to manufacture the masses with the deviations from elastic deformation and piston-cylinder match. These deviations can only be determined from the calibration. In order to complete this section an example calibration of the range above was used. Table 6 preceding the uncertainty budget provides these deviations for both of the piston-cylinders and may be thought of as uncorrected bias similar to what is described in section F.2.4.5 from the GUM [8]. Considering the operator of the IDWT does not specifically know what the deviations are, the maximum value is used for the uncertainty.

Table 6. Deviations of a dual range hydraulic IDWT

Nominal Pressure	Measured Pressure	Difference
70 MPa (10 000 psi) range		
[psi]	[psi]	[ppm]
200	200,013	65
2 000	2 000,069	34
4 000	3 999,993	-2
6 000	5 999,692	-51
8 000	7 999,152	-106
10 000	9 998,39	-161
Maximum Deviation:		161
3,5 MPa (500 psi) range		
10	10,000 1	10
100	100,006 7	67
200	200,017 5	88
300	300,027 8	93
400	400,037 1	93
500	500,046 3	93
Maximum Deviation:		93

For the uncertainty budget shown in Table 7 the environmental limitations are 18 to 28°C with changes in temperature no more than 2,5 °C. For methods 1 and 2 the uncertainty due to temperature is listed twice, once for the uncertainty of the thermometer, assumed to be ±1°C at k=2, and the same uncertainty for the other temperature influence which is due to the assumption that the temperature measured is the temperature of the piston-cylinder.

The uncertainty budget is simplified by not quantifying uncertainties that are a constant pressure. The largest influences of uncertainty at the low end is normally performance, mass and hydraulic head heights. For a product specification these would have to be quantified, but would most likely be applied using a threshold specification from 5 or 10% of the range. For example it might be ±(the maximum of, 0,02% of reading or 0,001% of full scale, whichever is greater), at k=2, meaning it is a relative specification from 5 to 100% of range.

Table 7. Uncertainty Budget for a dual range hydraulic IDWT

	Method	70 MPa (10 000 psi) range			3,5 MPa (500 psi) range		
		1	2	3	1	2	3
Influence	Section	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]
Gravity	3.1	10	10	10	10	10	10
Mass	3.2	10	10	10	10	10	10
Air Buoyancy	3.3	1	8,5	8,5	1	8,5	8.5
Effective Area	3.4	50	50	50	50	50	50
P-C temperature	3.5a	8	8	40	8	8	40
P-C temperature	3.5b	8	8	0	8	8	0
Level	3.8	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5
Performance	3.9	15	15	15	15	15	15
Deviations	3.2, 3.6, 3.10	0	80.5	80.5	0	46.5	46.5
		[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]
Combined		55	98	101	56	73	83
<b>Expanded</b>		<b>112</b>	<b>197</b>	<b>211</b>	<b>112</b>	<b>146</b>	<b>165</b>

## 5. CONCLUSION

Examining the results in Table 7 it is easy to see that method 1, full correction, provides the lowest uncertainty. However, within some reasonable industrial limits methods 2 and 3 provide a useful uncertainty with minimal or no corrections. It seems more likely that on a production floor or in the field method 2 would not be used because of the need to calculate a correction. This is emphasized by the fact that there is little difference between methods 2 and 3, assuming that gravity is not an issue.

The IDWT is a very useful pressure instrument considering the fact that when the piston is floating it is controlling the pressure as well as some of the best automated controllers, without the need for electrical power, and provides very acceptable measurement uncertainties. However since method 2 and 3 depend on the manufactured values of the masses, as the materials change over time the only way to adjust is to adjust the masses. This can be done but is normally costly. But IDWTs are generally very robust and stable with intervals sometimes as long as 5 years. In addition to this an IDWT that is used using methods 2 or 3 must be calibrated as a whole. Whereas if method 1 is used the piston-cylinder and masses can be calibrated separately.

## 6. REFERENCES

- [1] R.S. Dadson, S.L. Lewis and G.N. Peggs, The Pressure Balance, Theory and Practice, NPL Department of Industry, 1992
- [2] NCSLI's RISP4, Deadweight Pressure Gauges, Recommended Intrinsic/Derived Standard Practice, July 1998
- [3] EA 10/03, Calibration of Pressure Balances (formerly EAL-G26), EUROMET, July 1997
- [4] OIML R 110, Pressure Balances, 1994
- [5] National Geodetic Survey, Surface Gravity Predictions, [http://www.ngs.noaa.gov/cgi-bin/grav\\_pdx.prl](http://www.ngs.noaa.gov/cgi-bin/grav_pdx.prl)
- [6] PTB Gravity Information System, <http://www.ptb.de/cartoweb3/SISproject.php>
- [7] World Geodetic System, WGS84, 1984
- [8] Guide to the Expression Of Uncertainty in Measurement, JCGM 100:2008

# DESARROLLO DE LA MEDICIÓN DE LA LONGITUD EN UN NUEVO PATRÓN DE COLUMNA DE LÍQUIDO DE BAJA PRESIÓN POR MEDIO DE INTERFEROMETRÍA LÁSER

Francisco Flores M.<sup>1</sup>, Jorge Torres G.<sup>1</sup>, Jorge Huerta R.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Centro Nacional de Metrología, km 4.5 carretera a los Cués, Mpio. El Marqués, Qro.

Tel: 01 (442) 211 0500, [fflores@cenam.mx](mailto:fflores@cenam.mx), [jtorres@cenam.mx](mailto:jtorres@cenam.mx)

<sup>2</sup>Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, cerro blanco No. 141, Col. Colinas del Cimatario, Querétaro.

Tel: 01 (442) 229 0804, [jhuertar@ipn.mx](mailto:jhuertar@ipn.mx)

**Resumen:** Desde hace algunos años en México se ha tratado de disminuir la incertidumbre en presión diferencial y con ello se ha contemplado el desarrollo de un nuevo patrón de columna de líquido de 2 kPa. Es por ello que se realiza el proyecto para el desarrollo del patrón nacional de presión, el cual estará basado en: un sistema de dos columnas, las cuales están interconectadas y parcialmente llenas de aceite, como fluido manométrico. Para medir la diferencia de alturas entre las dos columnas se utiliza un sistema de interferometría láser con el que se espera obtener una resolución mejor o igual a 1  $\mu\text{m}$ ; que en unidades de presión, es alrededor de 0.01 Pa.

## 1. INTRODUCCIÓN.

La presión es una de las magnitudes de mas uso en la industria, dado que con ella es posible determinar el valor de diferentes variables de proceso como son: el nivel de líquidos, el flujo de fluidos y la velocidad del aire con manómetros de presión diferencial, la razón de fugas, contenidos de carbonatación, la altitud mediante barómetros, la fuerza mediante dinamómetros manométricos de presión relativa, la temperatura de vapor de agua y de gases refrigerantes mediante manómetros, y por supuesto la presión misma en sus diferentes tipos e intervalos.

La presión se define como una fuerza que se ejerce sobre un área determinada y se mide en unidades de fuerza por unidades de área. Esta fuerza se puede aplicar a un punto en una superficie o distribuirse sobre ésta. Cada vez que se ejerce, se produce una deflexión, una distorsión o un cambio de volumen o dimensión.

Las columnas son un instrumento muy utilizado en la industria; pueden tener gran diversidad de configuraciones dependiendo del intervalo de indicaciones deseado, el tipo de presión a medir o la clase de exactitud requerida. Los tipos principales son: Manómetro tipo U, Manómetro tipo cisterna, Manómetro tipo inclinado, Barómetros [1].

El tipo U está hecho de vidrio o de alguna otra clase de tubo transparente con un diámetro interno de seis milímetros o más y un espesor de pared adecuado para soportar la presión de diseño de dicho manómetro [2].

El principio utilizado es que el fluido manométrico se mueve hasta una altura  $h$  donde el peso del fluido se balancea con la presión, lo que se conoce como balance hidrostático.

## 2. ALCANCE DEL TRABAJO.

La realización del proyecto pretende asimilar la tecnología existente y mejorarla técnicamente, así como científicamente, en un sistema de medición de presión que esté en el estado del arte de pequeñas presiones y se utilice como patrón nacional. Por lo que se diseña un sistema para la medición de la longitud en un nuevo patrón de columna de líquido de baja presión por medio de interferometría láser; el líquido de referencia utilizado es aceite.

El micromanómetro del tipo de columna de líquido tendrá una amplitud del intervalo de 2 kPa. Con una resolución máxima de 0.01 Pa.

## 3. ESTADO DEL ARTE.

Para medir, las columnas de líquido utilizan las unidades pertenecientes al Sistema Internacional de unidades SI, el pascal (Pa). La presión generada por una columna de líquido se determina mediante la siguiente ecuación:

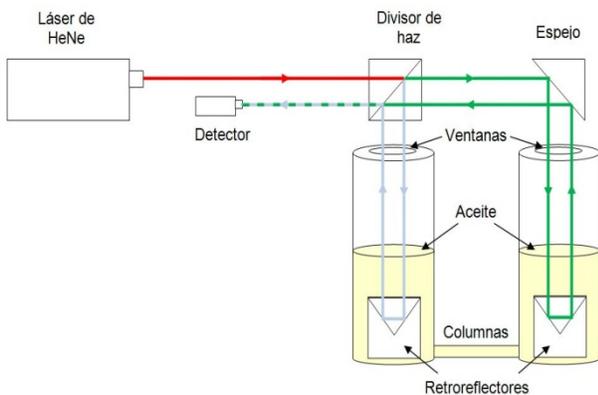
$$P = P_a - P_b = \rho \cdot g \cdot \Delta h \quad (1)$$

Donde:  $P$  representa la presión generada por la columna de líquido manométrico;  $P_a$  la presión aplicada a un extremo o brazo de la  $U$ ;  $P_b$  la presión aplicada al otro extremo o brazo de la  $U$ ;  $\rho$  es la densidad del líquido manométrico, en la presente comparación se considera como constante;  $g$  es la aceleración local de la gravedad;  $\Delta h$  la diferencia de alturas entre los brazos de la columna de líquido; además las correcciones por temperatura se consideran despreciables. La medición de la diferencia de alturas,  $\Delta h$ , en una columna de líquido se puede realizar por una gran variedad de métodos que detectan la posición de las superficies del líquido manométrico (generalmente, mercurio, aceite o agua). Estos métodos pueden ser: ópticos, capacitivos, ultrasónicos o inductivos. Para la medición de presiones de hasta 130 kPa, se pueden lograr exactitudes de hasta 0.01  $\mu\text{m}$ .

En la actualidad, los centros nacionales de metrología de los países desarrollados, como son el National Physical Laboratory de Inglaterra (NPL), Physikalisch- Technisch Bundesanstalt de Alemania (PTB), Japan Institute Standard de Japón (JIS) [3], National Institute of Standards and Technology de Estados Unidos de Norteamérica (NIST) [4], entre otros, cuentan con patrones primarios de columna de líquido de diferentes intervalos de medición, utilizando como líquido manométrico mercurio y aceite principalmente.

**4. DESARROLLO EXPERIMENTAL.**

Para la medición de la diferencia de alturas en la columna de líquido se seleccionó el sistema de interferometría láser. Ver **Figura 1**.

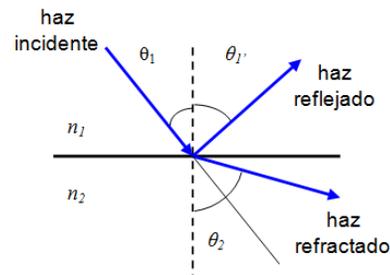


**Figura 1.** Sistema de interferometría láser.

El haz láser tiene una trayectoria como se muestra, primero sale de la cabeza láser (línea color rojo), en el divisor de haz se divide en dos: uno se dirige a la rama del lado izquierdo (línea color gris) y el otro se dirige al espejo a 45° (línea color verde) para después llegar a la rama del lado derecho. Después atraviesan la superficie del aceite y en el fondo llegan a un retroreflector, el cual re direcciona el haz de manera paralela y luego se realiza la interferometría de las dos señales en el mismo divisor de haz.

Debido a que el haz láser atraviesa por diferentes medios, es decir, aire-aceite y aceite-aire, en ambas ramas se debe de cumplir la ley de Snell, ley de la refracción o cambio de dirección de la propagación de la luz al pasar de un medio a otro, relaciona el ángulo de incidencia en la superficie de separación  $\theta_1$  el ángulo de refracción  $\theta_2$  y los índices de refracción de ambos medios de la manera que sigue:

$$n_1 \text{sen } \theta_1 = n_2 \text{sen } \theta_2 \tag{2}$$



**Figura 2.** Ley de Snell.

Con los índices de refracción del aire de 1.0 y del aceite de 1.5; para el caso del haz que atraviesa aire-aceite y si tuviéramos un ángulo  $\theta_1$  igual a 5°, nuestro ángulo refractado  $\theta_2$  sería igual a 3°; y para el caso de aceite-aire  $\theta_2$  sería igual a 7.5°.

Se montó el sistema interferométrico completo, es decir, con todos los elementos mencionados en la **Figura 1**, como se observa en la **Figura 3**. Y se alineó el haz láser para poder despreciar los ángulos de refracción y así poder obtener una interferometría de ambas señales.

La presión se generó por medio de la bomba manual, la cual forma parte del sistema del manómetro, conectada en la rama izquierda de la columna de aceite.

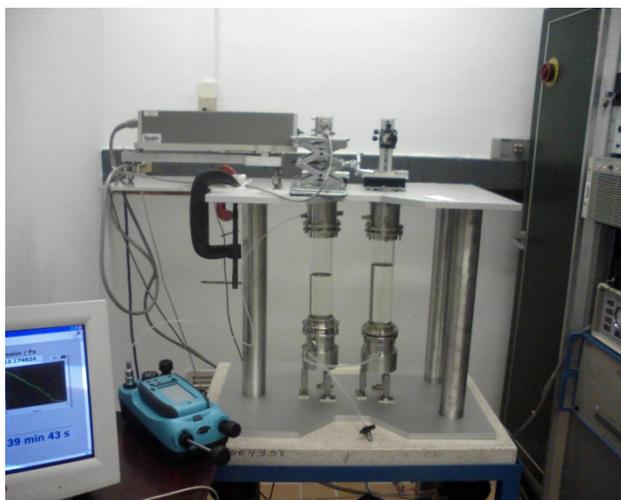


Figura 3. Montaje del sistema de interferometría láser.

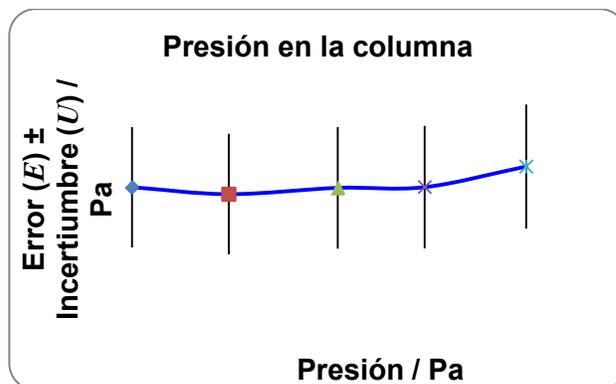
Se realizó la comparación entre un manómetro de presión marca Druck; modelo PM 210; número de serie 3398012; clase de exactitud de 0.06 % de la amplitud del intervalo; intervalo de indicaciones de 2.07 kPa a 20.68 kPa y una  $U = \pm 5.8$  Pa; y la columna de aceite.

5. RESULTADOS.

El resultado de la comparación es representado en la **Tabla 1** y en la **Gráfica 1**. La presión obtenida fue en base al modelo de la **Ecuación (1)** y las incertidumbres se obtuvieron considerando como fuentes de incertidumbre: repetibilidad, patrón, densidad del fluido, aceleración local de la gravedad y las incertidumbres son con  $k = 2$ .

Tabla 1. Comparación de manómetro de presión relativa con el Sistema de Interferometría Láser, en dos ramas.

Druck Pa	Interferómetro Pa	Error Pa	$\pm U$ Pa
322.20	318.923	-3.277	5.81
611.09	607.134	-3.951	5.83
936.14	932.797	-3.338	5.87
1 195.58	1 192.305	-3.270	5.92
1 498.28	1 496.999	-1.276	5.99



Gráfica 1. Presión en la columna de aceite.

En la **Tabla 2** se representan los valores máximos de la estimación de la incertidumbre de la comparación, donde se observa que la incertidumbre con mayor varianza relativa es debida al patrón, manómetro de presión. Ya que este es de menores características metroológicas que la columna de aceite.

Tabla 2. Contribuciones máximas de la estimación de la incertidumbre.

$u_c^2 = u_A^2 + u_{\text{pat}}^2 + u_{\text{Resolución}}^2 + u_P^2$			$u(x_i)$	$\frac{\partial P}{\partial x_i}$		$\frac{\partial P}{\partial x_i} \cdot u(x_i)$	$\left(\frac{\partial P}{\partial x_i} \cdot u(x_i)\right)^2$	% de Impacto	
Factor	Valor	unidad	incert.	coef. Sensib.	Valor coefic.	Contribución	Incertidumbre Asociada	Varianza Relativa	
Repetibilidad	0.088	Pa	7.0E-03	1	1.000	0.007	4.86E-05	0.00%	
Patrón	5.800	Pa	2.9E+00	1	1.000	2.900 0	8.41E+00	93.75%	
Resolución	0.001	Pa	2.9E-04	1	1.000	0.000 3	8.33E-08	0.00%	
P	1 496.999	Pa	7.5E-01	1	1.000	0.748 7	5.61E-01	6.25%	
							8.97E+00		
			$u(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial P}{\partial x_i} \cdot u(x_i)\right)^2}$			$\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial P}{\partial x_i} \cdot u(x_i)\right)^2 =$		8.971	100%
			$U(y) = k \cdot u(y) \quad k = 2$			$u(y) =$		2.995	$U(y) = 5.99$

## 6. DISCUSIÓN.

La comparación que se realizó fue contra un manómetro de presión, la ventaja es que se pudieron obtener indicaciones adecuadas, pero la desventaja es que la incertidumbre grande es debida al manómetro utilizado.

La presión obtenida fue en base al modelo de la **Ecuación (1)** y las incertidumbres se obtuvieron considerando como fuentes de incertidumbre: repetibilidad, patrón, densidad del fluido, aceleración local de la gravedad.

## 7. CONCLUSIONES.

Se concluye que en la comparación del sistema interferométrico y el manómetro de presión marca Druck la mayor fuente de incertidumbre es la del propio manómetro ya que esta es del orden de  $\pm 5.8$  Pa y la mayor incertidumbre expandida es de  $\pm 5.99$  Pa, como se observa en la **Tabla 1 y Tabla 2**.

La comparación de las indicaciones del manómetro de presión marca Druck con las obtenidas por el sistema interferométrico ha sido satisfactoria, ya que en un principio las indicaciones de la longitud se obtuvieron conforme lo planeado, es decir, de  $1 \mu\text{m}$  de resolución y las incertidumbres están de acuerdo con lo requerido. Las correcciones pertinentes para la densidad del aceite (temperatura, humedad y presión atmosférica) deben ser consideradas para la utilización como patrón primario, así como también para las correcciones que afectan al haz láser.

Hasta el momento el presente patrón no se utiliza para realizar calibraciones, ya que como se comentó, hace falta realizar la caracterización de la columna de aceite.

## REFERENCIAS.

- [1] Especialidad de Presión y Vacío del CENAM, Curso de Metrología Avanzada de Presión. 2012.
- [2] Torres G. Jorge C.; Manómetros de columna de líquido. Publicación técnica CNM-MMF-PT-001. 2005.
- [3] M. Ueki and A. Ooiwa; A heterodyne laser interferometric oil manometer. *Metrologia*, 1993/94, 30, 579-583.
- [4] A. P. Miiller, C. R. Tilford and J. H. Hendricks. A low differential-pressure primary standard for the range 1 Pa to 13 kPa. Received 30 August 2005. Published 9 November 2005.

# MEDICIÓN Y EVALUACIÓN DE PARÁMETROS DEL VIENTO DURANTE LA CONSTRUCCIÓN DEL PUENTE MÁS ALTO DE MÉXICO: PUENTE “EL BALUARTE”

Roberto Gómez Martínez, Luis Martín Arenas García, Adrián Pozos Estrada, Miguel Ángel Mendoza García, Carlos Alberto Paredes Tirado y José Alberto Escobar Sánchez  
Instituto de Ingeniería UNAM, Circuito Escolar s/n, Ciudad Universitaria, Delegación Coyoacán, México D.F., C.P. 04510, tel.: 01 55 56233652  
RGomezM@iingen.unam.mx, LArenasG@iingen.unam.mx, ApozosE@iingen.unam.mx, MMendozaG@iingen.unam.mx, CParedesT@iingen.unam.mx, JEscobarS@iingen.unam.mx

## Resumen

Se presenta el procedimiento de medición y evaluación de algunos parámetros del viento turbulento, registrados en el sitio de construcción del puente más alto de México: el puente atirantado “El Baluarte”. Los dispositivos empleados para el registro de la medición del viento son descritos y comparados. Se presenta el monitoreo de las velocidades del viento durante la etapa de construcción y se desarrolla un análisis espectral de las mediciones de las velocidades del viento turbulento con la finalidad de identificar algunos parámetros de turbulencia, que puedan ser empleados en el análisis del puente. Finalmente, se concluye que las mediciones de las velocidades turbulentas del viento son útiles siempre que el dispositivo empleado sea el adecuado para los fines de estudio que se persiguen.

## 1. INTRODUCCIÓN

El desarrollo de nuevas herramientas de medición y métodos de análisis ha permitido la concepción de estrategias de monitoreo innovadoras durante la fase de construcción o de servicio de una estructura importante, tal es el caso del puente “El Baluarte”, el cual se ubica en las montañas del Pacífico al norte de México, a lo largo de la nueva carretera Durango-Mazatlán, justo en la frontera de los estados de Sinaloa y Durango, a unos 50 km de la costa, aproximadamente. La construcción del puente tipo atirantado ayudará a reducir el tiempo de traslado entre estos estados, y propiciará la modernización y el comercio en el noroeste de México.

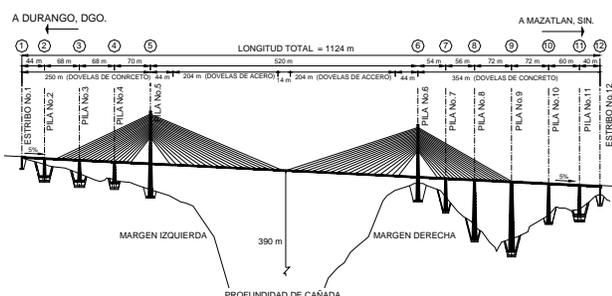
El puente Baluarte es considerado uno de los más largos en su tipo en América del Norte, con una longitud total de 1.124 m, y el más alto en el mundo con 402 m medidos desde el fondo de la barranca hasta la calzada del mismo. Cuenta con un claro principal de 520 m y dos laterales de 250 m y 354 m, respectivamente. La superestructura está formada por 2 tipos de sección: la primera formada por segmentos cajón de concreto pretensado y vigas transversales de acero, la segunda hecha de vigas longitudinales y transversales de acero estructural. La sección de acero tiene una longitud de 432 m y se ubica en el centro del claro principal,

la longitud restante corresponde a la sección de concreto.

El puente cuenta con un total de 76 cables, en un diseño semi-abanico en dos planos. La subestructura está compuesta por 8 pilas de concreto armado, cuyas alturas van desde 40 a 140 m, aproximadamente, dos pilones con mástiles de tipo de diamante, y dos estribos en los extremos. El pilón más alto (P5), tiene una altura de 165m, mientras que el otro pilón (P6) tiene una altura de 147 m. El inicio de la construcción fue el 21 de febrero de 2008, y fue inaugurado el 5 de enero del 2012. La Figura 1 muestra una vista general del puente Baluarte y la Figura 2 muestra el esquema del puente en elevación.



*Figura 1. Puente El Baluarte*

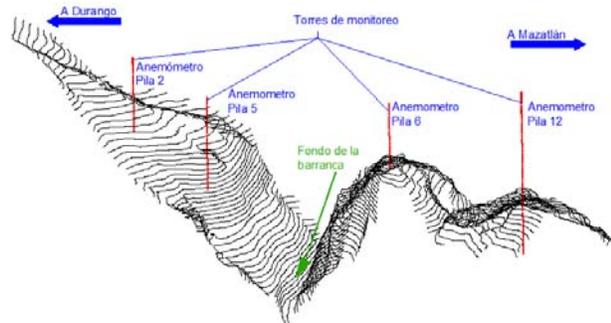


**Figura 2.** Vista en elevación del puente El Baluarte

Debido a la importancia del puente, fue necesario llevar a cabo un programa de monitoreo de las condiciones meteorológicas del sitio, así como del comportamiento estructural del puente. Las siguientes secciones se enfocan en el monitoreo de algunas variables meteorológicas del lugar de construcción del puente.

El monitoreo se inició el mes de agosto de 2008 y se continúa realizando con el fin de lograr registros abundantes que permitan realizar programas de mantenimiento y gestión en el puente.

Debido a la intrincada topografía en el sitio de construcción, se decidió monitorear, entre otros parámetros climáticos, la velocidad del viento principalmente en diferentes lugares en la zona de construcción del puente. La Figura 3 muestra un esquema con las ubicaciones de las torres meteorológicas.



**Figura 3.** Vista tridimensional del relieve de la zona de construcción y ubicación de las estaciones meteorológicas

## 2. DISPOSITIVOS DE MEDICIÓN Y PARÁMETROS A MEDIR

El plan de monitoreo implementado en el puente Baluarte consistió en utilizar estaciones

meteorológicas con el fin de conocer parámetros ambientales y del viento durante la construcción. Lo anterior tuvo como objetivo tener un estricto control de las acciones del viento en la estructura. Aunado a las estaciones meteorológicas, también se instalaron anemómetros ultrasónicos.

### 2.1 Estaciones meteorológicas

Se utilizaron estaciones meteorológicas marca *Wachdog® modelo 2000*. Este tipo de dispositivo es capaz de medir simultáneamente: velocidad (0-50 m/s) y dirección (0-360°) del viento, temperatura (-20 °C a 70 °C) y humedad relativa del aire (20-100%), y pluviosidad (6.5 cm/periodo de medición).

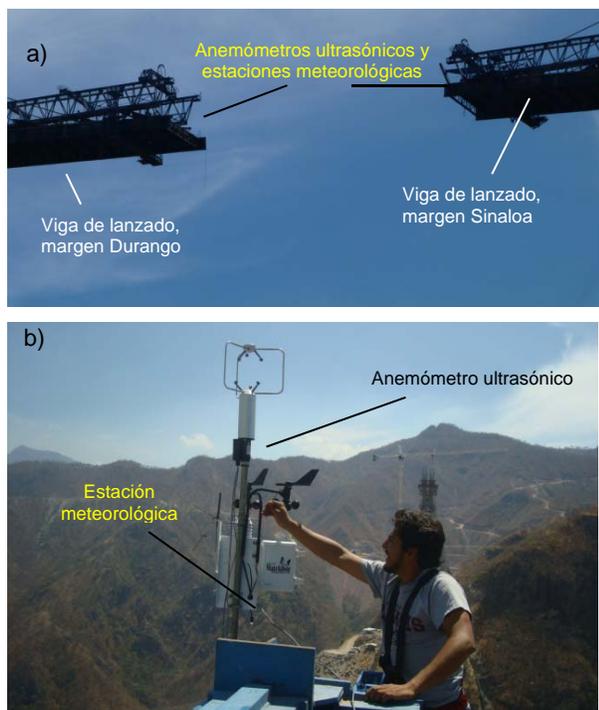
La máxima frecuencia de muestreo de estas estaciones es de 1/60 Hz. Para el monitoreo del puente se determinó almacenar 1 dato cada 30 min. Una vez que los datos eran registrados en la memoria de la estación meteorológica, éstos se descargaban a una computadora portátil por medio de un dispositivo de radio comunicación y un software diseñado para tal fin.

Los registros de la temperatura, las ráfagas de viento, las velocidades promedio y la dirección del viento se analizaban y verificaban constantemente, además se emitían recomendaciones durante la construcción.

### 2.2 Anemómetro ultrasónico.

Para el estudio de la turbulencia del viento se utilizaron anemómetros ultrasónicos, marca *Young® modelo 81000*. Con ayuda de estos instrumentos se midió la velocidad del viento en 3 dimensiones, con una frecuencia de 10Hz y una precisión de 0.01 m/s. También se midió la temperatura y la dirección del viento.

Por otro lado, con el fin de medir la magnitud de la velocidad del viento durante la construcción del tramo principal, se instalaron en la parte superior de cada viga de lanzamiento una estación meteorológica y un anemómetro ultrasónico, como se muestra en la Figura 4.



**Figura 4.** Anemómetros ultrasónicos y estaciones meteorológicas: (a) colocados en la vigas de lanzamiento de ambas márgenes; (b) Instalación.

Algunas de las características de las estaciones meteorológicas y anemómetros ultrasónicos, empleados en el monitoreo, se muestran en la tabla siguiente.

**Tabla 1.** Características de las estaciones meteorológicas y anemómetros ultrasónicos.

Parámetro	Estación meteorológica	Anemómetro Ultrasónico
Velocidad del viento	0 - 78 m/s	0 - 40 m/s
Dirección del viento (Azimuth)	2° incrementos	0 – 359.9°
Temperatura	-20 °C a 70 °C	-50 °C a 50 °C (temperatura sónica)
Humedad relativa	20 % to 100 % @5 °C to 50 °C	-
Frecuencia de muestreo	1/60 Hz	10 Hz

### 3. REGISTRO Y ANÁLISIS DE DATOS

Las siguientes Figuras muestran parámetros capturados desde agosto de 2008 a mayo de 2012 con las estaciones meteorológicas. En la Figura 5 se presenta un gráfico con las temperaturas registradas en el puente. Se puede observar que las temperaturas dominantes oscilan entre los 10 y 35°C.

La Figura 6 muestra un gráfico con las velocidades máximas del viento, y la Figura 7 las velocidades promedio del viento.

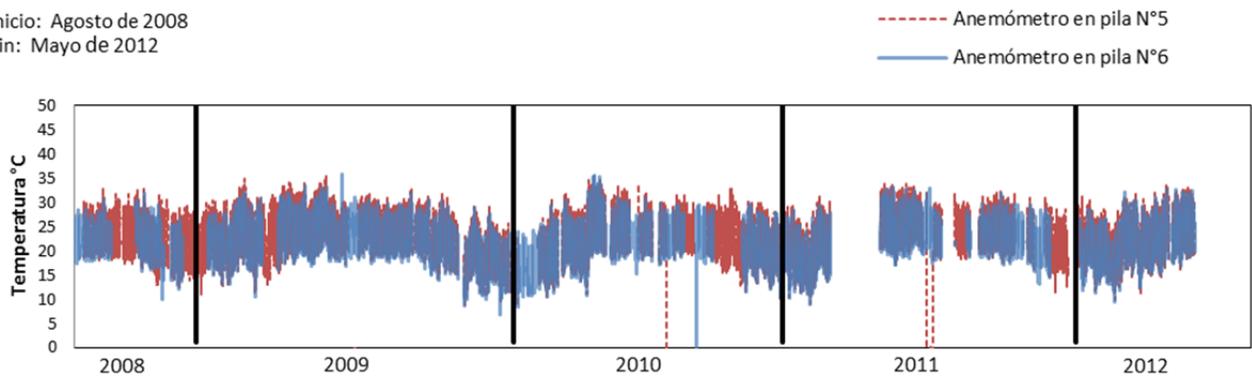
Las gráficas mostradas son de 2 de las estaciones meteorológicas, las ubicadas en torre pila 5 y torre pila 6 (ver Figura 2), respectivamente, las velocidades registradas en estas estaciones fueron las que presentaron las mayores velocidades.

De acuerdo a los registros se observó que durante cada año, los meses donde se registran las mayores velocidades del viento son de mayo a octubre, consistentemente con la temporada común de huracanes.

El monitoreo diario arrojó que el lapso de 11h00 a 16h00. en promedio es donde las velocidades del viento son mayores.

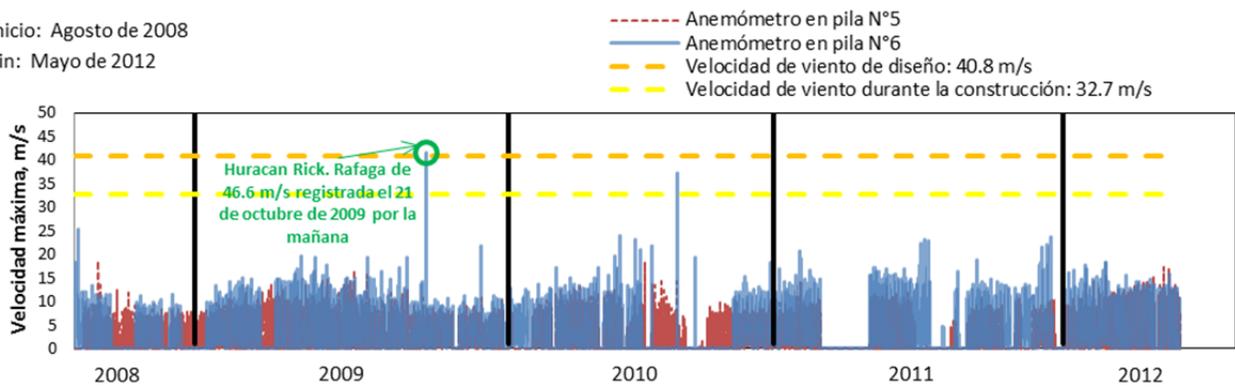
En octubre de 2009 la tormenta tropical Rick (TT Rick), causó fuertes vientos en la zona del puente, en las gráficas 6 y 7 se pueden observar las velocidades que se alcanzaron en la torre 6 (ráfaga = 46.6 m/s, velocidad promedio = 20.6 m/s). Debido a un problema de energía, la estación meteorológica de la torre 5 no registró en esos momentos; sin embargo, en la torre 12 se registraron ráfagas máximas de 38 m/s y velocidades promedio del orden de 28 m/s. Los problemas con los equipos de registro de cualquier tipo son comunes, tener redundancia en los mismos es de suma importancia.

Inicio: Agosto de 2008  
Fin: Mayo de 2012



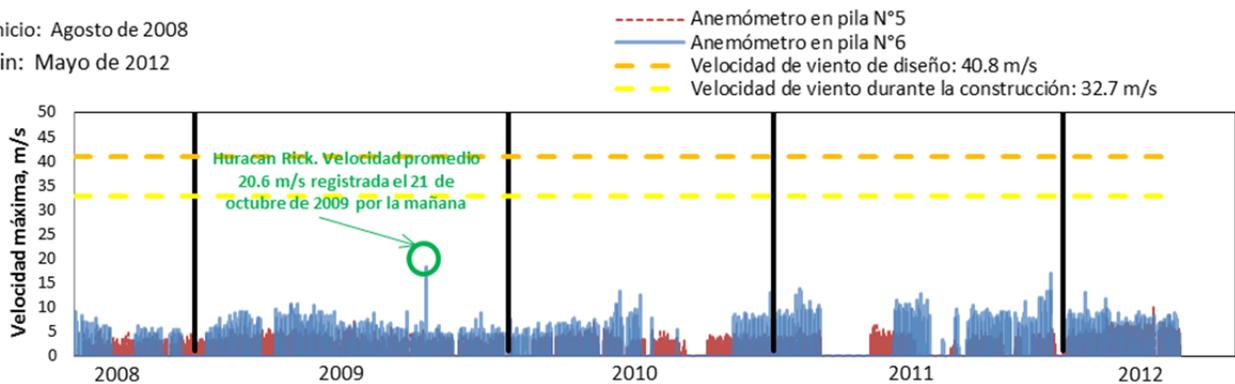
**Figura 5.** Temperaturas registradas en la zona de construcción del puente “El Baluarte”

Inicio: Agosto de 2008  
Fin: Mayo de 2012



**Figura 6.** Velocidades máximas (ráfagas) registradas en la zona de construcción del puente “El Baluarte”

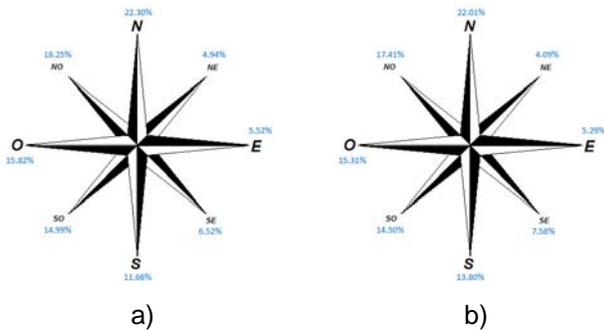
Inicio: Agosto de 2008  
Fin: Mayo de 2012



**Figura 7.** Velocidades promedio registradas en la zona de construcción del puente “El Baluarte”

De los datos registrados, las velocidades del viento a causa de la TT Rick representan entre un 40 % y un 60 % la velocidad de viento de diseño, y entre un 50 % y 75 % la velocidad del viento durante la construcción.

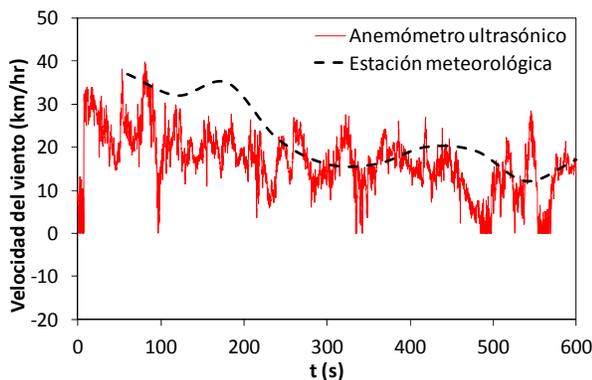
La dirección predominante del viento fue también monitoreada, la Figura 8 muestra un gráfico de este parámetro.



**Figura 7.** Dirección del viento (rosa de los vientos) a) torre en pila 5, b) torre en pila 6.

Desde el inicio del monitoreo, se contempló el empleo de anemómetros ultrasónicos, con la finalidad de obtener más información del campo fluido en la zona del puente.

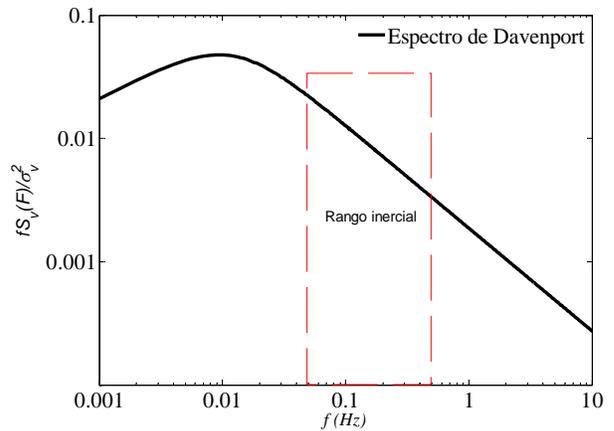
Una comparación típica de las mediciones de las velocidades turbulentas, registradas con la estación meteorológica y el anemómetro ultrasónico, se presenta en la Figura 8.



**Figura 8.** Comparación de las velocidades del viento.

Se observa de la figura anterior que las magnitudes de las velocidades del viento registradas con los dos dispositivos son comparables.

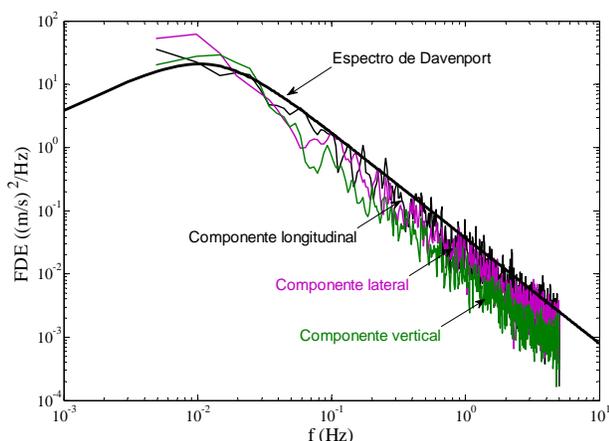
Para evaluar el contenido de frecuencias y energía en las mediciones de la velocidad del viento, se lleva a cabo un análisis espectral. Con fines ilustrativos, la Figura 10 muestra la función de densidad espectral (FDE) teórica para el viento turbulento.



**Figura 9.** FDE teórica del viento turbulento.

Como se observa de la figura anterior, la FDE del viento turbulento tiene un espectro de banda ancha. La zona de importancia para las estructuras civiles, denominada intervalo inercial, se encuentra entre las frecuencias 0.05 Hz a 0.5 Hz, aproximadamente (Pozos-Estrada et al., 2011). De acuerdo con la frecuencia de muestreo de los dispositivos empleados para medir la velocidad del viento (ver Tabla 1), la frecuencia de Nyquist para los registros registrados con la estación meteorológica y el anemómetro ultrasónico son respectivamente igual a 1/120 Hz y 5 Hz. De lo anterior se infiere que los registros medidos con el anemómetro ultrasónico proveen más información con respecto al contenido de frecuencias y energía del viento turbulento.

La Figura 10 muestra una comparación de las FDE de registros de cada componente del viento turbulento (ver Sección 2.2). Las FDE se estimaron con base en la metodología propuesta por Welch (1967).



**Figura 10.** Comparación de FDE teórica y estimadas con el método de Welch (1967).

La figura anterior muestra que existe diferencia en la cantidad de energía en las señales empleadas. Lo anterior es una característica de las componentes turbulentas del viento, en donde la máxima energía está contenida en la componente longitudinal ( $u$ ), y una cantidad de energía menor en las componentes lateral ( $v$ ) y vertical ( $w$ ).

#### 4. DISCUSIÓN

El presente estudio demuestra la importancia del monitoreo del viento en las estructuras, las mediciones obtenidas fueron consideradas para tomar decisiones en maniobras críticas del puente a cierta hora del día, en el control geométrico. El seguimiento de las velocidades del viento debe continuar con el fin de planear programas de mantenimiento y el pronóstico de velocidades del viento a las que el puente estará sujeto durante su vida útil. Así mismo, la turbulencia que se originan en la zona de la cañada debe monitorearse para cuidar aspectos de fatiga en las conexiones de elementos y vibraciones inducidas por dicha turbulencia.

#### 5. CONCLUSIONES

El monitoreo de las velocidades de viento en la zona de construcción del puente Baluarte se utiliza para estudiar el comportamiento estructural del mismo durante las etapas de construcción y para conocer las características del campo fluido en la zona. Algunas otras observaciones que se pueden extraer de este estudio son:

- La medición de la magnitud y dirección del viento son muy útiles en el estudio de las características del viento en el sitio de la construcción, ya que proporcionan las herramientas para caracterizar el campo de viento en el sitio (es decir, la media de la velocidad del viento, intensidad de turbulencia, las funciones de densidad espectral, longitudes integrales y coherencias);
- La combinación de datos de campo y análisis de simulaciones de viento puede ser una alternativa para predecir el comportamiento estructural de un puente.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo del personal del Instituto de Ingeniería de la UNAM. Adrián Pozos-Estrada agradece el apoyo económico brindado por el IIUNAM y CONACyT.

#### REFERENCIAS

- [1] Davenport, AG. 1964. The distribution of the largest values of a random function with application to gust loading. Proc. ICE, Vol. 28, No. 6739.
- [2] Welch P. 1967. The use of fast Fourier transform for the estimation of power spectra: a method based on time averaging over short, modified periodograms, IEEE Trans. Audio and Electroacoust., Vol. AU-15: 70-73.
- [3] A. Pozos-Estrada, H.P. Hong and J. K. Galsworthy. (2011). Reliability of Structures with Tuned Mass Dampers under Wind-induced Motion: A Serviceability Consideration. Wind and Structures an International Journal, Vol. 14(2), pp. 1 – 19.

# AVANCES EN EL DESARROLLO DE UN PEINE DE FRECUENCIAS PARA APLICACIONES EN METROLOGÍA

Minguela-Gallardo J.A\* \*\*, López-López S\*\*, López-Romero J.M\*\* de Carlos-López E\*\*.

\*División de Ciencias e Ingenierías, Universidad de Guanajuato  
adinmg@fisica.ugto.mx

Loma del Bosque No. 103 Col. Lomas del Campestre C.P 37150 León, Guanajuato

\*\*División de tiempo y Frecuencia, Centro Nacional de Metrología  
km 4.5 Carr. a Los Cues, . C.P. 76246 El Marqués Qro

**Resumen:** En este trabajo se presentan los avances en el Centro Nacional de Metrología en cuanto al desarrollo de un láser de pulsos ultracortos con frecuencia de repetición de hasta 822 MHz y con potencia promedio de 600 mW. Este láser es la base para la generación de un peine de frecuencias el cual será usado en aplicaciones en metrología, particularmente en la medición absoluta de frecuencias ópticas.

## 1. INTRODUCCIÓN

El número de aplicaciones de láseres de pulsos ultracortos ha tenido un aumento notable en los últimos años, las cuales cubren diversas áreas, tanto científicas como industriales. La importancia de los láseres de pulsos ultracortos reside en sus propiedades vistas tanto en el dominio del tiempo como en el de la frecuencia. En el dominio del tiempo, su señal consiste en pulsos ópticos de muy alta intensidad (con picos de potencia de hasta  $2 \times 10^{14}$  W) y tiempos de duración del orden de los femtosegundos. En el dominio de la frecuencia, el tren de pulsos se mira como un amplio espectro de modos equidistantes con una relación de fase bien definida entre ellos mismos (modos amarrados). Estos láseres de modos amarrados son el elemento central de los llamados peines de frecuencia, los cuales a su vez constituyen una herramienta muy poderosa que vincula las frecuencias del campo eléctrico en la región de las radiofrecuencias con frecuencias ópticas de una manera directa [1].

En los últimos años los peines de frecuencias han desempeñado un papel cada vez más importante en la metrología, particularmente en la metrología dimensional y de tiempo y frecuencia en donde el establecimiento de nuevos y cada vez más exactos patrones se orienta hacia los peines de frecuencias [2]. Así mismo, los láseres de pulsos ultracortos, y los peines de frecuencias, son utilizados como herramientas que ponen a prueba la validez de teorías en el campo de la Física fundamental [3].

En el presente trabajo se reportan los avances que se tienen en el desarrollo de un láser pulsado de Ti:Za, como parte fundamental del establecimiento del Patrón Nacional de Frecuencias Ópticas, en el

Centro Nacional de Metrología (CENAM), el cual a su vez se configura como base para los trabajos en el área de relojes ópticos en el CENAM.

En la sección 2 se presenta el arreglo experimental del peine de frecuencias. En la sección 3 se presentan algunas mediciones sobre el desempeño del peine y, finalmente, en la sección 4 se ofrecen las conclusiones.

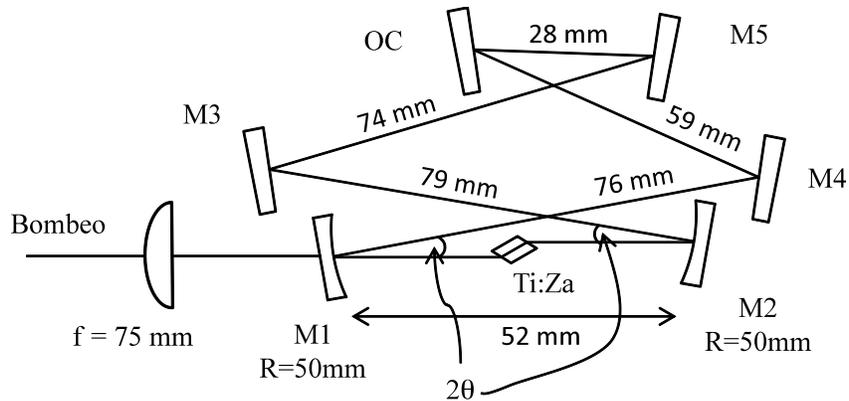
## 2. CONFIGURACIÓN EXPERIMENTAL

La presentación de la teoría del funcionamiento de los láseres pulsados y peines de frecuencia queda más allá de los propósitos de este artículo dado que el presente trabajo tiene por objetivo presentar el arreglo experimental utilizado para el desarrollo del peine de frecuencias del CENAM. Para los lectores interesados en los principios de operación de los peines de frecuencias se puede consultar los primeros cinco capítulos de la referencia [4].

El peine de frecuencias consta básicamente de tres componentes: una fuente de bombeo, un láser de pulsos ultracortos y una fibra no lineal. El resonador óptico es la parte central de un láser de pulsos ultracortos, el cual, en nuestro caso, se basa en una configuración tipo *anillo* de 6 espejos con un cristal de Ti:Za, en el cual se produce el llamado efecto Kerr-Lens [5]. Esta cavidad consta de un cristal de zafiro dopado con iones trivalentes de titanio (Ti:Za) el cual hace las veces de medio de ganancia. Los 6 espejos cuentan con una película de alta reflectividad en su primera cara en el ancho de banda de los 600-1100 nm, dos de ellos con un radio de curvatura de 50 mm. Un esquema de este arreglo se muestra en la figura 1. Las regiones de estabilidad del resonador óptico fueron calculadas

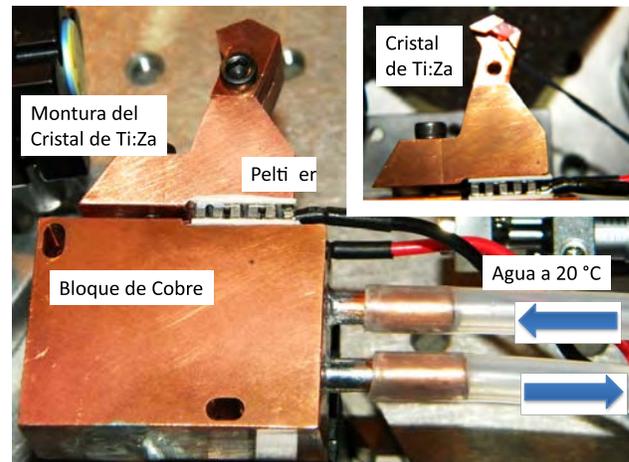
mediante el formalismo de matrices ABCD de acuerdo a [6]. Los cálculos fueron hechos para estabilidad del láser en onda continua (CW) con los parámetros experimentales como longitud total de la

cavidad, longitud del cristal de Ti:Za, ángulo  $\theta = 8.5^\circ$  y curvatura de los espejos cóncavos.



**Fig. 1.** Esquema de una cavidad en configuración tipo anillo con distancias aproximadas entre espejos. Los espejos M1, M2, M3 y M5 son espejos con compensación negativa de GVD (conocidos como “chirp mirrors”) y OC es el acoplador de salida.

A diferencia de las cavidades en línea donde la luz recorre un camino óptico del doble de la longitud de la cavidad, en los resonadores tipo anillo los pulsos recorren la cavidad en un solo sentido, lo que reduce el camino óptico y permite obtener frecuencias de repetición más altas, en nuestro caso cerca de 1 GHz. El medio de ganancia del láser pulsado es un cristal de Ti:Za con caras cortadas en ángulo Brewster, de 2.9 mm de camino óptico y con un coeficiente de absorción de  $5.9 \text{ cm}^{-1}$  a 532 nm. El cristal se mantiene montado en una base de cobre, cuya temperatura es controlada por un Peltier, éste es enfriado con un bloque de cobre por el cual circula agua a temperatura alrededor de los 20 °C controlada por un sistema refrigerante como puede apreciarse en la Fig. 2. En la salida del láser está colocado un acoplador óptico de 3% de transmitancia en el rango de los 630-1120 nm. La fuente de bombeo es un láser de onda continua de hasta 8 W de potencia a 532 nm (Verdi V-8) el cual es enfocado al cristal por una lente plano-convexa de 75 mm de distancia focal. El diámetro del haz en el foco es de 20 micrómetros. La longitud de la cavidad puede ajustarse desde los 36 cm hasta los 37 cm con su correspondiente Rango Espectral Libre entre los 0.82 GHz y 0.8 GHz. Los espejos etiquetados como M1 y M2 son espejos tipo chirp los cuales compensan la Dispersión de la Velocidad de Grupo (GVD por sus siglas en inglés) con  $-70 \text{ fs}^2$  y los espejos etiquetados como M3 y M5 juntos compensan  $-50 \text{ fs}^2$ , desde los 600 a los 1100 nm.

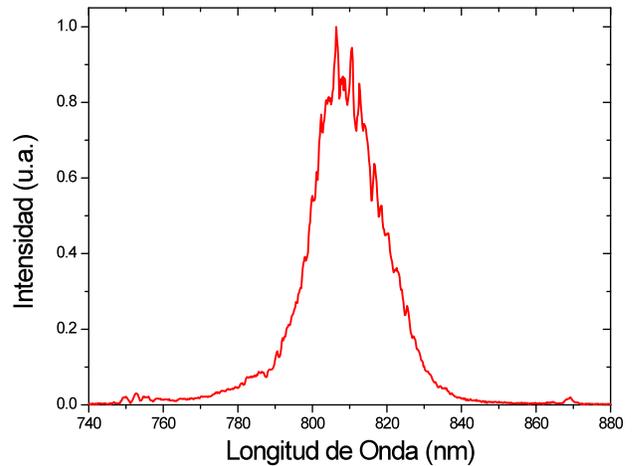


**Fig. 2.** Sistema de enfriamiento del cristal de Ti:Za. En la esquina superior izquierda se muestra al cristal de Ti:Za sin tapa.

De acuerdo a Magni et al [7], la generación de pulsos ultracortos depende del valor del índice de refracción no lineal del medio de ganancia, la potencia del láser intra-cavidad y la posición del cristal. Cuando la alineación de los elementos de la cavidad es óptima para tener una potencia de salida máxima en CW en modo TEM<sub>00</sub> se ajusta la distancia del espejo M1 al cristal de Ti:Za y del M1 al M2 con el objetivo de incrementar la probabilidad de generación de pulsos ultracortos [7]. Cabe indicar que una vez que se obtienen las condiciones óptimas los pulsos no se auto generan, sin embargo éstos pueden generarse al perturbar las

dimensiones de la cavidad por medio de un ligero golpe en la montura del espejo M4.

El láser de Ti:Za emite hasta 400 mW en CW por cada puerto del acoplador óptico (OC) en modo TEM<sub>00</sub>, esta radiación está cerca de los 810 nm cuando es bombeado con 6.4 W. Cuando el láser opera en modo pulsado (manteniendo su perfil TEM<sub>00</sub>), se observa un incremento de hasta 600 mW en uno de los puertos del OC, como resultado de un efecto de preferencia a la emisión pulsada, esto hace que en el otro puerto se detecte no más de 25 mW de potencia en CW. El láser pulsado opera a una frecuencia de repetición de 822 MHz emitiendo un espectro óptico con ancho a media altura (FWHM) de ~21 nm como puede ser observado en la Fig. 3. Dicho espectro corresponde a pulsos limitados por Transformada de Fourier con una duración de ~35 fs para un perfil tipo secante hiperbólica cuadrada. El láser se mantiene rutinariamente pulsando de manera continua sin necesidad de ajuste por más de 8 horas, tiempo suficiente para diversos tipos de mediciones y calibraciones de frecuencias ópticas. Una imagen del montaje experimental se muestra en la Fig. 4.



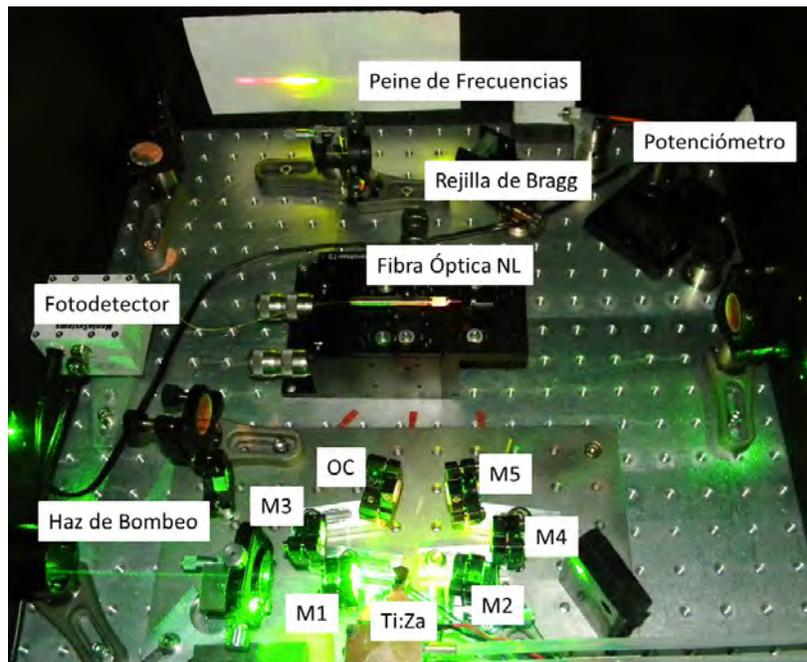
**Fig. 3.** Espectro óptico correspondiente al pulso ultracorto, el cual es un peine de frecuencias con ancho FWHM espectral de 21 nm centrado en 810 nm.

### 3. DESEMPEÑO DEL LÁSER PULSADO

Cada componente del peine de frecuencias está determinada por la siguiente relación:

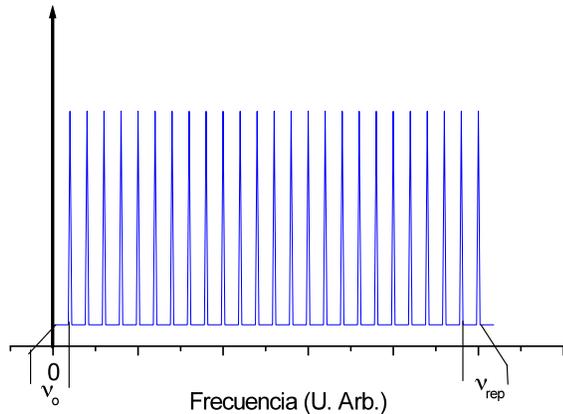
$$\nu_n = n\nu_{rep} + \nu_o \tag{1}$$

donde  $\nu_{rep}$  es la frecuencia de repetición del tren de pulsos,  $\nu_o$  es la frecuencia de corrimiento entre la



**Fig. 4.** Montaje experimental. En la imagen se muestra la ubicación de los elementos de la cavidad láser, la ubicación de los instrumentos de medición y la fibra óptica no lineal para generar el peine de frecuencias.

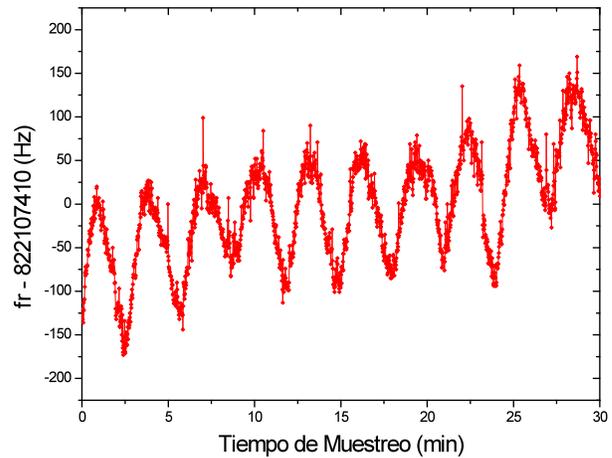
frecuencia cero y la frecuencia de repetición del pulso (ver **Fig. 5**);  $n$  es un número entero (cerca a  $1 \times 10^6$ ). La importancia en medir y caracterizar las frecuencias  $\nu_{rep}$  y  $\nu_o$  reside en que ambos parámetros determinan todas las frecuencias que componen al peine [8].



**Fig. 5.** Tren de pulsos en el dominio de la frecuencia. El espaciado en la distancia entre los dientes del pulso corresponde a la frecuencia de repetición  $\nu_{rep}$  del tren de pulsos. La frecuencia de corrimiento  $\nu_o$  depende de la diferencia de fase entre la velocidad de grupo y la velocidad de fase del tren de pulsos.

Con el propósito de caracterizar la frecuencia de repetición del peine de frecuencias, ésta se midió con un frecuencímetro (5350B de HP), el cual detecta la señal eléctrica que genera el fotodetector de avalancha (APD201 de Menlo Systems). La base de tiempo del frecuencímetro es referenciada a la salida de 10 MHz de un máser activo de hidrógeno con una estabilidad de partes en  $10^{15}$  a una hora. En la Fig. 6 se muestran los resultados de las mediciones por espacio de media hora. Cabe señalar que el láser pulsado puede operar durante más de 8 horas de manera continua, sin embargo para propósitos de medición de estabilidad únicamente se consideraron datos con menos de una hora. En el gráfico se observan oscilaciones periódicas en la frecuencia de repetición causadas por dilataciones térmicas (del orden de nanómetros) en el tamaño de la cavidad de anillo del láser de Ti:Za lo cual es a su vez inducido por la compensación en temperatura del sistema de enfriamiento del cristal de Ti:Za. El control de temperatura es un control tipo PID (proporcional-integral-diferencial) con un termistor (TH10K de Thorlabs) como sensor de temperatura el cual mide

cambios de temperatura en el orden de los mili Kelvin.

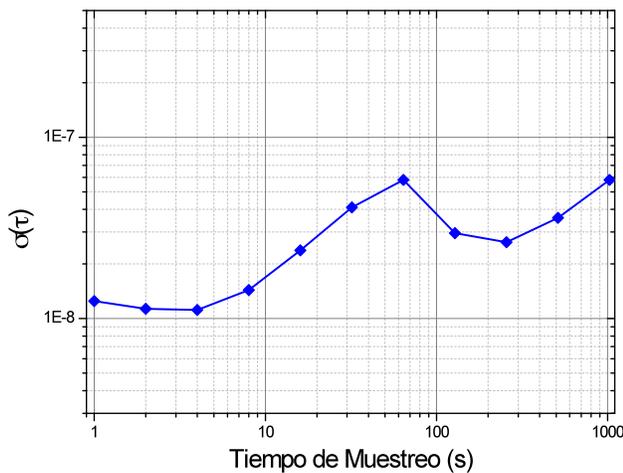


**Fig. 6.** Mediciones de frecuencia de repetición del tren de pulsos. El tiempo de compuerta del instrumento de medición fue de 1 segundo.

Para evitar al máximo las interacciones del medio ambiente, tanto mecánicas como térmicas, con el láser pulsado, el montaje experimental del mismo se encuentra dentro de una caja de aluminio con paredes de 25.4 mm de espesor y una tapa de acrílico de 20 mm de grosor. Esta caja se encuentra colocada sobre un tablero óptico que a su vez está sobre una mesa óptica, logrando así reducir de manera significativa la amplitud de las vibraciones mecánicas del orden de cientos de Hertz que podrían afectar la frecuencia de repetición del láser.

La medición de la estabilidad de la frecuencia de repetición de pulsación se realiza utilizando la varianza de Allan. Los resultados del análisis de estabilidad en frecuencia se muestran en la gráfica de la Fig. 7, en la cual se observa que de 2 a 4 segundos se tiene la mejor estabilidad, la cual es del orden de una parte en  $10^9$ . Para tiempos de promediación mayores a un segundo la estabilidad de frecuencia se ve reducida a consecuencia de las oscilaciones en la frecuencia de repetición observadas en la Fig. 6. Se ha identificado que existe transferencia de calor a través del poste que sujeta el controlador de temperatura del cristal de Ti:Za hacia la superficie donde están dispuestos los elementos ópticos del anillo del láser, dicha transferencia de calor ocasiona las fluctuaciones periódicas de frecuencia de la Fig. 6. De acuerdo a la relación (1) la estabilidad de la frecuencia de repetición de los pulsos ultracortos se puede transferir de manera directa al peine de frecuencias

ópticas (en los 600THz) hasta en partes en  $10^{13}$  puesto que desviaciones fraccionales en la frecuencia de los componentes ópticas del peine son iguales a las desviaciones de la frecuencia de repetición y offset. La estabilidad que transfiere el láser pulsado al peine puede llegar a ser del orden de la estabilidad del máser de hidrógeno que se encuentra en el CENAM. Por otra parte se puede mejorar el control de temperatura para reducir la inestabilidad por debajo de partes en  $10^7$  a tiempos mayores de un minuto con lo que se obtendría un mejor desempeño del peine.

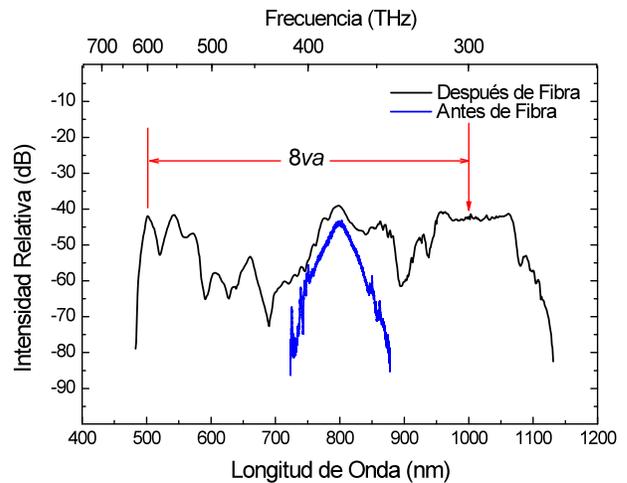


**Fig. 7.** Estabilidad en frecuencia de las mediciones mostradas en la Fig. 6.

Para determinar la frecuencia de corrimiento,  $\nu_o$ , es necesario incrementar el número de modos del peine hasta alcanzar un ancho mayor a una octava (doble de la frecuencia en lenguaje musical) mediante fibras no lineales. Actualmente el CENAM cuenta con una fibra no lineal con diámetro del núcleo de  $1.8 \mu\text{m}$ , dispersión cero a  $730 \text{ nm}$  y longitud de  $30 \text{ cm}$ , con la que hemos obtenido el espectro que se puede observar en Fig. 8 y se obtuvo satisfactoriamente el peine de frecuencias con un ancho espectral de más de una octava.

**4. CONCLUSIONES**

El CENAM ha desarrollado un láser de pulsos ultracortos con cristal de Ti:Zafiro el cual presenta una frecuencia de repetición de  $822 \text{ MHz}$  y potencia promedio de  $600 \text{ mW}$  cuando es bombeado con  $6.4 \text{ W}$  a  $532 \text{ nm}$  en CW.



**Fig. 8.** Peine de Frecuencias con ancho de banda de más de una octava. En color negro se muestra el espectro obtenido a la salida de la fibra óptica no lineal cuando es bombeada por el láser pulsado cuyo espectro se muestra de color azul y en Fig. 3.

El cálculo de la duración de los pulsos se obtuvo indirectamente mediante el Límite de su Transformada de Fourier usando el ancho a la altura media (FWHM) de su espectro el cual corresponde a los  $20 \text{ nm}$  de donde se infiere una duración de pulso de  $35 \text{ fs}$  con perfil tipo secante hiperbólica cuadrada.

Se logró la estabilidad mecánica y térmica suficiente para mantener al láser pulsando por más de 8 horas continuas, tiempo suficiente para experimentos que necesiten de más de una hora de mediciones.

Asimismo se generó satisfactoriamente el peine de frecuencias con un ancho de banda de más de una octava como puede observarse en la figura 8.

**REFERENCIAS**

[1] S. A. Diddams, D. J. Jones, J. Ye, S. T. Cundiff, J. L. Hall, J. K. Ranka, R. S. Windeler, R. Holzwarth, T. Udem and T. W. Hänsch, "Direct Link between Microwave and Optical Frequencies with a 300 THz Femtosecond Laser Comb", Phys. Rev. Lett., vol 84, pag. 5102-5105, 2000.

[2] S. A. Diddams, Th. Udem, J. C. Bergquist, E. A. Curtis, R. E. Drullinger, L. Hollberg, W. M. Itano, W. D. Lee, C. W. Oates, K. R. Vogel, D. J. Wineland, "An Optical Clock Based on a Single Trapped  $^{199}\text{Hg}$  Ion", Science, vol. 293, pag. 825-828, 2001.

- [3] T. Udem, A. Huber, B. Gross, J. Reichert, M. Prevedelli, M. Weitz and T. W. Hänsch, "Phase-Coherent Measurement of the Hydrogen 1S-2S Transition Frequency with an Optical Frequency Interval Divider Chain", *Physical Review Letters* 79 (14), 2646-2649 (1997).
- [4] J. Ye, S. T. Cundiff, "Femtosecond Optical Frequency Comb: Principle, Operation and Applications", Springer, 2010.
- [5] W. S. Pelouch, P. E. Powers, and C. L. Tang, "Self-starting mode-locked ring-cavity Ti:sapphire laser", *Opt. Lett.*, vol 17, pag. 1581-1583, 1992.
- [6] W. T. Silfvast, "Laser Fundamentals", Cambridge University Press, Cap. 12, pag. 402-428, 2004.
- [7] V. Magni, G. Cerullo, and S. De Silvestri, "Closed form gaussian beam analysis of resonators containing a Kerr medium for femtosecond lasers", *Opt. Comm.*, vol 101, pag. 5-6, 365 (1993).
- [8] T. Udem, J. Reichert, R. Holzwarth y T. W. Hänsch, "Accurate measurement of large optical frequency differences with a mode-locked laser", *Opt. Lett.*, vol 24, pag. 881-883, 2000.

# ESTABLECIMIENTO Y EVOLUCIÓN DE LA METROLOGÍA DE TIEMPO Y FRECUENCIA EN PANAMÁ

Raúl F. Solís B., Luis M. Mojica O.  
Centro Nacional de Metrología de Panamá  
Edificio 215, Ciudad del Saber, República de Panamá.  
+507 5173100, [rsolis@cenamep.org.pa](mailto:rsolis@cenamep.org.pa), [lmojica@cenamep.org.pa](mailto:lmojica@cenamep.org.pa)

**Resumen:** El Centro Nacional de Metrología de Panamá tiene como objetivo desde su creación, el posicionarse como la referencia nacional de la metrología y su desarrollo, apoyándose en el reconocimiento internacional como base para demostrar las capacidades del centro en el ámbito público y privado nacional. De los laboratorios que lo conforman, el Laboratorio de Tiempo y Frecuencia avanzó significativamente en los últimos 9 años, por su constante participación en las actividades metrológicas nacionales e internacionales, posicionando al centro como un lugar de desarrollo e innovación en metrología científica e industrial y su vinculación con los procesos productivos en Panamá.

## 1. INTRODUCCIÓN

El Tiempo Universal Coordinado (UTC) [1] es sostenido por la comparación de más de 370 patrones atómicos en 71 laboratorios, mediante las realizaciones locales denominadas UTC(k), y cuya diferencia entre UTC y UTC(k) [2] es mensualmente informada por la Sección de Tiempo del Bureau International des Poids et Mesures (BIPM), mediante la Circular T [3]. El Centro Nacional de Metrología de Panamá (CENAMEP), mediante la Secretaría Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación (SENACYT) adquirió dos patrones de Cesio 133 y los equipos básicos para realizar comparaciones y mediciones, desarrollando los primeros servicios básicos de calibración a la industria en octubre del año 2002, iniciando así el laboratorio de Tiempo y Frecuencia.

En el año 2003 el CENAMEP inicia su participación en el UTC, mediante el UTC(CNMP) en el Día Juliano Modificado (MJD) 52914, y en el año 2005 se incorpora al proyecto de la red de comparación de tiempo y frecuencia en tiempo real (SIMTFN) [4] del Sistema Interamericano de Metrología (SIM). Para finales del año 2011, el CENAMEP se incorpora al experimento piloto del BIPM, el Rapid UTC (UTC<sub>r</sub>) iniciado en enero de 2012. Entre los años 2005 a 2011, se verificó la conformidad del sistema de calidad de los servicios de calibración frente a la norma ISO 17025, para lograr incorporar las Capacidades de Medición y Calibración (CMC) en el BIPM. Como parte de los procesos de mejora, se aplicaron las recomendaciones del BIPM [5] realizando correcciones a la frecuencia de salida del reloj maestro (RM), para así disminuir la diferencia de tiempo aunque se afectase la estabilidad. Así se

realizaron las posteriores correcciones las cuales afectaron el peso de la participación frente a la escala de tiempo, pero permitieron estar dentro de los parámetros recomendados. Entre los años 2009 y 2010, gracias a los trabajos realizados a nivel internacional que sirvieron de apoyo para demostrar las capacidades de trabajo, se logra primero la declaración de los patrones atómicos como los Patrones Nacionales de Tiempo y Frecuencia de la República de Panamá [6], y luego se declara UTC(CNMP) como la Hora Oficial del Gobierno [7].

Al incrementar los conocimientos, se generaron las herramientas necesarias para reportar al BIPM la diferencia de tiempo entre UTC(CNMP), el RM y el reloj testigo mediante el comparador de fase multicanal (CFM), y luego se incorpora un generador de desvíos de frecuencia (GDF) el cual pasaría a ser la realización de UTC(CNMP) con lo que ya no se volverían a tocar la frecuencia de los patrones, aumentando su estabilidad y creando las bases para el desarrollo de nuevas áreas de trabajo en la metrología de tiempo y frecuencia en Panamá.

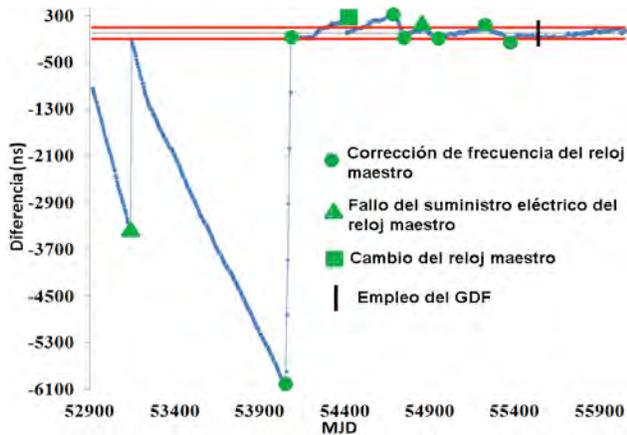
## 2. IMPLEMENTACIÓN DEL LABORATORIO

Lograr reconocimiento internacional como respaldo sólido al momento de posicionarse dentro del país como una referencia en metrología era la prioridad, ya que por las altas inversiones realizadas por la SENACYT, se debía demostrar resultados para seguir recibiendo apoyo. Una vez logrado el reconocimiento a nivel internacional, se debía consolidar los servicios de calibración y sus sistemas de calidad, y la diseminación de UTC(CNMP) debería ser un elemento para el

desarrollo de Panamá como centro logístico de la región y hacer que el mantenimiento del laboratorio fuera necesario por el bien de la sociedad.

**2.1. Desarrollo del UTC(CNMP)**

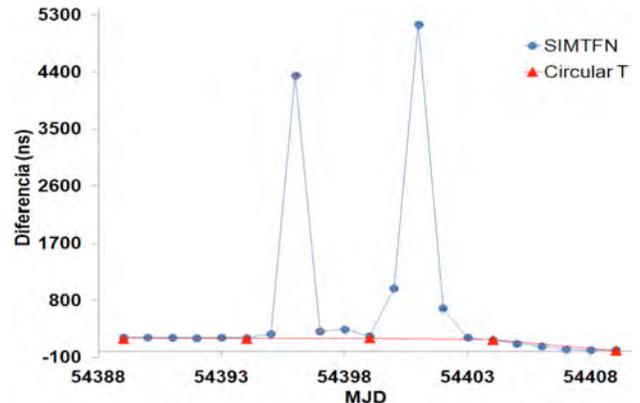
En el año 2002 y antes de iniciar los procesos de comparación, la Dra. Elisa Felicitas Arias visitó el laboratorio y aportó a su desarrollo con las primeras recomendaciones realizadas. Con los patrones atómicos, los distribuidores de pulsos y señales, y el TTS-2 (Time Transfer System), se escogió a uno de los dos patrones atómicos como el RM y se sincronizó a una señal proveniente de un oscilador disciplinado a GPS (GPSDO). Por la falta de experiencia en el manejo de los patrones y la baja demanda de servicios de calibración de alta exactitud, al RM no se le modificó ningún parámetro dejando que alcanzara la máxima estabilidad posible, mientras que el otro patrón sería un respaldo frente a cualquier cambio o daños del RM. En la Fig. 1, se puede apreciar el comportamiento de UTC(CNMP) y la banda de  $\pm 100$  ns a lo largo de 3130 días de trabajo.



**Fig. 1.** Comportamiento de UTC(CNMP) desde el MJD 52914 hasta el MJD 56044.

Después del entrenamiento en el CENAM en el año 2006, se procedió a realizarle una corrección a la frecuencia del patrón para disminuir la diferencia desde  $-6 \mu s$  hasta lo más cercano a cero posible en 30 días (pendiente de  $+200$  ns/día). Este cambio se reportó a la Sección de Tiempo para evitar que su algoritmo de escalas de tiempo fuera afectado y se estableció que las posteriores correcciones siempre fueran menores a  $10$  ns/día. Cerca de un año después, en el año 2007, el SIMTFN mostraba fluctuaciones recurrentes que no eran fácilmente apreciadas por el TTS-2. Se descubrió que la salida

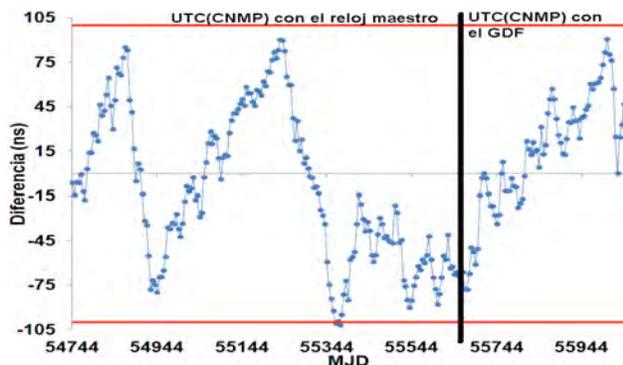
de  $10$  MHz del RM presentaba fluctuaciones mas no la de  $1$  PPS. Al momento de realizar las evaluaciones posteriores, se comparó los datos obtenidos por la Circular T y los datos obtenidos del SIMTFN. Esta comparación es mostrada en la Fig. 2.



**Fig. 2.** Comportamiento registrado del RM desde el MJD 54389 hasta el MJD 54409.

Por los resultados obtenidos y bajo la asesoría de la división de tiempo del CENAM, se procedió a sincronizar al patrón testigo con la señal de  $1$  PPS provenientes del RM y con ello asignar al testigo como el nuevo RM, nuevamente informando al BIPM sobre estos cambios, y ya que no se tenía un completo conocimiento del comportamiento y por el temor a causar algún daño al único patrón que quedaba, se esperaron cerca de  $285$  días antes de aplicarle cualquier corrección (cerca de  $10$  informes de la Circular T).

Con el CFM y los programas de control y supervisión instalado, se incorporó el otro patrón que había estado en reparaciones (demoró  $18$  meses por distintos trámites y la logística de su traslado) al proceso de comparación local. Una vez efectuadas las pruebas pertinentes, en febrero de 2010, se procedió a reportar al BIPM el informe mensual de la comparación local de los patrones, manteniendo el RM como la realización de UTC(CNMP). En el día MJD 55651 se procedió a instalar el GDF el cual pasaría a ser la nueva realización de UTC(CNMP), evitando así volver a modificar la frecuencia del RM mejorando la estabilidad de los patrones. En la Fig. 3 se puede apreciar las correcciones realizadas al RM y las correcciones realizadas al GDF.



**Fig. 3.** Comportamiento de UTC(CNMP) desde el MJD 54744 hasta el MJD 56044.

La cooperación y ayuda de colegas de otros institutos de metrología ayudaron a incrementar las capacidades del laboratorio mejorando los procesos de control y supervisión corrigiendo las deficiencias encontradas y, permitiendo desarrollar herramientas eficientes de supervisión de los parámetros internos de los patrones para conocer su envejecimiento [8]. Mediante un análisis de la estabilidad de frecuencia se establecieron los valores de estabilidad que debería tener UTC(CNMP) empleados para la estimación de la incertidumbre de las calibraciones y futuras CMC, basándose en los datos de la Circular T, el SIMTFN, los dos patrones, las especificaciones de fábrica y el GPSDO, empleando distintas herramientas estadísticas para la metrología de tiempo y frecuencia. También la política de participar en todos los foros metrológicos posibles para incrementar los conocimientos y las capacidades del laboratorio, motivó a incorporarnos al experimento piloto del UTCr (entre sus objetivos es disminuir el tiempo entre publicaciones de los resultados de UTC), por lo que se procedieron a modificar y crear los programas para poder asistir en el desarrollo de este proyecto del BIPM.

## 2.2. Servicios de calibración

En marzo de 2003, se desarrollaron dos servicios de calibración: de cronómetros (MIT) y de tacómetros de acople óptico (MFAO). Estos servicios emplean un contador de frecuencias, una tarjeta PCI procesadora de tiempo y frecuencia (con su programa de control) disciplinada a las señales de 10 MHz y 1 PPS de los distribuidores de señales, y un circuito que genera una luz estroboscópica de la señal de salida de la tarjeta. En el año 2005 los servicios se auditaron por Michael Lombardi (NIST) y el Dr. Jean-Simone Boulanger (NRC) para evaluar la conformidad del sistema con la ISO 17025 e ingresar estas CMC en el apéndice C del BIPM. Ya

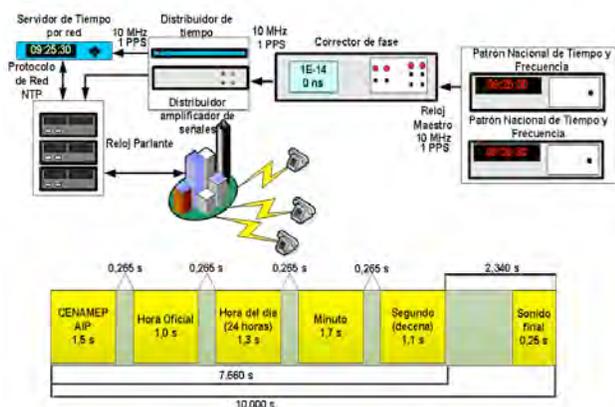
en los años 2006 y 2007, se inicia el establecimiento del sistema de calidad para los servicios de calibración de tacómetros de acople mecánico (MFAM) y calibración de centrifugas (GFR), empleando un tacómetro de acople óptico calibrado en el laboratorio, y se estableció por seguridad que la máxima medida se realizaría a  $15E+03$  r/min (usando la relación de que 60 r/min es 1 Hz, y r/min es revoluciones por minuto). Con la visita del Dr. José Mauricio López (CENAM) para evaluar la conformidad del sistema se acreditaron todos los servicios de calibración ofrecidos hasta el momento como una estrategia nacional para potenciar al Consejo Nacional de Acreditación (CNA) y las acreditaciones en el país.

En el año 2007, se realizaron las primeras calibraciones de generadores de señales y contadores de frecuencia y en 2008 una nueva visita por parte del Dr. José Mauricio López, verificó las capacidades del laboratorio, empezándose a desarrollar los sistemas de calidad de tres nuevos servicios de calibración: osciladores (OSC), sintetizadores de señales (SSF) y contadores de señales (CS), los cuales emplean dos contadores de frecuencia, mezcladores, filtros, amplificadores y dos generadores de señales todos disciplinados a la señal de 10 MHz y automatizados para poder mejorar la toma de datos. Una auditoría realizada por el Dr. Ricardo José de Carvalho (ONRJ), en el año 2010, verificó la conformidad de los servicios para incorporar nuevas CMC en el apéndice C, y en el año 2011 como parte de los 5 años de la vitalidad de la CMC de los servicios de calibración de MIT y MFAO, evaluándolos Michael Lombardi.

## 2.3. Servicios de diseminación de tiempo

El primer servicio desarrollado fue el Reloj Web en el año 2007, ya que era la manera más rápida de diseminar la hora con los recursos que se tenían, prefiriéndose trabajar con HTML, JavaScript y PHP que son fáciles de reconocer por la gran mayoría de navegadores de Internet con un archivo menor a 30 KB, ya que en el año 2007 todavía estaba muy de moda las conexiones de 56,6 Kbps. La página se aloja en una computadora de escritorio con el servidor web Apache instalado, sincronizándose continuamente al servidor de tiempo mediante un programa cliente del Network Time Protocol (NTP). Desde el año 2009 se monitorea el acceso y las tecnologías empleadas por los visitantes mediante herramientas gratuitas para mejorar sus capacidades de visualización y adaptación futuras.

El segundo servicio desarrollado fue la Hora por Voz en el año 2009, ya que se buscaba posicionar al centro como la fuente de referencia de tiempo por excelencia del país y, por eso bajo la guía y cooperación del CENAM, se desarrollaron tres sistemas basados en computadoras de escritorio modificadas con componentes de fácil acceso en el mercado local, dándoles una enorme flexibilidad de ajustes. En la Fig. 4, se muestra el esquema de funcionamiento del sistema y el formato del audio de la pista que indica la hora exacta.



**Fig. 4.** Esquema del funcionamiento del servicio de la hora por voz.

El último servicio desarrollado fue el Tiempo por Red, aprovechando el impulso logrado de la declaración de los patrones nacionales y UTC(CNMP) así como la Hora Oficial del gobierno. Este servicio emplea dos servidores NTP sincronizados a la señal de 1 PPS y respaldados en la señal de 10 MHz, permitiendo sincronizar cerca de 5 mil clientes sin degradar sus características. Por políticas del CENAMEP, el acceso está limitado solo a organismos públicos o privados por lo que hay que solicitar el acceso mediante un correo.

**3. RESULTADOS**

**3.1. Desarrollo del UTC(CNMP)**

Se tiene un sistema de referencia de tiempo y frecuencia con dos patrones atómicos, dos sistemas de comparación GPS multicanal, dos distribuidores de señales, el CFM y el GDF, cumpliendo la cadena de trazabilidad desde y hacia la realización del segundo. También se crearon 5 programas que supervisan los procesos de comparación y analizan los datos obtenidos, informando mediante email, cualquier problema encontrado. El resultado de la

caracterización de los patrones atómicos estableció los límites de estabilidad para poder brindar los servicios de calibración según la necesidad de la industria con cualquiera de los patrones disponibles, detallado en la Tabla 1:

Tau (s)	Allan Deviation (Hz/Hz)
1	7,52E-12
10	6,84E-12
100	1,82E-12
1000	5,82E-13
10000	2,06E-13
86400	6,29E-14
100000	5,49E-14
432000	2,79E-14
4320000	1,05E-14

**Tabla 1.** Valores de estabilidad asignados a la realización en frecuencia de UTC(CNMP).

**3.2. Servicios de calibración**

Se tienen 7 servicios de calibración, 5 con CMC registradas y 2 acreditados por el CNA (la Fig. 5 muestran las capacidades).

Servicio	Alcance	Unidad	U (k=2)	Reconocimiento
MIT	De 10 a 86400	s	0,05 s	CMC en 2006, actualizada en 2011
MFAO	De 0,5 a 250000	Hz	1,8E-08 Hz/Hz	CMC en 2006, actualizada en 2011
MFAM	De 50 a 15E+03	r/min	5E-04 (r/min)/(r/min)	Acreditación en 2007, en proceso de actualización (2012)
GFR	De 50 a 15E+03	r/min	5E-04 (r/min)/(r/min)	
OSC	100	kHz	6E-13 Hz/Hz	CMC en 2011
	1	MHz		
	5	MHz		
	10	MHz		
CF	De 1 a 1E+04	Hz	5E-06 Hz/Hz	CMC en 2011
	De 1E+04 a 1E+06	Hz	5E-10 Hz/Hz	
	De 1E+06 a 3E+09	Hz	5E-11 Hz/Hz	
SSF	De 1 a 225E+06	Hz	2E-11 Hz/Hz	CMC en 2011

**Fig. 5.** Capacidades de calibración actuales del laboratorio.

Estos servicios de calibración han generado 341 calibraciones en 9 años de trabajo, desarrollándose 6 programas para automatizar las calibraciones mejorando los tiempos de calibración y disminuyendo la presencia humana. También, como parte del trabajo se han desarrollado

capacitaciones sobre servicios de calibración a la industria en el área de tiempo y frecuencia.

### 3.3. Servicios de diseminación de tiempo

Los 3 servicios de diseminación tienen su mayor demanda entre las 05:00 y las 17:00 horas (UTC-5), que cubre la jornada de movilización y horario laboral en Panamá. Algunos otros datos asociados a la diseminación se muestran en la Tabla 2:

<b>Reloj Web</b>
Acceso por <a href="http://horaexacta.cenamep.org.pa/">http://horaexacta.cenamep.org.pa/</a>
Visitas desde su inicio: 688072
El 18,5% de los usuarios no usan Java
Visitas realizadas por Smartphones: 5713
Países de mayor acceso: Colombia, Canadá, Estados Unidos, España, Venezuela y México
<b>Tiempo por Voz</b>
Acceso (+507): 5173201, 5173202 y 5173203
Llamadas desde su inicio: 5331
<b>Tiempo por Red</b>
Acceso por email: <a href="mailto:servicios@cenamep.org.pa">servicios@cenamep.org.pa</a>
Sincronizaciones desde su inicio: 7387488
16 entidades financieras, de supervisión y de logística generan más pedidos

**Tabla 2.** Datos de los servicios de diseminación.

Una encuesta entre los años 2009 y 2011, muestra el impacto del uso de la hora, ya que en Panamá era cultural que la población mantenga hasta 10 minutos adelantados y las empresas de servicios hasta 15 minutos adelantados. Se verificó que al normar sobre la hora, la población sostenía diferencias menores a 3 minutos adelantados y las empresas menores a 5 minutos adelantados.

El incremento del trabajo en el laboratorio motivó su separación en tres laboratorios: Primario de Tiempo y Frecuencia, Secundario de Tiempo y Frecuencia y Diseminación de Tiempo y Frecuencia, teniendo solo una separación física parcial y una separación completa documental de cada laboratorio mientras se construye el nuevo edificio del CENAMEP.

## 4. DISCUSIÓN

### 4.1. Continuidad del trabajo y su futuro

Una única visión del trabajo a realizar, permitió seguir avanzando en el plan de posicionar al CENAMEP como una referencia de metrología de tiempo y frecuencia en la región a pesar del cambio

de personal en el año 2006 y, con el incremento a dos técnicos en 2008 se pudieron desarrollar más actividades incrementando el ritmo de trabajo tanto nacional como internacional. Con la llegada de un nuevo patrón atómico para finales del año 2012, se proyecta desarrollar el algoritmo de la escala de tiempo local con tres patrones de cesio. También se planea desarrollar nuevos servicios de calibración, diseminación y capacitación según los requerimientos de sincronización de las empresas de telecomunicaciones al momento de implementar sus sistemas de alta transferencia de datos, y se está trabajando en conjunto con las universidades estatales la creación de cursos especializados en metrología, como diplomado y maestría.

### 4.2. Eficiencia en los recursos y divulgación

Por la inversión realizada en el laboratorio (sin contar salarios y trámites administrativos) cercana a USD 300 000,00 en casi una década, se espera que la inversión pueda dar réditos o por lo menos no tantos gastos al centro, por lo que el personal se enfocó a optimizar los recursos empleando herramientas de bajo costo y la mejora de los procesos, disminuyendo los recursos que conlleva el mantenimiento del laboratorio. La ayuda que el laboratorio ha recibido de otros institutos y del SIM en los últimos años es cerca de USD 20 000,00 lo que al comparar resultados se expresa el buen aprovechamiento de los recursos brindados de ayudas internacionales en la mejora del laboratorio.

Como los patrones atómicos siempre cautivan al público en general, se ha aprovechado esto para volver el laboratorio como la punta de lanza en el concepto de divulgación y publicidad de la metrología en Panamá y, también, como fuente de innovación y desarrollo orientado a solucionar los problemas de la industria local y ser reconocidos como la referencia nacional en metrología, ya que lastimosamente si el público no puede palpar el trabajo del centro, se pone en peligro su misma continuidad.

### 4.3. Cooperar para avanzar

Como parte del bloque regional del SIM en tiempo y frecuencia, se puede palpar como la cooperación directa con los institutos más experimentados han mejorado el nivel técnico en solo un par de años al nivel que el laboratorio contribuye con la comunidad metrológica científica e industrial [9, 10, 11].

## 5. CONCLUSIONES

La metrología de tiempo y frecuencia en Panamá se ha basado en el trabajo continuo, transparente y enfocado al desarrollo de nuevas habilidades para cumplir con su rol de ser la mayor fuente de conocimiento técnico especializado en el país, manteniendo la labor social de brindar una referencia horaria para optimizar los procesos productivos que requiere la población. Este trabajo a lo largo de 9 años trajo como resultado un laboratorio maduro, pasando de solo mantener los patrones y brindar servicios básicos de calibración, a tener tres laboratorios especializados con sus sistemas de calidad funcionando conforme a la ISO 17025, cumpliendo sus labores científicas, comerciales y legales.

La especialización del personal, los recursos usados eficientemente y la constante cooperación con los miembros del grupo de trabajo incrementaron las capacidades del laboratorio, incorporando nuevos conocimientos y desarrollos con el fin de lograr disminuir costos de trazabilidad tanto interna como a los clientes, brindando soluciones a la industria y sosteniendo una base técnica y legal para apoyar a los organismos reguladores en su tarea de mejorar las condiciones del mercado en momentos donde la competitividad, la eficiencia en los recursos y el comercio justo son una necesidad para mejorar la calidad de vida de los habitantes de un país.

## AGRADECIMIENTOS

Se le agradece a la licenciada María Gabriela Alvarado, jefa de relaciones públicas de la SENACYT por prestar su voz para la implementación del servidor de tiempo voz.

## REFERENCIAS

- [1] E. F. Arias, The metrology of time, *Phil. Trans. R. Soc. A*, 363, 2289-2305 (2005).
- [2] BIPM key comparison database, "CCTF-K001.UTC: Calculation of the reference time scale UTC (Coordinated Universal Time)", ongoing, <http://www.bipm.org/en/cipm-mra/>.
- [3] BIPM, Circular T, monthly report, ISSN 1143-1393, acceso electrónico de la base de datos, <http://www.bipm.org/en/scientific/tfg/>, [Consulta: 9 de mayo de 2012]
- [4] M.A. Lombardi, A.N. Novick, J.M. 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," *NIST Journal of Research*, vol. 116, no. 2, pp. 557-572, March-April 2011.
- [5] BIPM, Need to improve world-wide time coordination to UTC recommendation S5 (1993), Report of the Comité Consultatif pour la définition de la seconde (12th meeting-1993) to the Comité International des Poids et Mesures, 1993.
- [6] Ministerio de Comercio e Industrias, Decreto Ejecutivo No.10 del 26 de enero de 2009 "Por el cual se declaran los patrones nacionales de la República de Panamá", Gaceta Oficial N° 26219, Ciudad de Panamá.
- [7] Autoridad Nacional para la Innovación Gubernamental, Resolución No.7 del 31 de mayo de 2010 "Por medio de la cual se adopta la Hora Nacional de Panamá, según definición del CENAMEP AIP, como la Hora Oficial para todas las Entidades del Estado", Gaceta Oficial No.26547-A, Ciudad de Panamá.
- [8] John A. Kusters, Leonard S. Cutler, "Long-term experience with Cesium beam frequency standards" Proceedings of the 1999 Joint Meeting of the European Frequency and Time Forum and the IEEE International Frequency Control Symposium, Besançon, France, IEEE Publication 99CH36313, pp. 159-163, April, 1999.
- [9] R.F. Solis, L.M. Mojica, H. Sanchez, O.G. Fallas, J.M. López-Romero, F. Jiménez, H. Diaz, H. Postigo, D. Perez, W. Adad, V. Masi, A. Ibrahim, M.A. Lombardi, B. Hoger, R. de Carvalho, J.L.M. Kronenberg, G.C. Orozco, T. Reddock, D Slomovitz, and L. Trigo, "An Interlaboratory Stopwatch Comparison in the SIM Region," *Measure: The Journal of Measurement Science*, vol. 6, no. 3, pp. 56-62, September 2011.
- [10] Luis M. Mojica O., Raúl F. Solis B., "Sistema de bajo costo para calibración automatizada de cronómetros digitales", Proceedings of the XVIII TC 4 IMEKO Symposium and IX SEMETRO, 2 pp, September 2011.
- [11] Luis M. Mojica O., Raúl F. Solis B. "Error de tiempo en cronómetros digitales en base a mediciones de intervalo de tiempo y frecuencia" Proceedings of the XVIII TC 4 IMEKO Symposium and IX SEMETRO, 2 pp, September 2011.

# A NEW ALGORITHM FOR CLOCK WEIGHTS FOR THE SIM TIME SCALE

J. M. López R<sup>1</sup>, M.A. Lombardi<sup>2</sup>, N. Díaz<sup>1</sup>, E. de Carlos L.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> División 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, fax ++52 442 2153904, e-mail edlopez@cenam.mx

<sup>2</sup> NIST Time and Frequency Division  
Boulder, Colorado, United States of America

**Abstract:** The Sistema Interamericano de Metrología (SIM) time scale, known as SIMT, was developed by combining the local time scales maintained by national metrology institutes (NMIs). SIMT became operational in January 2010 and is disseminated every hour via the Internet. SIMT is an ensemble time scale that treats the local time scales,  $SIMT(k)$ , as individual clocks. This paper discusses a new weighting algorithm that was implemented in February 2012. The algorithm features an accuracy factor that proportionally limits the clock weights, based on the inverse of their relative frequency offset with respect to SIMT.

## 1. Introduction

It is a well-known fact that the base unit of time, the second, can be realized with smaller uncertainties than the other base units of the International System (SI). Time scales act as a bridge between the realization of the unit of time and the time measurement necessities in science, industry and society. Thus, producing a stable and accurate time scale that is accessible to a wide range of users is often a primary responsibility of an NMI.

The Bureau International des Poids et Mesures (BIPM) recently began a pilot experiment to compute Coordinated Universal Time (UTC) every week as opposed to every month, with the aim of increasing accessibility to this international time reference [1]. This SIM region has emphasized time scale accessibility for a number of years, beginning in 2005 when a network was developed to automate comparisons of national time references in real-time [2]. The SIM time scale that followed, SIMT, has been operational since January 2010, and its values are disseminated every hour via the Internet. SIMT is an ensemble time scale that treats the local SIM time scales,  $SIMT(k)$ , as individual clocks [3, 4].

This paper discusses a new weighting algorithm for SIMT that limits the contribution of  $SIMT(k)$  scales to SIMT by an amount proportional to the inverse of their relative frequency offset with respect to SIMT. By doing so, the new algorithm has increased both the stability and the accuracy of SIMT.

Section 2 briefly describes the SIM time network (SIMTN) that produces the raw data for the SIMT computations. Section 3 provides an overview of

the SIMT algorithm. The new weighting algorithm for SIMT is presented in Section 4. Section 5 compares the performance of SIMT before and after the implementation of the new weighting algorithm. Finally, we present conclusions in Section 6.

## 2. The SIM Time Network (SIMTN)

The SIMTN continuously compares the local SIM time scales to each other, and produces measurement results in near real-time. The comparisons are performed via the Global Positioning System (GPS) common-view and all-in-view techniques with multi-channel, single frequency (L1 band) receivers. The measurement data are exchanged and published via the Internet [2]. The SIMTN has operated continuously since 2005, and 18 nations have joined the network as of May 2012. SIMTN servers located at NRC in Canada, CENAM in Mexico, and at NIST in the United States host software that processes and displays measurement data whenever requested by a user. All three servers are linked from the SIM time and frequency working group website: <http://tf.nist.gov/sim>

Each server publishes web pages that display a grid containing the most recent time differences between SIM NMIs. The grids are updated every 10 minutes. When a user “clicks” a time difference value displayed on the grid, a phase plot of the comparison will appear. The phase plots can include up to 200 days of data, and the Time deviation and Allan deviation values for the selected data are automatically calculated and displayed. The SIMTN also generates a “data feed” that

provides the clock comparison data that SIMT needs for its time scale computations.

The SIMTN allows all SIM NMIs to check the performance of their local time scales whenever necessary. The rapid publication of data has made it easy to quickly identify local time scale fluctuations and failures, a key benefit to NMIs that disseminate time or frequency within their countries, or who use their time scale as a reference for calibrations. A detailed description of the SIMTN, including an uncertainty analysis of its comparisons (typically less than 15 ns,  $k = 2$ ), is provided in [2]. A discussion of benefits that the SIMTN provides to SIM NMIs is given in [5].

Approximately 25 cesium clocks and 9 hydrogen masers contribute data, in one way or another, to the SIMTN. This large number of atomic clocks, along with the data collection and processing capabilities of the SIMTN, made it possible to construct SIMT.

### 3. The SIM Time Scale (SIMT)

Time keeping requires reliability, accessibility, stability, and accuracy. To prevent time scales from being susceptible to a single point of failure, they are often designed to use more than one clock. The set of multiple clocks employed by a time scale is known as the clock ensemble. The time scale output is generated by combining time differences obtained from measurements of the individual clocks in the ensemble. The process of combining clock data usually involves a weighted average, and the best performing clocks are given the most “weight” in the time scale computation. When appropriately designed, and with some restrictions, a time scale can have metrological characteristics that are superior to any single clock within the ensemble.

There are a variety of applications for time scales, and thus there is no “best” algorithm for combining the time differences among the clocks of the ensemble. This is evident when examining the UTC and UTC( $k$ ) time scales. UTC is a virtual time scale, meaning that it produces no physical signal, and is generated with a post-processing scheme that introduces delays in its calculations. The goal in generating UTC is to make it as stable as possible in the long term, as it serves as an international reference. In contrast, the UTC( $k$ ) scales generated in the laboratories of the NMIs produce physical

signals that support real work. For example, they can provide the reference for time signal broadcasts or for frequency and time calibrations. Because time scales can have different applications, it makes sense that different criteria should be used to build them. Therefore, the models that predict clock behavior, the weighting procedures, the periodicity of computing the time scale, the methods used to steer a time scale, and so on, often differ.

SIMT was constructed with specific requirements: i) to be produced in near real time, ii) to be a virtual time scale without a physical signal, iii) to use the local time scales of the SIM NMIs, SIMT( $k$ ), as the “clocks” of its ensemble, and iv) to avoid dependence on any single clock. In short, SIMT was designed to be an instantly accessible reference that could monitor and support the performance of local SIM time scales and operational timing systems.

To understand how SIMT works, consider that at the current time  $t$ , the prediction  $\hat{x}_k(t + \tau)$  for the time difference  $\hat{x}$  of the clock  $k$  with respect to SIMT at time  $t + \tau$  can be written in terms of a known set of parameters. These parameters include: i) the time difference  $x_k(t)$  of clock  $k$  with respect to the SIMT at time  $t$ ,  $x_k(t)$ , ii) the fractional frequency difference  $y_k(t)$  of clock  $k$  with respect to the SIMT at time  $t$ , and iii) the parameter  $D_k$ , which takes into account the drift of  $y_k(t)$  during the time interval  $(t, t + \tau)$ , as follows

$$\hat{x}_k(t + \tau) = x_k(t) + [y_k(t) + D_k \tau] \tau + \dots \quad (1)$$

Eq. (1) can be easily accepted because it can be seen as a Taylor expansion of the function  $x_k$  around the value  $x_k(t)$  for a time interval of  $\tau$ . Note that the frequency (rate) of SIMT is a free parameter that will drift over time due to measurement noise, and might eventually require steering.

Once the (future) time  $t + \tau$  is reached, the time differences between clocks can be obtained from the SIMTN data feed via the Internet, so it is possible to compute the value of the time scale SIMT for that  $t + \tau$  time. Of course, the predicted value of SIMT, computed at time  $t$  for the time  $t + \tau$ , will not necessarily be equal to the computation of SIMT at

time  $t + \tau$ . However, the SIMT value, predicted at time  $t$  for  $t + \tau$ , can be corrected by the time difference measurements at  $t + \tau$  by using the relation

$$x_k(t + \tau) = \sum_{j=1}^N \omega_j [\hat{x}_j(t + \tau) - x_{jk}(t + \tau)] \quad (2)$$

where  $x_{jk}$  is the measured time difference between clock  $j$  and clock  $k$  at time  $t + \tau$ .

The prediction  $\hat{y}_k(t + \tau)$  of the fractional frequency deviation of clock  $k$  with respect to SIMT, at time  $t + \tau$ , is made according to

$$\hat{y}_k(t + \tau) = \frac{\hat{x}_k(t + \tau) - x_k(t)}{\tau} \quad (3)$$

When the (future) time  $t + \tau$  is reached, the correction for the frequency prediction can again be made through an exponential filtering defined by

$$y_i(t + \tau) = \frac{1}{1 + m_i} [\hat{y}_i(t + \tau) + m_i(\tau)y_i(t)] \quad (4)$$

where  $m_i$  is a parameter that contains information about the averaging period when reaching the floor noise in clock  $i$ , given by the relation

$$m_i(\tau) = \frac{1}{2} \left[ \sqrt{\frac{1}{3} + \frac{4}{3} \frac{\tau_{\min,i}^2}{\tau^2}} - 1 \right] \quad (5)$$

Here,  $\tau_{\min,i}$  is the integration period at which the noise floor of clock  $i$  is reached.

#### 4. The new algorithm for SIMT weights

For weights  $\omega_i$ , the condition of normalization is, of course, kept at the SIMT computation algorithm as

$$\sum_{i=1}^N \omega_i = 1. \quad (6)$$

In order to have a mechanism to increase or decrease the weight for a single clock according to its frequency stability, the weights can be defined as inversely proportional to the frequency stability, which, in turn, can be estimated by use of the Allan deviation. Thus, the basic SIMT criteria for clock

weighting were originally defined (from January 1, 2010 to February 8, 2012) as:

$$\omega_i \propto \frac{1}{\sigma_i(\tau)} \quad (7)$$

where  $\sigma_i(\tau)$  is the Allan deviation of the clock  $i$  for  $\tau = 10$  days, computed from the previous 50 days of SIMTN data. This long integration period was selected to minimize the influence of the common-view time transfer noise that is inherent in the SIMTN data, and thus to provide a truer picture of the actual performance of the clocks.

With the aim to improve the stability of SIMT, the weighting algorithm was modified on February 9, 2012, to include an “accuracy factor” as follows:

$$\omega_i \propto \frac{1}{\sigma_i(\tau)} \times \frac{1}{\Delta f_i} \quad (8)$$

where  $\Delta f_i$  is the relative frequency offset of the contributing clock with respect to the SIMT frequency. The weighting computation is made every 24 hours, at 0 hours, 0 minutes UTC. Thus, the weighting factor assigned to a clock remains constant throughout the UTC day.

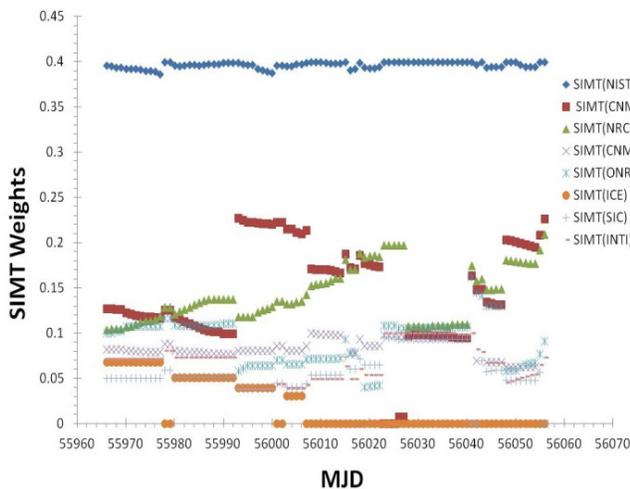
The NMIs that operate ensemble time scales are allowed to have a weight as large as 40 %. The laboratories that operate time scales consisting of a single cesium clock have a weight limit of 10 %. Finally, NMIs without a cesium clock are not allowed to contribute to SIMT (their weight is 0). However, a time difference for all NMI time scales, SIMT – SIMT( $k$ ), is computed and published every hour.

If an NMI contributes to both SIMT and UTC, then SIMT( $k$ ) and the UTC( $k$ ) scales can be considered as equivalent at their source, because they are generated with the same clocks, algorithms, and equipment. However, there can be a time offset between SIMT( $k$ ) and UTC( $k$ ), due to the physical point within the laboratory where the time scale output is defined, and also due to delays introduced by cables. It is also important to emphasize that the laboratories that contribute to both SIMT and UTC operate two separate time transfer systems, and a lower-noise system is often used for the UTC contribution.

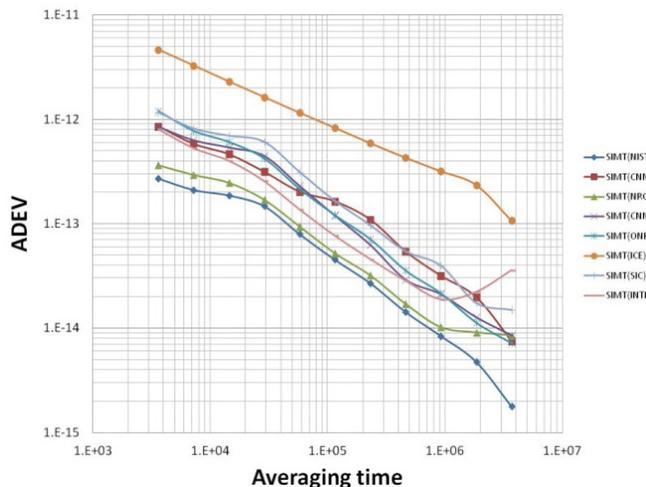
### 5. Frequency stability of SIMT

This section compares results before and after the new weighting algorithm was implemented on February 9<sup>th</sup>, 2012.

Figure 1 shows the weights assigned to the eight laboratories contributing to SIMT during the first three months that the new algorithm was in use (February 9, 2012, to May 9, 2012). Note that, due to its high stability and accuracy, the weight assigned to SIMT(NIST) is usually near the 40 % limit. Note also that the weight of SIMT(ICE) in Costa Rica was dropped to zero on April 15<sup>th</sup>, due to a cesium clock failure.

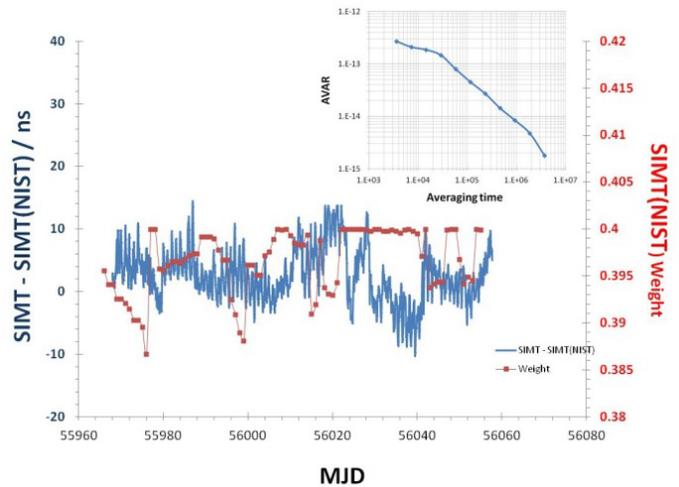


**Figure 1.** Weight assignments for the SIMT computation as determined by the new algorithm.

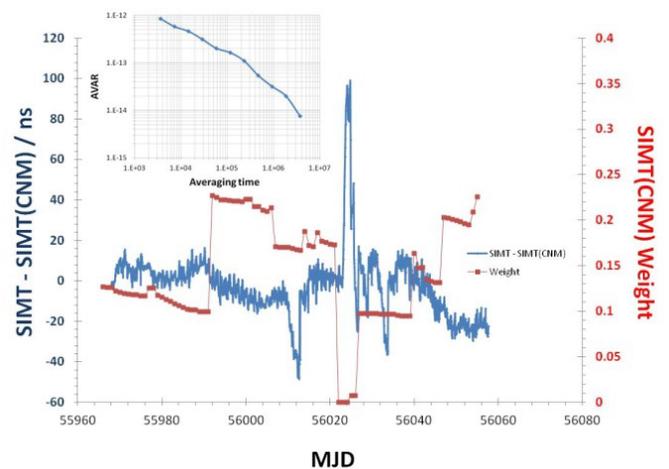


**Figure 2.** Frequency stability of the SIMT- SIMT(k) differences for the SIM NMIs contributing to SIMT.

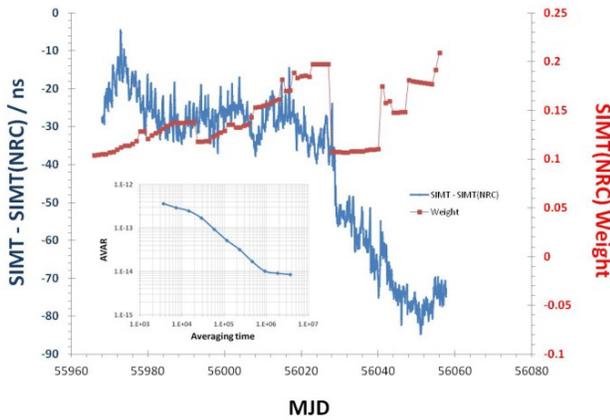
Figure 2 shows the frequency stabilities for the SIMT(k) “clocks” that contribute to SIMT. Figures 3 through 6 show the SIMT – SIMT(k) time differences for the February 9, 2012, to May 9, 2012 period. Here we show the weights (on the right vertical axis) as a function of the Modified Julian Date (MJD). The graph inset shows the frequency stability of the SIMT – SIMT(k) comparison. In figure 4 can be noticed zero values for CENAM weights around 56025 MJD due to a large frequency shift on the CENAM time scale. Actually this is a good example of how the new weight factor works. In figure 6, there is a point of weight zero for ONRJ that could be caused also by a large frequency shift on SIMT(ONRJ).



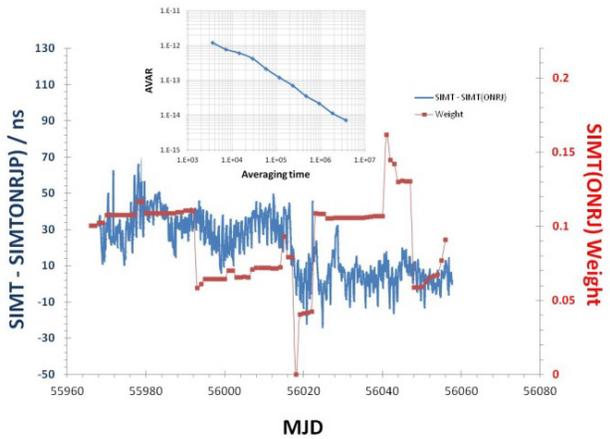
**Figure 3.** SIMT(NIST) in the United States compared to SIMT. The inset shows the stability of the comparison.



**Figure 4.** SIMT(CNM) in Mexico compared to SIMT. The inset shows the stability of the comparison.



**Figure 5.** SIMT(NRC) in Canada compared to SIMT. The inset shows the stability of the comparison.

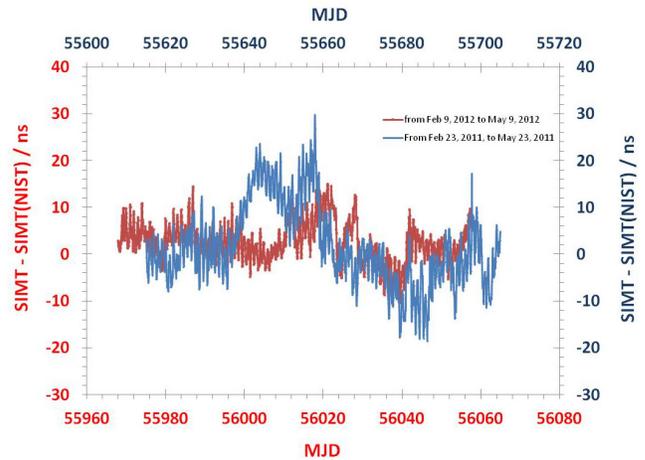


**Figure 6.** SIMT(ONRJ) in Brazil compared to SIMT. The inset shows the stability of the comparison.

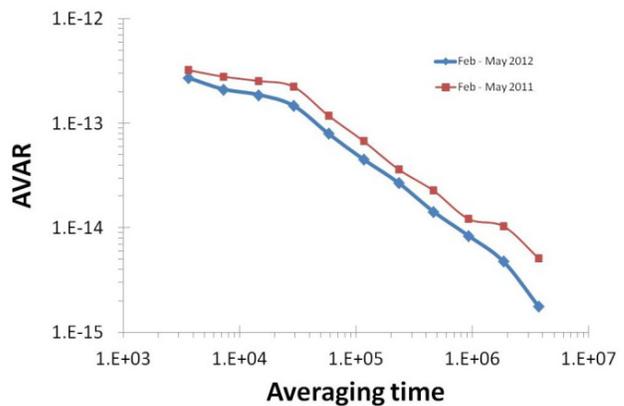
Figure 7 shows two measurements, each covering an interval of about 90 days, of SIMT - SIMT(NIST). The first measurement (blue color graph) corresponds to the period from February 23, 2011, to May 23, 2011, when the original weighting algorithm (Eq. 7) was in use. The second measurement (red color graph) corresponds to the period from February 9, 2012, to May 9, 2012, when the new weighting algorithm (Eq. 8) was in use. The results show that the dispersion of values was reduced with the new algorithm.

Figure 8 shows the Allan deviation of SIMT - SIMT(NIST) before and after the new algorithm was implemented, showing visible improvement at all averaging intervals. We assume that the

SIMT(NIST) scale had the same frequency stability in 2011 and 2012, and that the improvement shown with the new algorithm in 2012 is due to an improvement in the stability of SIMT.



**Figure 7.** SIMT - SIMT(NIST) time differences. The blue trace was recorded with the original weighting algorithm, the red trace with the new algorithm.



**Figure 8.** SIMT - SIMT(NIST) frequency stability. The red trace was recorded with the original weighting algorithm, the blue trace with the new weighting algorithm.

## 6. Conclusions

We have presented a new algorithm for the computation of SIMT that limits the clock weights with an accuracy factor that is inversely proportional to the relative frequency offset between the contributing clock and SIMT. The new weighting

algorithm has improved the frequency stability of SIMT in the short, medium and long term.

### References

- [1] E F Arias, G Panfilo and GPetit, "Timescales at the BIPM," *Metrologia*, vol. 48, pp. S145 – S153, 2011.
- [2] 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. 557-552, March-April 2011.
- [3] J. M. López-Romero, N. Díaz-Muñoz, and M. A. Lombardi, "Establishment of the SIM Time Scale," *Proceedings 2008 Simposio de Metrología, Querétaro, México, October 2008.*
- [4] J. M. López-Romero, M. A. Lombardi and N. Diaz-Muñoz, "SIM Time Scales," *Proceedings Simposio de Metrologia 2010, Queretaro, Mexico, October 2010.*
- [5] 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.

# SINCRONIZACIÓN DE LA HORA OFICIAL CON SERVIDOR NTP CRONOS DEL CENAM

Francisco Javier Jiménez Tapia, J. Mauricio López Romero  
 División 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, fax ++52 442 2153904, e-mail [fjimenez@cenam.mx](mailto:fjimenez@cenam.mx)

**Resumen:** El CENAM, a través del laboratorio de Escalas de Tiempo de la División de Tiempo y Frecuencia brinda servicios de sincronía con La Hora Oficial de Los Estados Unidos Mexicanos por internet a través de servidores de tiempo. En este trabajo se presentan resultados de medición del nivel de sincronía con el que dichos servicios se están diseminando, siendo éste un dato interés para los usuarios del servicio pues revela las incertidumbres alcanzadas en los niveles de sincronía vía NTP.

## 1. INTRODUCCIÓN

Una de las funciones del Centro Nacional de Metrología es diseminar las exactitudes de sus patrones por medio de servicios tecnológicos de la más alta calidad, para incrementar la competitividad del país, contribuir al desarrollo sustentable y mejorar la calidad de vida de la población. El CENAM, a través del laboratorio de Escalas de Tiempo de la División de Tiempo y Frecuencia, pone a disposición de toda la población diversos servicios cuyo principal objetivo es el de transferir la Hora Oficial del País. Para desempeñar esta tarea, la División de Tiempo y Frecuencia del CENAM ha desarrollado diversos mecanismos, desde los más simples como el servicio de la Hora Oficial por teléfono donde se anuncia con voz la hora, para propósitos comunes; hasta los más sofisticados como es el caso de la diseminación de la Hora Oficial de forma encriptada y segura para aplicaciones altamente demandantes en seguridad de la información. En este trabajo se presenta el estudio del nivel de sincronía alcanzado en el servicio de diseminación de la Hora Oficial por internet el cual consiste básicamente en difundir la hora a través de internet mediante el protocolo de sincronización NTP (*Network Time Protocol*). A efecto de brindar el servicio referido el CENAM cuenta con servidores de tiempo dedicados exclusivamente para este propósito. La Hora Oficial es generada a partir de la escala de Tiempo Universal Coordinado del CENAM, conocida internacionalmente como UTC(CNM).

## 2. LAS ESCALAS DE TIEMPO UTC Y UTC(CNM)

La definición de la unidad de tiempo del Sistema Internacional de unidades (SI), el segundo, adoptada en la 13<sup>a</sup> Conferencia General de Pesas y Medidas en 1967 [1], abrió la posibilidad de realizar la unidad de tiempo con alto nivel de exactitud. En la actualidad el segundo se realiza con incertidumbres del orden de 3 partes en  $10^{16}$  [2]. Con la realización de la unidad de tiempo se abre también la posibilidad de medir duración de intervalos de tiempo con muy alto nivel de exactitud. Por otro lado, la solución de problemas de sincronía a gran escala requiere de un elemento adicional, a saber, escalas de tiempo. En términos breves, una escala de tiempo es el resultado de integrar (sumar) unidades de tiempo (que pueden ser, o no, coincidentes con la unidad de tiempo del SI) de manera continua e infinita, en donde el origen (el cero de la escala), una vez fijo, no se mueve. Existen diferentes escalas de tiempo de amplio uso, entre ellas: *i*) la escala de Tiempo Universal, UT1. Ésta es una escala de tiempo astronómica cuya unidad básica es definida, y medida, en términos de los movimientos de rotación de la tierra [3]. *ii*) la escala de Tiempo Atómico Internacional, TAI. La unidad básica de esta escala es coincidente con la definición de la unidad de tiempo del SI, la cual es generada por el *Bureau International des Poids et Mesures*, BIPM. *iii*) la escala de Tiempo Universal Coordinado, UTC. Esta escala es generada también por el BIPM en base al TAI y al UT1 de acuerdo a las siguientes relaciones:

$$UTC - TAI = n, \quad (1)$$

$$|UTC - UT1| \leq 0,9s, \quad (2)$$

donde  $n$  es un número entero de segundos. La ecuación (1) establece que las diferencias entre el UTC y el TAI son siempre iguales a un número entero de segundos, mientras que la ecuación (2) restringe al UTC para que no difiera del UT1 más allá de 0,9 segundos. De esta forma, la unidad básica del UTC es igual a la unidad del TAI, mientras que el número de segundos del año depende de las condiciones de rotación de la tierra. Para asegurar el cumplimiento de la condición (2) se requiere introducir periódicamente segundos intercalares al tiempo UTC. En caso de ser necesario, estos segundos son introducidos a las 24h00 UTC preferentemente los días 31 de diciembre o 30 de junio, en ese orden. Desde 1972 hasta la fecha se ha acumulado una diferencia de 34 segundos entre el UTC y el TAI, esto es  $n = -34$  s. Al momento de escribir este artículo está programada la inserción de un segundo intercalar más para el día 30 de junio del 2012 a las 24h00 UTC [4]. El organismo internacional encargado de tomar la decisión de la inserción, o no, de los segundos bisiestos en el UTC, asegurando el cumplimiento de la relación (1), es el *International Earth Rotation and Reference Systems Service* (IERS) [5]. En la generación del TAI y del UTC el BIPM recibe información de alrededor de medio centenar de laboratorios alrededor del mundo los cuales participan con datos de sus escalas de tiempo UTC locales. Las escalas de tiempo locales son denotadas como UTC( $k$ ), donde  $k$  es un acrónimo para cada laboratorio. Por ejemplo, para el CENAM,  $k = CNM$ . Es importante señalar que tanto el UTC como el TAI son escalas de tiempo virtuales (no existe una señal física que define dichas escalas de tiempo), mientras que las escalas de tiempo UTC( $k$ ) y TA( $k$ ) son escalas de tiempo reales (existe una señal física que materializa dichas escalas). El Centro Nacional de Metrología, CENAM, genera la escala de tiempo que constituye la predicción de los Estados Unidos Mexicanos al UTC, el UTC(CNM). El UTC(CNM) es una escala de tiempo real generada por un conjunto de relojes atómicos que se mantienen en operación continua en los laboratorios de la División de Tiempo y Frecuencia del CENAM. El CENAM ha implementado un algoritmo matemático que le permite combinar las mejores características metrológicas de todos los relojes atómicos con los que cuenta y obtener, del conjunto, un promedio ponderado que depende principalmente de las estabilidades de los propios relojes [6]. Así, mediante este conjunto de relojes atómicos el CENAM genera la escala UTC(CNM) la cual es materializada en un pulso por segundo de alta calidad y cuya estabilidad en frecuencia para

tiempos de promediación de varias semanas es del orden de partes en  $10^{15}$ .

### 3. EL PROTOCOLO NTP

Alrededor de 1980 se diseñó un protocolo para sincronizar el reloj de la computadora central en un sistema informático complejo, esa implementación llevó el nombre de Servicio de la Hora por Internet (*Internet Clock Service, ICS*) [7]. Pocos años más tarde, al final de esa misma década, en la *Digital Equipment Corporation*, dedicada a fabricar computadoras, desarrollaron el protocolo de sincronización nombrado Servicio de Sincronización Digital de la Hora (*Digital Time Synchronization Service, DTSS*). Al mismo tiempo en la *Toronto University* desarrollaban un software con el mismo propósito que fue bautizado como xntp. En 1993 se combinaron ambas ideas y nació el protocolo NTP, con la capacidad de sincronización de hasta 1 microsegundo de forma experimental. Así, desde 1994 subsiste el protocolo Network Time Protocol, NTP. En términos breves, el propósito del NTP es revelar el desajuste del reloj local del cliente en comparación con el reloj local del servidor NTP. El cliente envía un paquete de solicitud de hora (UDP) al servidor cuya hora. En dicha solicitud va marcada la hora local de la computadora en una Estampa de Tiempo (*Time Stamp*). Una vez que el servidor recibe la petición éste devuelve la estampa de tiempo con la información de su hora. En este proceso el tiempo de tránsito de las estampas de tiempo a través de la red de comunicaciones (internet) es medido en ambos sentidos midiendo de esta manera el tiempo total de tránsito (*Round Trip Delay*) Una vez que la computadora del cliente recibe la información del servidor el software NTP del cliente calcula el desajuste del reloj local en comparación con el servidor NTP y procede a la sincronización corrigiendo la hora del reloj local por la cantidad correspondiente. El funcionamiento del protocolo NTP consiste esencialmente en establecer una ruta hacia el servidor de tiempo especificado, calcula el tiempo que tarda en viajar la Estampa de Tiempo desde el punto en el que se hace el requerimiento hasta el servidor de tiempo y de regreso (*Round Trip Delay*), después compensa ese retardo y posteriormente envía la estampa o sello de tiempo para sincronizar el equipo de computo del cliente. Servicios de sincronización de tiempo están disponibles en el internet público, que hoy cuenta con miles de servidores en casi todos los países del mundo. Estos servidores son compatibles con más de 25 millones de computadoras en el internet

global. Actualmente las aplicaciones prácticas de este servicio son muchas y siguen creciendo. Por mencionar algunas: monitoreo, inventariado y precisión de los registros de transacciones (*log files*) para el procesamiento de transacciones, diagnóstico y recuperación de fallos de red para el desarrollo de software, estampas de tiempo en los archivos para el envío y recepción de información por internet, acceso de seguridad y autenticación para manejo y administración de contraseñas digitales, y muchas aplicaciones más.

La figura 1 presenta un esquema simplificado de la arquitectura del protocolo NTP.

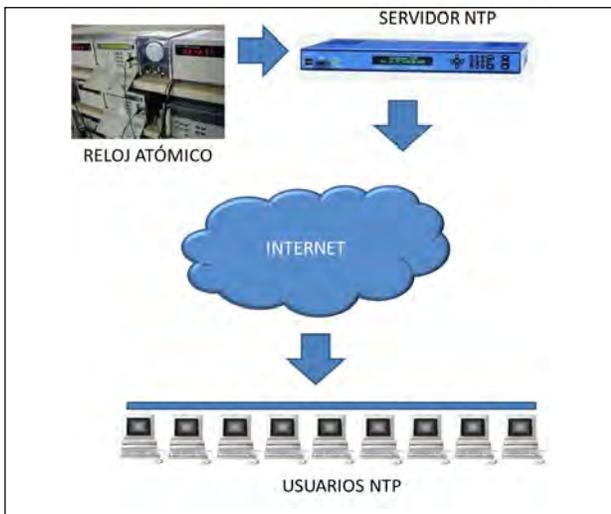


Fig. 1. Esquema simplificado del NTP.

### 3. SINCRONIZACIÓN MEDIANTE 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 comandado directamente por relojes Atómicos de Cesio o los Satélites GPS. Los servidores/computadoras que toman su hora de los **stratum 0** son a su vez **stratum 1**, es la máxima jerarquía que puede alcanzarse dentro de la Internet. Cualquier servidor/computadora que tome como referencia un **stratum 1** es un **stratum 2**. De forma se genera un jerarquía con la regla de que un servidor NTP es de **stratum stratum n+1** si toma como referencia un servidor NTP de **stratum n**. El nivel más bajo que hay definido es un **stratum 16**.

En la Internet pueden encontrarse algunos cientos de servidores NTP de **stratum 1** que son tomados como referencia por unos 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, dependerá en cada momento de qué servidor tome como referencia [8].

La sincronización se lleva a cabo mediante software desarrollado específicamente para esta tarea mismo que integra el algoritmo de sincronización [9]. Existe disponible una amplia gama de software gratuito en internet. Una vez que un programa de sincronización por NTP es descargado, se configura para indicar a qué servidor de tiempo debe conectarse, así como la frecuencia con la cual se requiere la sincronización del reloj de la computadora con el servidor de tiempo.

Tabla 1. Jerarquía para la sincronización de redes.

<b>stratum 0</b>	Fuentes de Reloj de referencia como Patrones primarios o el GPS.
<b>stratum 1</b>	Servidores NTP.
<b>stratum 2</b>	Servidores NTP secundarios.
<b>stratum 3</b>	Workstations, servidores, dispositivos NTP.

Los laboratorios nacionales de metrología suelen contar con el servicio de sincronización por internet (NTP) y la descripción de su servidor se puede encontrar en la internet. Para hacer uso del servicio de sincronía por internet, el usuario básicamente necesita conocer el nombre y la dirección IP del servidor. Por ejemplo, el servicio de sincronización de la Hora Oficial para la Republica Mexicana se puede acceder en la dirección IP 200.23.51.102, el servidor tiene el nombre de "cronos" y se localiza en el Centro Nacional de Metrología, CENAM.

### 4. MEDICIÓN DE SINCRONÍA CON EL UTC(CNM)

Los niveles de sincronía alcanzados por un usuario de NTP dependen principalmente de la fuente de sincronía y del tiempo de retardo de la Estampa de Tiempo. Con la finalidad de determinar el nivel de sincronía con el que se disemina la Hora Oficial de

Los Estados Unidos Mexicanos, se ha puesto en marcha un experimento de medición, mediante un software especializado desarrollado por la División de Metrología de Tiempo y Frecuencia del CENAM el cual emplea el protocolo de sincronización SNTP (*Simple Network Time Protocol*) [8]. El software lleva por nombre "TimeStamp" y fue desarrollado en Borland C++ Builder 2010.



Fig. 2. Pantalla principal del software TimeStamp.

El software *TimeStamp* tiene capacidad para medir (y graficar) las diferencias de tiempo entre el tiempo local de la computadora que hospeda al programa y hasta 4 servidores de tiempo de forma simultanea y en tiempo real. Este software mide y registra las siguientes diferencias de tiempo:

- LocalTimePC – TimeStampServer1,
- LocalTimePC – TimeStampServer2,
- LocalTimePC – TimeStampServer3 y
- LocalTimePC – TimeStampServer4.

En las primeras mediciones que se realizaron con este programa se aseguró que el reloj de la computadora (LocalTimePC) estuviera sincronizado con el servidor cronos del CENAM a efecto de evitar desviaciones en el reloj de referencia. El programa *TimeStamp* se configuró para realizar la medición con 4 servidores NTP externos inmediatamente después de que el reloj de la computadora se sincronizaba con el servidor de tiempo de CENAM.

La figura 4 presenta las mediciones realizadas entre los servidores SE-1 y SE-2 ubicados en el CENAM. Se aprecia que deliberadamente uno de ellos, el etiquetado como SE-2 presenta una diferencia de 1 hora con 52 minutos, mientras que el etiquetado como SE-1 presenta una diferencia por debajo de los 150 ms.

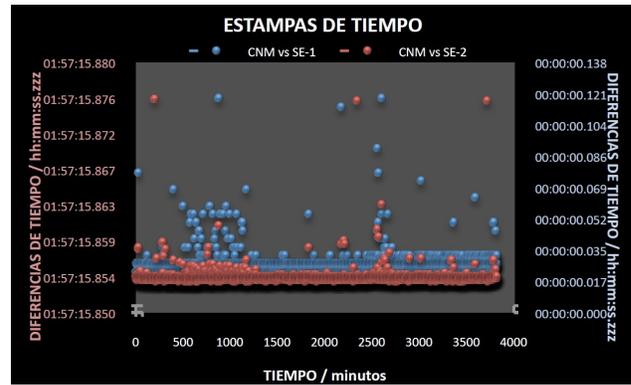


Fig. 3. Medición de sincronía con los servidores internos del CENAM.

La figura 4 muestra mediciones realizadas en la División de Tiempo y Frecuencia del NIST localizada en Boulder Colorado, EEUU, para lo cual se utilizó el programa *TimeStamp* pero esta vez comparando las estampas de tiempo generadas en un servidor NTP del NIST con las estampas de tiempo generadas por el servidor cronos ubicado en el CENAM.

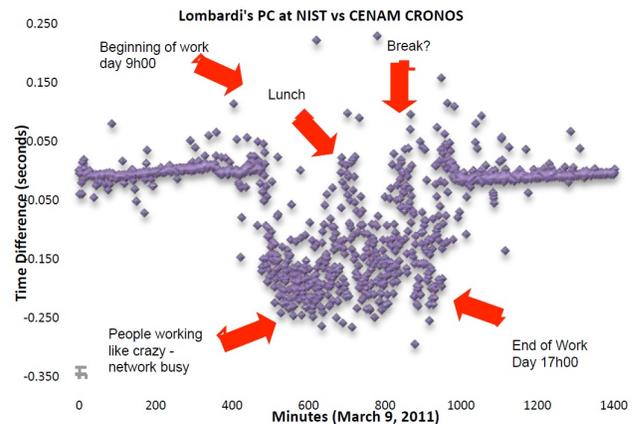


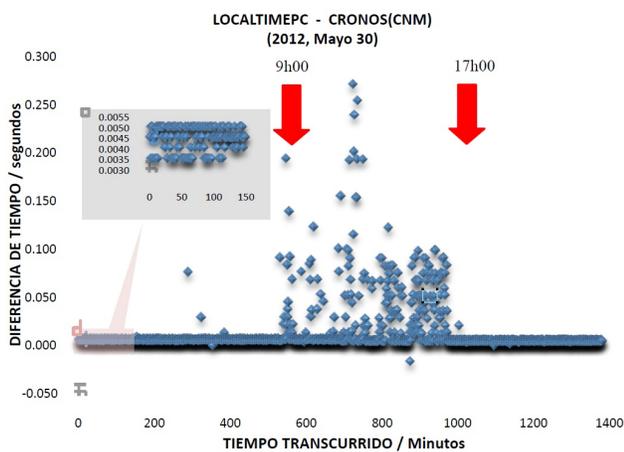
Fig. 4. Mediciones realizadas con el software TimeStamp en los laboratorios del NIST.

Ahora bien, considerando que el LocalTimePC es la hora de la computadora en la que se realizan las mediciones y que, de forma general, la hora de las computadoras presenta desviaciones de algunos segundos en el transcurso de un día, se procedió a instalar en dicha computadora una tarjeta electrónica con un oscilador OCOX (*Oven Controlled Cristal Oscillator*) con la finalidad de que este oscilador comande el reloj de la computadora eliminando las desviaciones del reloj propio de la PC. La tarjeta electrónica es la BC635PCI-V2 Time and Frequency Processor.



**Fig. 5.** Diagrama esquemático del sistema de medición incluyendo la tarjeta BC635PCI-V2.

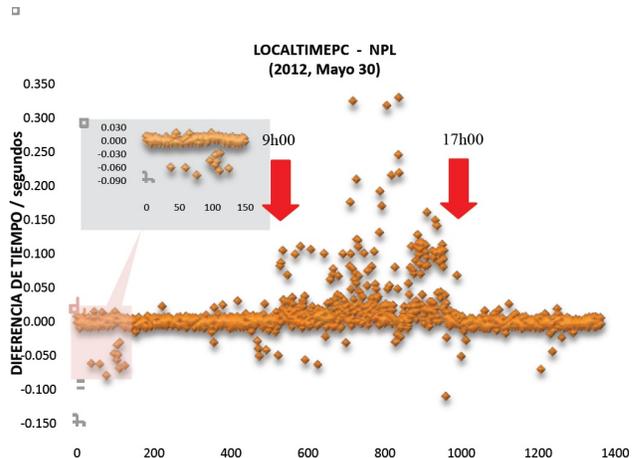
Los gráficos siguientes presentan las mediciones realizadas en los laboratorios del CENAM con el nuevo esquema de medición, que incorpora la tarjeta BC635PCI-V2. Es interesante observar en las figuras 5, 8, 9, 10 y 11 que el periodo de tiempo en el que las diferencias de tiempo entre el tiempo de la PC y de cada uno de los servidores medidos se disparan, corresponde justamente al horario de labores del CENAM. En la figura 4 se puede apreciar el efecto de disciplinar el reloj de la PC de referencia con el servidor del CENAM ya que la dispersión de las mediciones es mucho mayor, poco menos de 50 ms, considerando las regiones de menor ruido en el gráfico.



**Fig. 6.** Mediciones que muestran la diferencia de tiempo entre el tiempo de la computadora vs la estampa de tiempo del servidor del CENAM.

En las figuras 6, 7, 8 y 9 el reloj de la computadora que realiza las mediciones se disciplinó al Patrón Nacional de Tiempo mediante la tarjeta BC635PCI-

V2. Para el caso de la Figura 6 se observa una dispersión menor a 10 ms cuando el servidor NTP medido fue el servidor del CENAM.

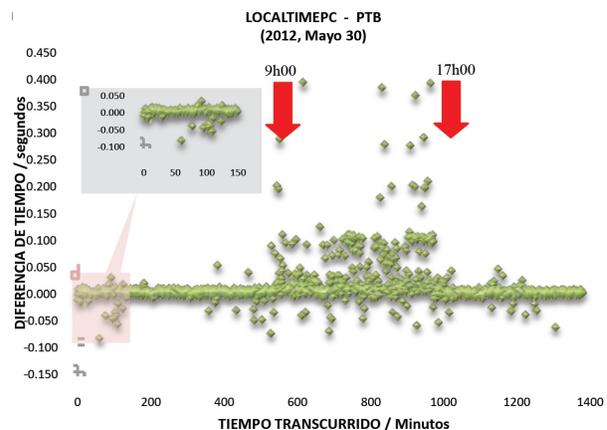


**Fig. 7.** Mediciones que muestran la diferencia de tiempo entre el tiempo de la computadora vs la estampa de tiempo del servidor del NPL.

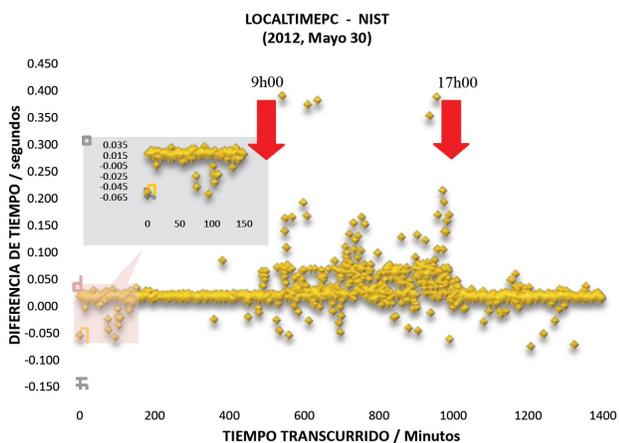
En la siguiente tabla se presenta la dispersión de las mediciones de sincronía realizadas con el sistema de medición que incorpora la tarjeta BC635PCI-V2.

SERVIDOR NTP	Diferencia promedio en el horario laboral del CENAM	Diferencia promedio en el horario no laboral del CENAM
CENAM	288 ms	2 ms
NIST	464 ms	89 ms
NPL	439 ms	76 ms
PTB	477 ms	113 ms

**Tabla. 2** Dispersión máxima registrada durante el periodo de medición.



**Fig. 8.** Mediciones que muestran la diferencia de tiempo entre el tiempo de la computadora vs la estampa de tiempo del servidor del PTB.



**Fig. 9.** Mediciones que muestran la diferencia de tiempo entre el tiempo de la computadora vs la estampa de tiempo del servidor del NIST.

## 5. CONCLUSIONES

Se presentó el sistema de medición de sincronía de servidores NTP desarrollado en el CENAM. Se detectó que el tráfico en la red interna del CENAM afecta el nivel de sincronía que puede ser alcanzado por el protocolo NTP cuando se utiliza el servidor cronos. En un trabajo futuro se experimentará se medirá el nivel de sincronía alcanzado entre puntos externos a la red del CENAM con la finalidad de conocer hasta qué nivel la dispersión observada depende de la hora del día para otros servidores NTP.

Para el caso de servidores NTP ubicados dentro de la red del CENAM, la incertidumbre en la sincronía se manifiesta en la dispersión de las mediciones siendo ésta menor a 2 ms cuando la medición se realiza en horas no laborables. Para el caso de sincronía donde el servidor está fuera de la red del CENAM en horario laboral la dispersión típica es cercana a 280 ms.

Los resultados obtenidos son de mucha utilidad pues permitirá realizar mejoras en el esquema de conectividad al servidor NTP tanto internamente como externamente al mismo tiempo que permite conocer la incertidumbre que los usuarios alcanzan en el servicio de sincronía NTP hacia la Hora Oficial de los Estados Unidos Mexicanos.

## REFERENCIAS

- [1] 13<sup>a</sup> Conferencia general de Pesas y medidas, 1967.
- [2] Ver por ejemplo: S. Weyers *et al*, "Uncertainty evaluation of the atomic caesium fountain CSF1 of the PTB", *Metrologia*, 2001, **38**, 343 – 352. S.R. Jefferts *et at*, "Accuracy evaluation of NIST-F1", *Metrologia*, 2002, **39**, 321 – 336.
- [3] H. Montage Smith, "International Time and Frequency Coordination", *Proc. Of the IEEE*, Vol 60, No 5, May 1972. Jean Kovalevsky, "Astronomical Time", *Metrologia*, Vol 1, No 4, 1965.
- [4] Service International de la Rotation Terrestre et des Systemes de Reference / IERS, *Bulletin C* 43, Paris, 5 January 2012.
- [5] International Earth Rotation Service (IERS), Observatoire de Paris 61, Avenue del l'Observatoire – 75014 Paris, Francia.
- [6] 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) S59–S65.
- [7] D.L. Mills, "DCNET Internet Clock Service", RFC778, Network Working Gropup report, COMSAT Laboratories, December 1983.
- [8] D.L. Mills, "Simple Network Time Protocol (SNTP)", RFC1361, Network Working Gropup report, University of Delaware, Augunst 1992.
- [9] D.L. Mills, "Network Time Protocol (NTP)", RFC956, Network Working Gropup report, COMSAT Laboratories, September 1985.

# INTEGRACIÓN DE UN SISTEMA PARA MEDICIÓN DE TIEMPO DE REVERBERACIÓN EN RECINTOS BASADO EN ISO 3382-1:2009

Fernández-García, F.<sup>(a)</sup>; Razo Razo, J.N.<sup>(b)</sup>

<sup>(a)</sup> Instituto Tecnológico de Querétaro.

Av. Tecnológico s/n esq. Mariano Escobedo. Col. Centro, CP. 76000. Querétaro, Qro. México.

(045) (442) 266 5162, [iefernandofg@hotmail.com](mailto:iefernandofg@hotmail.com)

<sup>(b)</sup> Centro Nacional de Metrología.

Carretera a Los Cués km 4.5. CP. 76246. Mpio. El Marqués, Qro. México.

Tel: +52 (442) 2110500 al 04 ext: 3582, [jrazo@cenam.mx](mailto:jrazo@cenam.mx)

**Resumen:** El tiempo de reverberación es el parámetro más significativo, de los empleados para la caracterización del desempeño acústico de diversos recintos. Las técnicas de medición de este parámetro, han evolucionado con el tiempo, desde el método de ruido interrumpido, hasta el empleo de técnicas de procesamiento digital de señales. En este trabajo se presenta la integración de un sistema para la medición de tiempo de reverberación, con capacidades para el cálculo de los tiempos de reverberación ( $EDT$ ,  $T_{10}$ ,  $T_{20}$  y  $T_{30}$ ), así como otros parámetros como claridad ( $C_{50}$  y  $C_{80}$ ), definición ( $D_{50}$ ) y tiempo central ( $T_s$ ). Los cálculos se realizan a partir del procesamiento de la respuesta al impulso del recinto obtenida aplicando una excitación tipo barrido (*sweep*) de frecuencia. Los resultados obtenidos se comparan con los calculados mediante un software comercial, se discuten las diferencias observadas y algunas líneas de mejora del sistema de medición.

## 1. INTRODUCCIÓN

Las características acústicas de un recinto definen las actividades que pueden realizarse más eficientemente en él. Principalmente aquellas que están relacionadas con transmisión de voz, reproducción de música, o espectáculos que requieren de condiciones específicas que permitan a los asistentes escuchar con claridad; o bien, tener una mejor percepción auditiva, por ejemplo en el caso de la música.

El parámetro principal a medir, para estudiar el desempeño acústico de un recinto es el tiempo de reverberación. El tiempo de reverberación se define como el intervalo de tiempo necesario para que la energía de una señal acústica decaiga a una millonésima parte del valor presente cuando ésta se interrumpe súbitamente; es decir, el nivel de presión acústica decaiga 60 dB [1, 2]. En la Tabla 1, [1], se muestran los valores óptimos esperados para las frecuencias medias (500 Hz a 1 000 Hz), para diferentes recintos ocupados.

## 2. MEDICIÓN DE TIEMPO DE REVERBERACIÓN

Las normas ISO 3382 [2, 3] describen dos métodos para la medición de tiempo de reverberación: el método de ruido interrumpido y el método de integración de la respuesta al impulso.

**Tabla 1.** Valores óptimos de tiempo de reverberación (frecuencias medias) en recintos ocupados.

Tipo de recinto	Valor, [s]
Estudio de radio/TV	0.5
Salón de clases	1.0
Salón de conferencias	1.0
Teatro / cine	1.0
Auditorio multipropósito	1.3 a 1.5
Iglesia contemporánea	1.4 a 1.6
Salón de conciertos / rock	1.5
Recinto para ópera	1.4 a 1.6
Recinto para música sinfónica	1.8 a 2.0
Catedral	3.0 o mayor

### 2.1 Método de ruido interrumpido

El método de ruido interrumpido consiste en la obtención de la curva de decaimiento registrada directamente, después de excitar el recinto con ruido de banda ancha o de ancho de banda limitado, como se muestra en la Fig. 1.

### 2.2 Método de integración de la respuesta al impulso

El método de integración de la respuesta al impulso consiste en la obtención de la curva de decaimiento aplicando la integral de Schroeder a la respuesta al impulso del recinto. En este caso, la respuesta al impulso se puede obtener aplicando diferentes tipos de excitación al recinto: ruido de corta duración, por ejemplo: explosión de globos, disparos; o bien, señales determinísticas conocidas, como barridos

de frecuencia (*sweep*) o secuencias de longitud máxima (*MLS*). En la Fig. 2, se muestra una imagen de una respuesta al impulso típica.

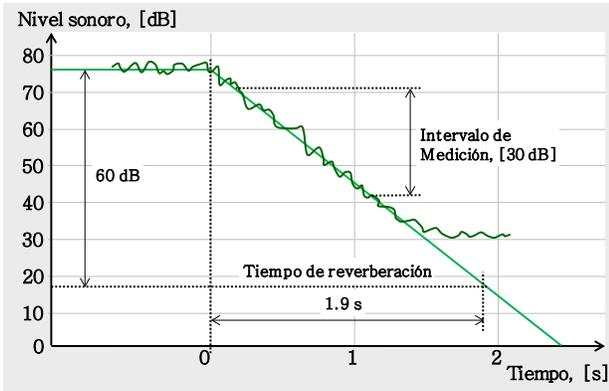


Fig. 1. Definición del tiempo de reverberación por el método de ruido interrumpido (Traducción de la figura 9.5 en [1]).

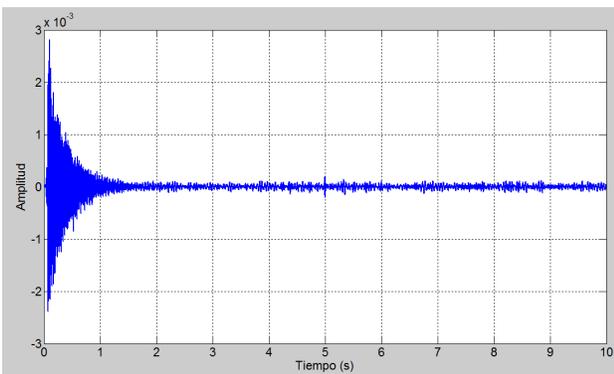


Fig. 2. Respuesta al impulso típica.

### 3. MÉTODO EMPLEADO

El método empleado para la medición de tiempo de reverberación considera la integración de la respuesta al impulso del recinto. Para la obtención de la respuesta al impulso se requiere de una señal de excitación conocida y la medición de la presión acústica. La señal de excitación empleada en este caso, fue un *sweep*. Un *sweep* es una señal continua, formada por una señal senoidal cuya frecuencia varía como una función del tiempo. En este caso se empleó una señal con variación logarítmica [4]. Lo anterior equivale a una señal de ruido rosa, lo que permite una mejor relación señal a ruido en las frecuencias bajas. La medición de presión acústica se realiza mediante un micrófono colocado a cierta distancia de la fuente sonora. Ambas señales en tiempo, la de excitación y la de presión acústica, se almacenan en la memoria de la computadora. La primera reside ahí desde su

generación; mientras que la segunda se obtiene mediante una tarjeta de adquisición de datos.

En este caso se seleccionó la señal de excitación de tipo *sweep*, tomando en cuenta que ofrece algunas ventajas comparándola con la *MLS* [4, 5]. Primero es menos sensible a las variaciones temporales (temperatura y viento), y evita el deterioro de la relación señal a ruido debido a la presencia de distorsión; esto es, permite que la señal de excitación de reproduzca con una mayor potencia. Un aspecto importante es la posibilidad de usar este sistema en la evaluación de recintos grandes o, posiblemente, espacios abiertos en los que el tipo de señal de excitación seleccionada puede ser la única alternativa. Adicionalmente, este tipo de señal permite la evaluación por bloques o bandas de frecuencia, lo que permite mejorar aún más la relación señal a ruido.

Una vez que se tiene tanto la señal de excitación como la señal grabada se puede calcular la respuesta al impulso, ver Fig. 2, mediante la siguiente ecuación [4]:

$$h(t) = IFFT \left\{ \frac{FFT\{y\}}{FFT\{x\}} \right\} \quad (1)$$

donde  $x$ , representa la señal de excitación;  $y$  corresponde a la señal de presión acústica medida; y *FFT* e *IFFT*, simbolizan los operadores de la transformada rápida y transformada inversa rápida de Fourier, respectivamente.

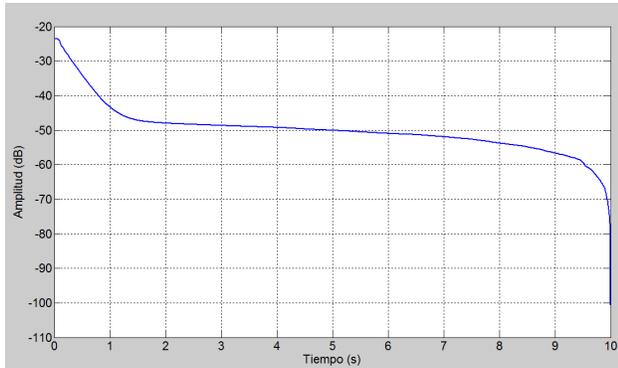
Una vez obtenida la respuesta al impulso, es posible calcular la pendiente de la curva de decaimiento de la energía en el recinto. Este cálculo se realiza, obteniendo, primero, la curva de decaimiento de energía mediante la integral de Schroeder [5]

$$L(t) = 10 \log \left[ \frac{W_0}{C_{ref}} \int_t^\infty h^2(\tau) d\tau \right], \text{ [dB]} \quad (2)$$

donde  $h(\tau)$ , corresponde a la respuesta al impulso, obtenida en la Ec. (1);  $W_0$ , representa la potencia de la señal por unidad de ancho de banda;  $C_{ref}$  corresponde a un valor referencia (calibración) para cálculo de los niveles sonoros. En la Fig. 3 se observa la curva de decaimiento correspondiente a la respuesta al impulso de la Fig. 2.

Cabe señalar que las constantes  $W_0$  y  $C_{ref}$  sólo son relevantes para los casos en los que se

requiere conocer la energía o potencia acústica; para el caso de la determinación del tiempo de reverberación y otros parámetros acústicos se omiten.



**Fig. 3.** Curva de decaimiento de energía típica.

Para la obtención del tiempo de reverberación se utiliza la siguiente ecuación [1, 3]:

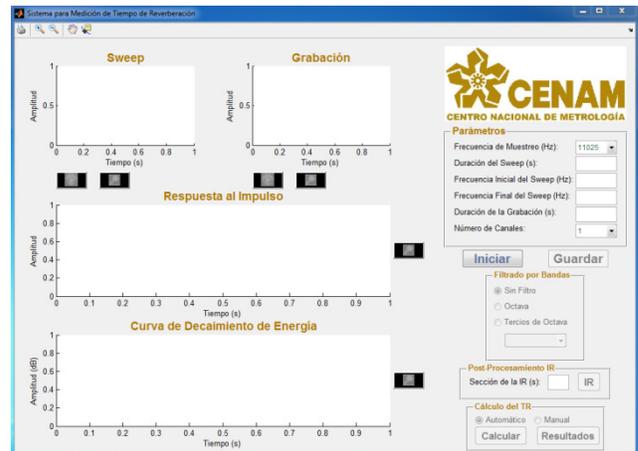
$$T_{rev} = -60/d, [s] \tag{3}$$

donde  $T_{rev}$ , corresponde al tiempo de reverberación del recinto;  $d$ , representa la pendiente de la curva de decaimiento. Frecuentemente  $T$ , va acompañado de un subíndice numérico; el cual representa el valor de la caída en dB empleada para el cálculo de la pendiente,  $d$ ; por ejemplo, si se ha considerado una caída de 20 dB, el tiempo de reverberación se representa como:  $T_{20}$ .

**4. SOFTWARE DISEÑADO**

Para el diseño del software de procesamiento y control de la tarjeta de audio, se seleccionó MatLab® [6] como plataforma de trabajo. Lo anterior, tomando en cuenta la capacidad de procesamiento de señales (FFT, implantación de filtros digitales, etc.), así como la posibilidad creación de interfaces graficas de usuario. En la Fig. 4 se muestra la pantalla principal de la interfaz de usuario desarrollada.

El software final diseñado, realiza el cálculo del tiempo de reverberación y otros parámetros acústicos derivados de la respuesta al impulso (claridad, definición y tiempo central). Los parámetros calculados se enuncian a continuación: EDT,  $T_{10}$ ,  $T_{20}$ ,  $T_{30}$ ,  $C_{50}$ ,  $C_{80}$ ,  $D_{50}$  y  $T_s$  [1]. Cada parámetro se calcula para la respuesta al impulso general; así como por bandas de frecuencia en una octava y tercios de octava.



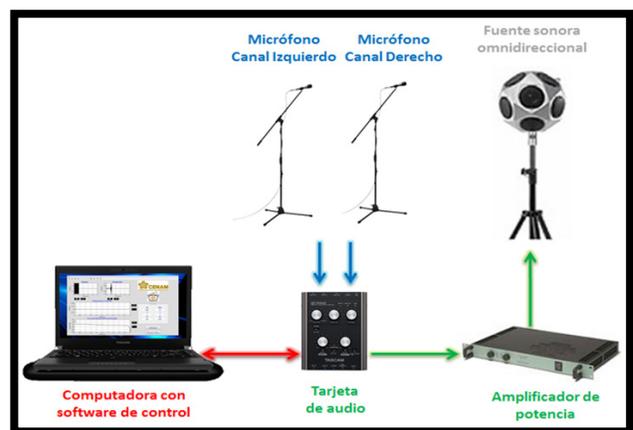
**Fig. 4.** Interfaz Gráfica de Usuario diseñada.

El sistema completo es capaz de realizar mediciones hasta 8 kHz en bandas de una octava y hasta 10 kHz en bandas de un tercio de octava.

**5. INTEGRACIÓN DEL SISTEMA**

Para la integración del sistema se contó con una tarjeta de audio TASCAM US-144MKII, computadora portátil, licencia de MatLab® 2010, micrófonos, amplificador de potencia de audio y fuente sonora omnidireccional. Un esquema general del sistema completo se muestra en la Fig. 5.

La tarjeta de audio cuenta con dos canales de adquisición de datos, y una salida. Esta salida permite la generación de la señal prueba que es alimentada al amplificador de potencia.



**Fig. 5.** Diagrama esquemático del sistema para medición de tiempo de reverberación.

### 6. RESULTADOS

Una vez integrado el sistema, y habiendo confirmado la funcionalidad de éste y del proceso de cálculo, se realizaron mediciones en tres espacios diferentes del CENAM. Los cálculos obtenidos por el sistema integrado se compararon con generados por un software comercial, *EASERA* [7], para la validación del software diseñado. Los recintos en los que se realizaron las mediciones se listan en la Tabla 2; así como las condiciones de las mediciones realizadas.

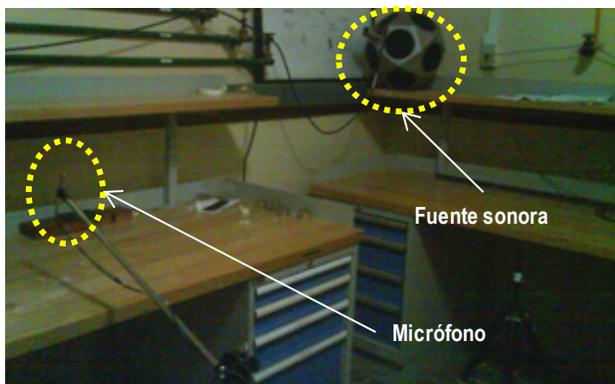
**Tabla 2. Mediciones realizadas para validación de resultados.**

Recinto	Posiciones de fuente	Posiciones de mics.	Repeticiones
A) Cuarto (F017)*	3	4	5
B) Autorio A.	3	4	3
C) Lobby edificio T	3	6	3

Los resultados mostrados corresponden al promedio de todas las mediciones realizadas para cada parámetro. Es decir, corresponden al promedio de todos los puntos de medición para todas las posiciones de la fuente sonora. Adicionalmente al valor promedio, se muestra un parámetro de dispersión de dos veces la desviación estándar.

#### 6.1. Resultados – Cuarto de instrumentos F017.

La primera medición para la validación del software se realizó en el cuarto de instrumentos de la cámara sonoamortiguada. Este recinto se emplea como cuarto fuente en la evaluación de aislamiento acústico de muestras pequeñas (1.2 m x 2.44 m). En la Fig. 6 se muestra una combinación de ubicación de la fuente sonora y la posición de un micrófono de medición.



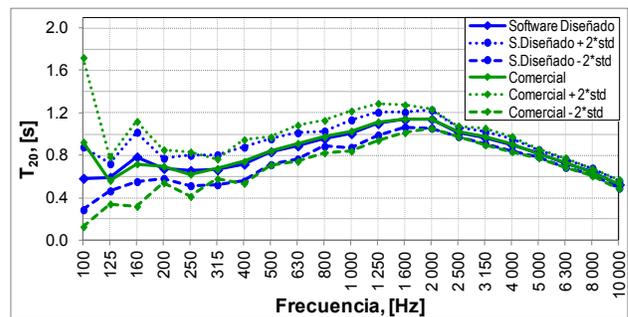
**Fig. 6. Cuarto de instrumentos de la cámara sonoamortiguada (F017).**

En la Tabla 3 se muestran los parámetros acústicos generales obtenidos para este recinto. Se puede observar que los parámetros calculados por el software diseñado resultaron equivalentes a los calculados por el software *EASERA*; tanto en los valores promedio como el indicador de dispersión.

**Tabla 3. Resultados. Parámetros generales – cuarto F017.**

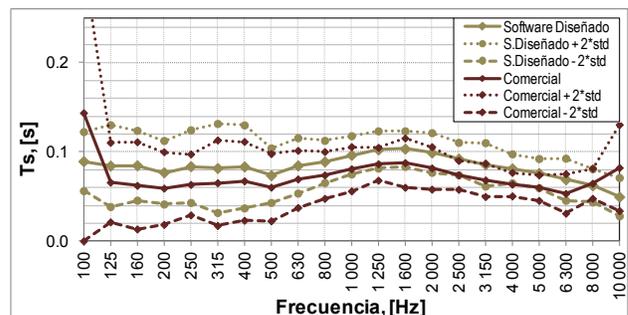
Parámetro	Promedio		2*std	
	Software Diseñado	Comercial	Software Diseñado	Comercial
EDT, [s]	0.93	0.94	0.08	0.10
T <sub>10</sub> , [s]	0.96	0.98	0.06	0.11
T <sub>20</sub> , [s]	0.98	1.00	0.05	0.12
T <sub>30</sub> , [s]	1.00	1.02	0.04	0.11
C <sub>50</sub> , [dB]	0.47	0.51	1.98	1.95
C <sub>80</sub> , [dB]	3.59	3.71	1.22	1.21
D <sub>50</sub> , [ ]	0.52	0.53	0.18	0.11
T <sub>s</sub> , [s]	<b>0.12</b>	<b>0.07</b>	<b>0.20</b>	<b>0.02</b>

En la Fig. 7 se muestran los resultados de T<sub>20</sub> en bandas de 1/3 de octava. Los valores de T<sub>20</sub> obtenidos con el software diseñado fueron equivalentes a los obtenidos con el software *EASERA*. Para este parámetro se obtuvieron desviaciones estándar de entre 0.015 y 0.07



**Fig. 7. Resultados para T<sub>20</sub> en bandas de 1/3 de octava – cuarto F017**

En la Fig. 8 se muestran los resultados obtenidos de T<sub>s</sub> en bandas de 1/3 de octava.



**Fig. 8. Resultados para T<sub>s</sub> en bandas de 1/3 de octava – cuarto F017.**

Como se puede observar los valores promedio para esta parámetro difieren sistemáticamente de los obtenidos con *EASERA*. Esta diferencia se debe principalmente a que *EASERA* cuenta con un algoritmo de promediación de la respuesta al impulso lo que le permite mejorar la relación señal a ruido.

**6.2. Resultados – Auditorio A.**

La segunda medición para la validación del software se realizó en el Auditorio A. Este recinto se emplea para diversas actividades como presentaciones, pláticas, etc. En la Fig. 9 se muestra una de las ubicaciones de la fuente sonora empleada.

Las posiciones de la fuente que fueron evaluadas se aproximan a las posiciones reales de un presentador, tanto en la plataforma como en el piso. Las posiciones de los micrófonos corresponden a la ubicación aproximada de una persona sentada. En este caso, en el exterior del recinto se ubican dos refrigeradores comerciales del tipo dispensador-automático, uno de bebidas enlatadas y otro de golosinas. El ruido generado por la operación de estos es perfectamente audible en el interior de auditorio y, en algunos casos interfiere con los resultados de medición.



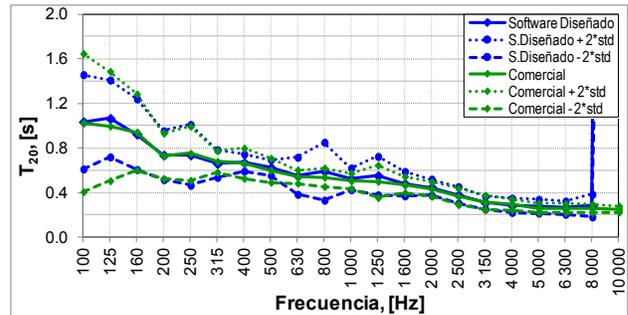
**Fig. 9.** Auditorio A. ubicación de una posición de la fuente sonora.

En la Tabla 4 se muestran los resultados para los parámetros acústicos generales, para este auditorio.

En la Fig. 10 se muestran los resultados obtenidos para  $T_{20}$  en bandas de 1/3 de octava. Como se puede observar los valores de  $T_{20}$  calculados son equivalentes a los obtenidos con el software *EASERA*.

**Tabla 4.** Resultados. Parámetros generales – Auditorio A.

Parámetro	Promedio		2*std	
	Software Diseñado	Comercial	Software Diseñado	Comercial
EDT, [s]	0.62	0.55	0.35	0.25
T <sub>10</sub> , [s]	0.71	0.64	0.25	0.33
T <sub>20</sub> , [s]	0.98	0.69	0.93	0.31
T <sub>30</sub> , [s]	N/R	0.73	N/R	0.31
C <sub>50</sub> , [dB]	4.38	5.52	3.07	3.46
C <sub>80</sub> , [dB]	6.75	9.29	3.86	4.36
D <sub>50</sub> , [°]	0.41	0.77	0.50	0.14
T <sub>s</sub> , [s]	0.79	0.04	0.92	0.02



**Fig. 10.** Resultados para  $T_{20}$  en bandas de 1/3 de octava – Auditorio A.

En este caso los parámetros asociados con claridad  $C_{50}$  y  $C_{80}$ ; y definición  $D_{50}$ , así como el tiempo central  $T_s$  presentan diferencias importantes, debido a la presencia de ruido externo ya mencionado. Este comportamiento es observado incluso para el caso del software comercial que cuenta con el algoritmo de promediación.

**6.3. Resultados – Lobby edificio T.**

La tercera medición para la validación del software se realizó en el lobby del edificio T. En la Fig. 11 se muestra una vista general del recinto.



**Fig. 11.** Lobby del edificio T.

Este espacio se seleccionó debido a que, al tratarse de un recinto con volumen más grande que los anteriores, se espera que los tiempos de reverberación sean mayores, para condiciones de absorción similares; conforme a la ecuación de Sabine, [1, Ec. (11.5)]:

$$T_{rev} = \frac{0.161 \cdot V}{A}, [s] \tag{4}$$

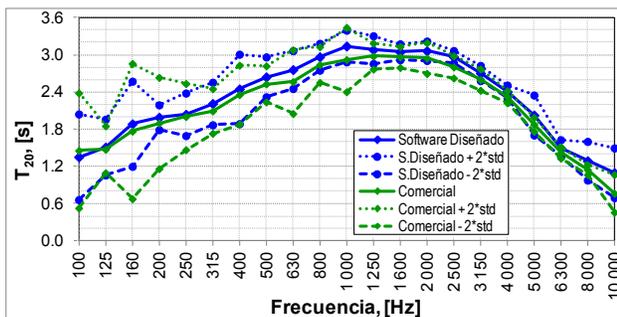
donde  $V$  corresponde al volumen, [m<sup>3</sup>], y  $A$  a la absorción total en sabines métricos. En la Tabla 5 se muestran los valores de los parámetros generales obtenidos para este recinto.

**Tabla 5. Resultados. Parámetros generales – Lobby edificio T.**

Parámetro	Promedio		2*std	
	Software Diseñado	Comercial	Software Diseñado	Comercial
EDT, [s]	2.57	2.45	0.28	0.28
T <sub>10</sub> , [s]	2.70	2.59	0.12	0.15
T <sub>20</sub> , [s]	2.81	2.50	0.21	0.14
T <sub>30</sub> , [s]	<b>4.28</b>	<b>2.69</b>	<b>3.47</b>	<b>0.15</b>
C <sub>50</sub> , [dB]	-4.48	-5.03	6.60	6.36
C <sub>80</sub> , [dB]	-2.50	-2.08	4.72	4.45
D <sub>50</sub> , [ ]	0.19	0.27	0.33	0.29
T <sub>s</sub> , [s]	<b>0.40</b>	<b>0.18</b>	<b>0.71</b>	<b>0.09</b>

Como se puede observar los resultados obtenidos para el software desarrollado y la versión comercial son equivalentes, aún para este recinto con volumen mayor. Nuevamente se nota el efecto del ruido en T<sub>30</sub> y T<sub>s</sub>.

En la Fig. 12 se muestran los resultados obtenidos de T<sub>20</sub> en bandas de 1/3 de octava.



**Fig. 12. Resultados para T<sub>20</sub> en bandas de 1/3 de octava – Lobby edificio T.**

Como se observa, los valores obtenidos de T<sub>20</sub> resultaron consistentes entre el software diseñado y el software comercial. En el caso del resto de los parámetros calculados se presentan diferencias sistemáticas entre ambas alternativas.

## 7. DISCUSIÓN

El cálculo de los parámetros acústicos adicionales, como claridad, definición y tiempo central, son sensibles al ruido de fondo observado en la parte final de la respuesta al impulso. Por lo que la relación señal a ruido juega un papel muy importante en estas mediciones. Lo anterior se puede constatar en los resultados de la primera medición, Tabla 3 y Fig. 7. Este recinto es mucho más pequeño que los otros dos, lo que permite una mejor relación señal a ruido.

En el caso de los otros dos recintos, más grandes, y en un caso con fuentes de ruido externo presentes, la obtención de valores consistentes, aún con el software comercial que cuenta con un algoritmo de promediación, se complica.

Por otro lado, en el caso del lobby del edificio T, al tratarse de un recinto de mayor volumen, se observan tiempos de reverberación más altos, como lo predice la ecuación (4). Se debe tener en cuenta, como se observa en la Fig. 12, que este recinto que las paredes, en general son rígidas, lo que permite esperar poca absorción y, tiempos de reverberación altos.

## 8. CONCLUSIONES

El software desarrollado, para el control y cálculo de tiempo de reverberación y otros parámetros, cuenta con una interfaz gráfica de usuario amigable y fácil de comprender. Los cálculos se realizan a partir de la determinación de la respuesta al impulso del recinto. El sistema puede determinar los tiempos de reverberación (EDT, T<sub>10</sub>, T<sub>20</sub> y T<sub>30</sub>), la claridad (C<sub>50</sub> y C<sub>80</sub>) y la definición (D<sub>50</sub>). La interfaz permite realizar el cálculo de manera automática, y manual. Todos los resultados presentados en este trabajo corresponden a la función de cálculo automático. En algunas ocasiones, el cálculo manual, permite eliminar efectos no deseados en los cálculos. Aunque este procedimiento de cálculo, es por supuesto más lento.

En general el cálculo de los tiempos de reverberación es consistente con los obtenidos por el software comercial. Sin embargo, para recintos en los que el ruido de fondo es considerable, se presentan problemas al calcular T<sub>20</sub> y T<sub>30</sub>. Debido principalmente, a la pobre relación señal a ruido. Para el caso de recintos con bajo ruido de fondo, como es el caso de primer recinto, los valores obtenidos son consistentes con el software comercial.

En el caso de los parámetros de claridad ( $C_{50}$  y  $C_{80}$ ) y definición ( $D_{50}$ ) dado que dependen de la relación de dos intervalos de la respuesta al impulso, el ruido de fondo existente en el recinto a medir tiene un efecto importante (sistemático) en el cálculo. Por ejemplo, en la primera medición realizada para la validación del software se presentó un menor ruido de fondo, por lo que los resultados presentan una mejor consistencia con los obtenidos con el software comercial, ver Tabla 2. En los otros dos recintos, Tablas 3 y 4 respectivamente, el efecto del ruido de fondo es notable.

Finalmente, en el caso del tiempo central,  $T_s$ , al igual que en los parámetros de claridad y definición, el efecto del ruido de fondo es importante, Esto debido a que  $T_s$  identifica el tiempo promedio de la energía de la respuesta al impulso.

Tomando en cuenta lo anterior se puede concluir que el software desarrollado para la integración del sistema de medición de tiempo de reverberación, opera apropiadamente. El parámetro de tiempo de reverberación para recintos con bajo ruido de fondo es adecuado. Una oportunidad de mejora, como en el caso del software comercial, está relacionada con la inclusión de algoritmos de promedio de la respuesta al impulso. Esta mejora, además de permitir un cálculo más confiable del tiempo de reverberación  $T_{30}$ , mejoraría también los resultados obtenidos para claridad, definición y tiempo central. Una limitante en el uso de algoritmos de promedio, está relacionada con el tamaño de los registros de memoria que almacenan las señales de excitación  $x$ , y la medida,  $y$ , en la Ec. (1). Para optimizar el uso de memoria se propone la implementación de un algoritmo recursivo, para la respuesta al impulso:

$$\bar{h}(t)_n = \frac{1}{n} [(n-1)\bar{h}(t)_{n-1} + h(t)_n] \quad (5)$$

Esto es, el promedio actual  $\bar{h}(t)_n$ , para la medición  $n$ , se puede obtener a partir del promedio anterior,

$\bar{h}(t)_{n-1}$ , y la medición actual,  $h(t)_n$ . Este algoritmo requeriría únicamente de un registro adicional para almacenar el promedio acumulado hasta la repetición previa, en lugar de requerir de un arreglo de  $n$  registros.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se realizó con apoyo del Sistema de Desarrollo Profesional (SIDEPRO) del CENAM durante la residencia profesional del primer autor en la División de Vibraciones y Acústica del mismo Centro. La residencia profesional forma parte de la currícula de ingeniería en electrónica del Instituto Tecnológico de Querétaro, institución en la que el primer autor realiza sus estudios de ingeniería. Por lo anterior, ambos autores agradecen profundamente a ambas instituciones el apoyo y soporte para la realización de este trabajo.

## REFERENCIAS

- [1] Thomas D. Rossing (Editor). *Handbook of Acoustics*. 2007, Springer Science+Business Media, LLC. New York. ISBN: 978-0-387-30446-5.
- [2] ISO 3382-1:2009 – *Acoustics – Measurement of room acoustics parameters – Part 1: Performance spaces*.
- [3] ISO 3382-2:2008 – *Acoustics – Measurement of room acoustics parameters – Part 2: Reverberation time in ordinary rooms*.
- [4] Farina, A. *Simultaneous measurement of impulse response and distortion with a swept-sine technique*. 108<sup>th</sup> AES Convention, Paris, 18-22 February 2000.
- [5] ISO 18233:2006 – *Acoustics – Application of new measurement methods in building acoustics and room acoustics*.
- [6] <http://www.mathworks.com/> Consultada por última vez 2012-02-29
- [7] <http://easera.afmg.eu/> Consultada por última vez 2012-02-29

# MEDICIÓN DE LA ATENUACIÓN DEL ULTRASONIDO EN TEJIDO ANIMAL EN EL INTERVALO DE TEMPERATURA DE 25 °C A 50 °C

S. A. López-Haro, A. Vera, y L. Leija

Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional  
Av. Instituto Politécnico Nacional 2508, San Pedro Zacatenco, 07360 México, D.F.  
57473800 Ext. 6212, [slopezh84@gmail.com](mailto:slopezh84@gmail.com), [arvera@cinvestav.mx](mailto:arvera@cinvestav.mx), [lleija@cinvestav.mx](mailto:lleija@cinvestav.mx)

**Resumen:** En este trabajo se presentan los resultados de la medición *in vitro* de la atenuación del ultrasonido en tejidos biológicos semisólidos usando la técnica de inserción. Se realizó una comparación entre la técnica de inserción por transmisión completa, utilizada normalmente, y una variante de la misma que evita las dificultades de medir el espesor de muestras biológicas semisólidas. Las pruebas iniciales se realizaron en *phantom* de grafito a temperatura ambiente (18.4 °C); posteriormente se midió la atenuación del ultrasonido en grasa, músculo e hígado de cerdo en el intervalo de temperatura de 25 °C a 50 °C. Se presentan las curvas obtenidas de la dependencia en temperatura de la atenuación del ultrasonido en los tejidos mencionados.

## 1. INTRODUCCIÓN

Las técnicas de medición basadas en el ultrasonido constituyen unas de las principales herramientas empleadas tanto en la industria como en la medicina para el estudio de materiales [1] y de tejidos biológicos [2-4] debido a su naturaleza no destructiva y no ionizante. Las características ultrasónicas más estudiadas en materiales biológicos son atenuación y velocidad de propagación. El conocimiento de estas características permite entender el comportamiento de las ondas ultrasónicas en los tejidos y emplearlas para diversos estudios como la imaginología, la detección de enfermedades [5-8] y, más recientemente, la estimación no invasiva de la temperatura [9, 10].

La reflexión, refracción, dispersión y absorción contribuyen a la pérdida de energía de la señal ultrasónica; lo que comúnmente llamamos atenuación. De acuerdo con Damianou *et al.*, Techapivo *et al.* y Towa *et al.* [11-13] el coeficiente de atenuación presenta una dependencia en temperatura en el caso de los tejidos biológicos. En sus resultados [11] reportan un comportamiento casi lineal del coeficiente de atenuación a temperaturas menores a los 50 °C y una variación ascendente de 50 °C a 65 °C, de  $(0.239 - 0.291) \text{ Np} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{MHz}^{-1} \cdot \text{°C}^{-1}$  y para tejidos suaves provenientes de perro; sin embargo, una vez que se dejó de calentar el tejido y éste regresó a la temperatura ambiente, el coeficiente de atenuación permaneció cercano al último valor registrado con lo cual se concluye que se provocó un daño permanente y que el coeficiente de atenuación podría ser utilizado para el monitoreo de lesiones provocadas por ablación.

El coeficiente de atenuación también es dependiente de la frecuencia de trabajo así como de las características de cada tejido. De forma general, la atenuación es expresada como un decaimiento exponencial de la amplitud del ultrasonido conforme avanza en el espacio y puede ser expresada como:

$$A = A_0 e^{-\alpha z}, \quad (1)$$

donde  $A_0$  es la amplitud no atenuada en una posición inicial,  $A$  la amplitud reducida después de recorrer la distancia  $z$  a partir de la posición inicial y  $\alpha$  es el coeficiente de atenuación en la dirección de propagación. Las unidades del coeficiente de atenuación pueden ser dadas en  $\text{Np} \cdot \text{m}^{-1}$  o  $\text{dB} \cdot \text{m}^{-1}$ . Los valores del coeficiente de atenuación son reportados normalmente a una frecuencia específica o en un intervalo de frecuencias [14, 15]. La atenuación en función de la frecuencia de los tejidos biológicos suaves puede ser expresada como

$$\alpha(\omega) = \alpha_0 \omega^y, \quad (2)$$

donde  $\alpha(\omega)$  es la función de atenuación en la frecuencia,  $\omega$  es la frecuencia angular,  $\alpha_0$  y  $y$  son parámetros de atenuación dependientes de la naturaleza del tejido biológico. La mayoría de los tejidos muestran una función de atenuación aproximadamente lineal; sin embargo, también hay reportes de una dependencia no lineal; el valor de  $y$  para tejidos suaves puede estar en el intervalo  $1 \leq y \leq 2$ .

Una de las principales fuentes de error cuando se realizan mediciones en materiales semisólidos como los tejidos biológicos es la medición del espesor de

la muestra [16]. En este trabajo se utiliza la técnica de inserción por transmisión completa para medir la atenuación de tejidos biológicos. Se comparan los resultados de la atenuación en un *phantom* de grafito cuando se usa la técnica de inserción original y la propuesta en este trabajo. El principal objetivo de este trabajo es la medición del coeficiente de atenuación del ultrasonido en función de la temperatura de muestras *in vitro* de tejidos biológicos suaves de cerdo como grasa, hígado y músculo. El intervalo de temperatura evaluado fue de 25 °C a 50 °C.

**2. METODOLOGÍA**

**2.1 Técnica de Inserción**

La medición de la atenuación del ultrasonido por la técnica de inserción consiste en tomar una señal de referencia cuando en el camino entre emisor y receptor hay solamente agua  $r(t)$  y posteriormente insertar la muestra a medir para tomar una segunda señal  $g(t)$  que contiene la información de la atenuación. Utilizando los espectros de frecuencia de ambas señales y asumiendo que la aportación de la atenuación del ultrasonido en agua es despreciable cuando recorre distancias cortas se tiene que [17]:

$$G(\omega) = R(\omega)T_1T_2e^{-\alpha(\omega)x}, \tag{3}$$

donde  $R(\omega)$  y  $G(\omega)$  son los espectros de potencia de las señales  $r(t)$  y  $g(t)$ , respectivamente;  $T_1$  y  $T_2$  son los coeficientes de transmisión en las interfaces de entrada y salida;  $x$  es el espesor de la muestra y  $\alpha(\omega)$  es la función de atenuación en el dominio de la frecuencia. Aplicando logaritmo a la Ec. (3) se puede obtener:

$$\frac{1}{x} [\ln R(\omega) - \ln G_0(\omega)] = \frac{1}{x} \ln \left( \frac{1}{T_1T_2} \right) + \alpha_0 \omega^y. \tag{4}$$

Ajustando la curva resultante del lado izquierdo de la ecuación a la forma:

$$\alpha_a(f) = b_0 + \beta f^y; \tag{5}$$

podemos obtener la función de atenuación del material en el dominio de la frecuencia. El intervalo cubierto dependerá de la frecuencia central y el

ancho de banda de los transductores empleados en la medición.

De acuerdo con J. C. Bamber [18], la técnica de inserción requiere mínimas correcciones por difracción y alineación de los transductores. Tomando en consideración lo anterior, se reporta una exactitud de  $\pm 10\%$  usando esta técnica para medir atenuación. También menciona que los errores de medición con esta técnica pueden reducirse haciendo múltiples mediciones del mismo material pero variando el espesor de la muestra.

**2.1.1 Variación de la Técnica de Inserción**

Como se mencionó anteriormente, la técnica de inserción utiliza dos transductores para la medición de la atenuación. La señal de referencia se obtiene cuando entre el emisor y el receptor sólo hay agua; la segunda señal se obtiene cuando se coloca la muestra entre los transductores; en este caso, el pulso ultrasónico tiene que viajar por una porción de agua antes y después de la interacción con la muestra; es por ello que se tienen que agregar a la fórmula los coeficientes de transmisión  $T_1$  y  $T_2$ .

En este trabajo se propone fijar una distancia entre los transductores y tomar la segunda señal (con la muestra) sin que el pulso viaje por agua, es decir, que el cambio de interface de entrada sea transductor – tejido y el de salida tejido – transductor. Para evitar la medición del espesor de las muestras biológicas, se utilizó una barra de metal con un espesor conocido (12.7 mm) para separar los transductores y posteriormente insertar en ese espacio la muestra biológica, ver Fig. 1.



**Fig. 1.** Fotografía del montaje utilizado en la medición de la atenuación del ultrasonido en tejidos biológicos suaves.

## 2.2 Descripción del Sistema de Medición

El sistema de medición de la atenuación cuenta con un *pulser* [19, 20] que excita al transductor emisor (PANAMETRICS – NDT-V383 No. 531782 @ 3,5 MHz) con un pulso eléctrico de 100 V a 250 V y 50 ns de duración. El pulso ultrasónico que contiene la información de la interacción con la muestra es recibido por el transductor receptor (PANAMETRICS – NDT-V383 No.299209 @ 3.5 MHz); la señal resultante es enviada a un osciloscopio digital (Wave Runner 6000A, LeCroy, USA) donde es almacenada a una frecuencia de muestreo de  $5.0 \text{ GS}^{-1}$  para ser procesada posteriormente.

Todas las mediciones se realizaron con la misma configuración de transductores. La variación del rol de los transductores emisor y receptor no tendría consecuencias en las mediciones debido a que se realiza una medición relativa de la atenuación; lo que afecta a la señal de referencia también afecta a la señal cuando se inserta la muestra a evaluar. Los valores de atenuación obtenidos serán producto de la diferencia de amplitudes provocada por las características del material a estudiar. La alineación de los transductores se realizó por medio de un sistema de rieles de acero y soportes de acrílico, ver Fig. 1.

El arreglo de transductores y las muestras se encuentran sumergidos en agua bidestilada desgasificada; la temperatura del agua es controlada mediante un baño termostático (Techne, TU-20D Tempunit®) cuya resolución es de  $0.1 \text{ }^\circ\text{C}$ . La temperatura del agua es monitoreada empleando un termómetro de mercurio con una resolución de  $0.1 \text{ }^\circ\text{C}$ . En el caso de las muestras biológicas, la temperatura interior es registrada por cuatro termopares tipo J, con resolución de  $0.01 \text{ }^\circ\text{C}$ , que son insertados en los bordes de la muestra de forma perpendicular a la dirección de propagación del ultrasonido, ver Fig. 1.

## 2.3 Phantom de Grafito

Para comparar los resultados de las pruebas con los transductores pegados a la muestra y separados de ella, se fabricó un *phantom* a base de agarosa, propanol y grafito [21]; el propanol junto con el agua bidestilada desgasificada afectan la velocidad de propagación del ultrasonido en el *phantom*; el grafito contribuye principalmente en la atenuación mientras que la agarosa sirve para solidificar la mezcla. En la Tabla 1 se muestran las proporciones empleadas en la fabricación del *phantom* de grafito.

Las dimensiones del *phantom* fueron 31.51 mm de ancho por 51.11 mm de largo y 50.15 mm de altura. La densidad fue de  $1\,057.72 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  y se obtuvo una velocidad de propagación del ultrasonido de  $1\,591.27 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ; en consecuencia, la impedancia acústica fue de  $1.68 \times 10^6 \text{ N}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-3}$ .

Tabla 1. Componentes del *phantom* a base de propanol, grafito y agarosa.

Componente	Porcentaje Peso [%]
Agua	88,2
Propanol	6,3
Agarosa	3,5
Grafito	2,0

Se realizó la medición de la atenuación en el *phantom* de grafito cuando tiene paredes planas y cuando las paredes tienen relieves irregulares. Se presentan los resultados obtenidos utilizando la técnica de inserción y la variante propuesta. Las distancias transductor – muestra – transductor para la técnica original fueron de 60 mm en ambos casos.

El espesor de las muestras se midió con un Vernier. Los resultados del espesor de la muestra fueron 31.51 mm con una desviación estándar de 0.01 mm cuando las paredes son planas y 19.49 mm con una desviación estándar de 0.93 mm cuando las paredes son irregulares; la distancia entre los transductores cuando se aprisiona entre ellos la muestra de paredes irregulares fue 19.31 mm con desviación estándar de 0.01 mm.

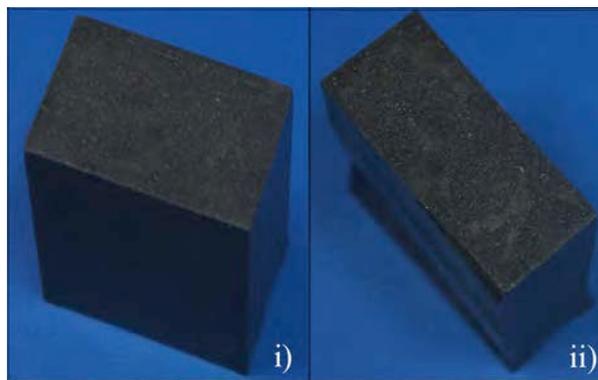


Fig. 2. *Phantom* a base de etanol, agarosa y grafito. Se midió su atenuación cuando las paredes son i) paralelas y ii) irregulares.

### 2.3 Preparación de los Tejidos Biológicos

Parte importante de las pruebas *in vitro* es la conservación de los tejidos biológicos a estudiar. Las muestras fueron obtenidas directamente del matadero y almacenadas en solución salina con un pH = 7.4 a 4.0 °C hasta que las pruebas iniciaron. En los materiales de tipo biológico, la medición sólo se puede realizar una vez debido a que con el aumento de temperatura y el tiempo fuera del organismo se presenta la desnaturalización de las células y el cambio de las propiedades en general; por este motivo, se decidió realizar y analizar los resultados de una muestra de cada tejido.

Se cortaron rebanadas de 15 mm de espesor de cada una de las muestras biológicas. El tiempo de estabilización de la temperatura entre cada incremento fue de entre 900 s y 1 200 s. Se consideró una temperatura uniforme cuando la diferencia entre los cuatro termopares y la temperatura deseada estaba dentro de  $\pm 0.05$  °C. La temperatura del baño termostático se colocó 1.0 °C por encima de la temperatura deseada.

### 3. RESULTADOS

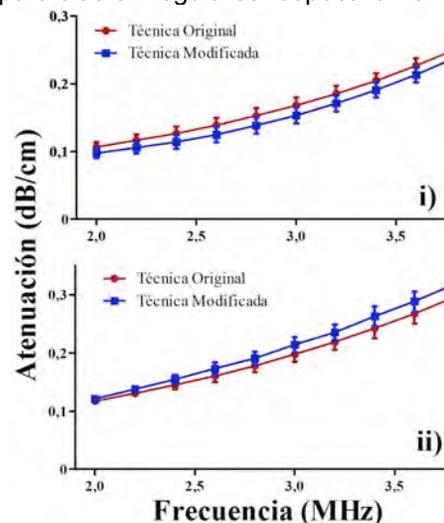
Se presentan los resultados de la atenuación del ultrasonido en *phantom* de grafito con la técnica de inserción y la variante propuesta, así como los resultados obtenidos en tejidos biológicos suaves como grasa, músculo e hígado.

#### 3.1 Resultados de Atenuación en *Phantom* de Grafito

En la Fig. 3 se aprecian los resultados de la atenuación en el *phantom* en función de la frecuencia aplicando las técnicas antes mencionadas en referencia a los casos de la Fig. 2. Antes de iniciar las mediciones, se dejó sumergido por una hora el *phantom* en el baño termostático con el agua a temperatura ambiente; la temperatura del agua durante el proceso de medición fue de 18.4 °C.

El coeficiente de atenuación del *phantom* de grafito con caras paralelas en el ancho de banda de los transductores empleados va de  $0.106 \text{ dB}\cdot\text{cm}^{-1}$  a  $0.251 \text{ dB}\cdot\text{cm}^{-1}$  con la técnica original y de  $0.098 \text{ dB}\cdot\text{cm}^{-1}$  a  $0.239 \text{ dB}\cdot\text{cm}^{-1}$  con la técnica modificada; en ambos casos la máxima desviación estándar fue de  $0.012 \text{ dB}\cdot\text{cm}^{-1}$  a 3 MHz. Para el *phantom* con superficies irregulares los valores del coeficiente de atenuación van de  $0.117 \text{ dB}\cdot\text{cm}^{-1}$  a

$0.296 \text{ dB/cm}$  para la técnica original y de  $0.121 \text{ dB/cm}$  a  $0.318 \text{ dB/cm}$  para la técnica modificada con desviación estándar máxima de  $0.017 \text{ dB/cm}$ . La mayor diferencia entre las dos formas de medición es de  $0.014 \text{ dB/cm}$  y  $0.022 \text{ dB/cm}$  cuando se tienen caras paralelas e irregulares respectivamente.



**Fig. 3.** Resultados de la atenuación del ultrasonido a 18.4 °C en *phantom* de grafito utilizando la técnica original de inserción y la modificación propuesta para los casos de la Fig. 2.

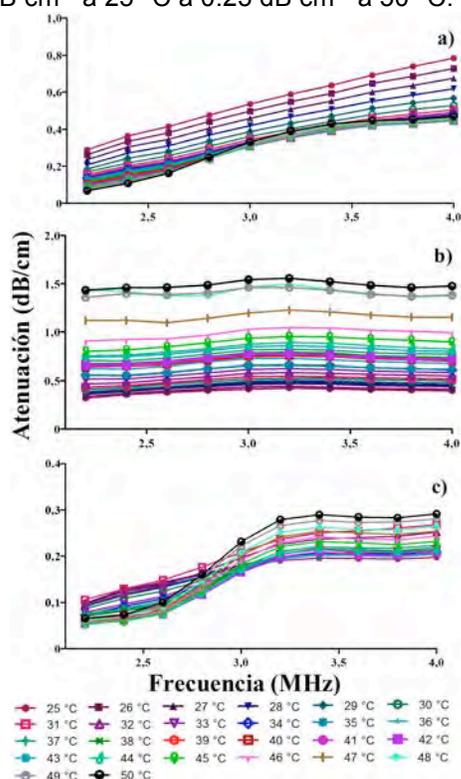
#### 3.2 Resultados de la Atenuación en Función de la Temperatura en Tejidos Biológicos Suaves

Una vez comprobado el comportamiento de las técnicas en el *phantom* de grafito, se decidió emplear la técnica modificada para obtener el coeficiente de atenuación del ultrasonido en tejidos suaves y evitar los errores debidos a la medición del espesor de las muestras biológicas semisólidas. Se obtuvieron los valores de atenuación en el intervalo de temperatura de 25 °C a 50 °C. En la Fig. 4 se muestran los valores de atenuación obtenidos para a) grasa, b) hígado y c) músculo de cerdo en el intervalo mencionado.

En el caso de la atenuación del ultrasonido en la grasa, ésta presenta un comportamiento ascendente con respecto a la frecuencia de  $0.28 \text{ dB}\cdot\text{cm}^{-1}$  a  $0.78 \text{ dB}\cdot\text{cm}^{-1}$ ; el aumento de la temperatura de la grasa de cerdo provoca una disminución en la atenuación hasta presentar un estado estacionario a partir de los 32 °C.

La atenuación con respecto a la frecuencia en el hígado de cerdo no presenta variaciones considerables; sin embargo, cuando se aumenta la temperatura la atenuación se eleva. En la frecuencia

central del transductor la atenuación pasa de  $0.72 \text{ dB}\cdot\text{cm}^{-1}$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $1.54 \text{ dB}\cdot\text{cm}^{-1}$  a  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ . Los valores obtenidos en el músculo presentan un comportamiento ascendente con respecto a la frecuencia que se estabiliza después de la frecuencia central del transductor (3 MHz). La variación de la temperatura de la muestra eleva la atenuación del ultrasonido en ella. Los valores de atenuación a la frecuencia central van de  $0.17 \text{ dB}\cdot\text{cm}^{-1}$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $0.23 \text{ dB}\cdot\text{cm}^{-1}$  a  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ .



**Fig. 4.** Resultados de la dependencia en temperatura de la atenuación del ultrasonido en a) grasa, b) hígado y c) músculo de cerdo.

#### 4. DISCUSIÓN

Los resultados de la medición de atenuación en el *phantom* muestran que ambas técnicas entregaron resultados cercanos; las diferencias máximas fueron de  $0.014 \text{ dB}\cdot\text{cm}^{-1}$  y  $0.022 \text{ dB}\cdot\text{cm}^{-1}$  cuando se tienen caras paralelas e irregulares respectivamente. La función de atenuación con respecto de la frecuencia muestra la misma tendencia en ambos casos, a partir de esto, se decidió emplear la técnica modificada para evitar la medición del espesor de las muestras de tejidos suaves e introducir nuevos errores. Las diferencias en el coeficiente de atenuación entre ambos casos podría deberse a no uniformidades en la conformación del *phantom*

durante el proceso de solidificación. El grafito puede precipitarse y quedar más concentrado en ciertas regiones.

Una de las desventajas de la técnica modificada es la presión que se ejerce a las muestras biológicas; es necesario evaluar las repercusiones que esto tiene en el valor de atenuación encontrado. A pesar de las diferencias encontradas, los valores obtenidos mediante la técnica modificada muestran la tendencia del comportamiento de la atenuación cuando la temperatura de los tejidos biológicos es elevada en el intervalo de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ .

#### 5. CONCLUSIONES

Se compararon los resultados de la atenuación del ultrasonido en un *phantom* a base de agarosa y grafito usando la técnica de inserción y una modificación de la misma.

Se midió la atenuación ultrasónica en muestras de tejido biológico suave y se obtuvo una tendencia de su dependencia en temperatura en el intervalo de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ . Los resultados muestran un comportamiento descendente de la atenuación en grasa mientras que en músculo e hígado el comportamiento es ascendente llegando casi hasta el doble. Esto podría significar variaciones en las temperaturas esperadas durante terapias de hipertermia focalizada con ultrasonido.

Es necesario realizar una caracterización más minuciosa de los tejidos biológicos. Para mejorar los resultados de la medición será necesario monitorear los cambios en la atenuación de los tejidos biológicos debido a la desnaturalización durante el tiempo de experimentación y realizar múltiples mediciones de la misma muestra con diferentes espesores.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al M. C. Rubén Pérez, del Laboratorio 14 – 15 de la Sección de Bioelectrónica del CINVESTAV – IPN, por su valiosa asistencia técnica.

#### REFERENCIAS

[1] B. W. Drinkwater and P. D. Wilcox, "Ultrasonic arrays for non-destructive evaluation: A review," *NDT & E International*, vol. 39, pp. 525-541, 2006.

- [2] J. J. Pierce, "Quantitative Characterization of Tissue Using Ultrasound," *IEEE Trans Nuclear Science*, vol. 27, pp. 1168-1175, 1980.
- [3] V. R. Singh, S. Chauhan, S. Yadav, and S. K. Chakarvarti, "Ultrasonic velocity as a non-invasive measure of temperature in biological media," *Applied Acoustics*, vol. 29, pp. 73-80, 1990.
- [4] S. A. Goss, R. L. Johnston, and F. Dunn, "Comprehensive compilation of empirical ultrasonic properties of mammalian tissues," *J Acoust Soc Am*, vol. 64, pp. 423-57, Aug 1978.
- [5] G. Guglielmi and F. de Terlizzi, "Quantitative Ultrasound in the assessment of Osteoporosis," *European Journal of Radiology*, vol. 71, pp. 425-431, 2009.
- [6] Y. Itoh and K. Akamatsu, "Relationships between echo level and histologic characteristics in small hepatocellular carcinomas," *Journal of Clinical Ultrasound*, vol. 26, pp. 295-301, Jul-Aug 1998.
- [7] R. Kuc, "Clinical Application of an Ultrasound Attenuation Coefficient Estimation Technique for Liver Pathology Characterization," *Biomedical Engineering, IEEE Transactions on*, vol. BME-27, pp. 312-319, 1980.
- [8] M. Moris, A. Peretz, R. Tjeka, N. Negaban, M. Wouters, and P. Bergmann, "Quantitative Ultrasound Bone Measurements - Normal Values and Comparison with Bone-Mineral Density by Dual X-Ray Absorptiometry," *Calcified Tissue International*, vol. 57, pp. 6-10, Jul 1995.
- [9] R. M. Arthur, W. L. Straube, J. W. Trobaugh, and E. G. Moros, "Non-invasive estimation of hyperthermia temperatures with ultrasound," *Int J Hyperthermia*, vol. 21, pp. 589-600, Sep 2005.
- [10] N. Parmar and M. C. Kolios, "Attenuation mapping for monitoring thermal therapy using ultrasound transmission imaging," in *Conference Proceedings. 26th Annual International Conference of the IEEE Engineering in Medicine and Biology Society. San Francisco, CA, USA. 1 5 Sept. 2004.*, 2004.
- [11] C. A. Damianou, N. T. Sanghvi, F. J. Fry, and R. Maass-Moreno, "Dependence of ultrasonic attenuation and absorption in dog soft tissues on temperature and thermal dose," *The Journal of the Acoustical Society of America*, vol. 102, pp. 628-634, 1997.
- [12] U. Techavipoo, T. Varghese, Q. Chen, T. A. Stiles, J. A. Zagzebski, and G. R. Frank, "Temperature dependence of ultrasonic propagation speed and attenuation in excised canine liver tissue measured using transmitted and reflected pulses," *J Acoust Soc Am*, vol. 115, pp. 2859-65, Jun 2004.
- [13] R. T. Towa, R. J. Miller, L. A. Frizzell, J. F. Zachary, and W. D. O'Brien, Jr., "Attenuation coefficient and propagation speed estimates of rat and pig intercostal tissue as a function of temperature," *IEEE Trans Ultrason Ferroelectr Freq Control*, vol. 49, pp. 1411-20, Oct 2002.
- [14] S. A. Goss, L. A. Frizzell, and F. Dunn, "Ultrasonic absorption and attenuation in mammalian tissues," *Ultrasound Med Biol*, vol. 5, pp. 181-6, 1979.
- [15] M. A. El-Brawany, D. K. Nassiri, G. Terhaar, A. Shaw, I. Rivens, and K. Lozhken, "Measurement of thermal and ultrasonic properties of some biological tissues," *J Med Eng Technol*, vol. 33, pp. 249-56, 2009.
- [16] C. R. Hill, J. C. Bamber, and G. R. Ter Haar, *Physical Principles of Medical Ultrasonics*, 2nd ed. vol. 1: John Wiley & Sons, Ltd, 2004.
- [17] P. He, "Simulation of ultrasound pulse propagation in lossy media obeying a frequency power law," *IEEE Trans Ultrason Ferroelectr Freq Control*, vol. 45, pp. 114-25, 1998.
- [18] J. C. Bamber, "Attenuation and Absorption," in *Physical Principles of Medical Ultrasonics*, 2nd ed, C. R. Hill, J. C. Bamber, and G. R. Ter Haar, Eds. England: John Wiley & Sons, 2004, pp. 93 - 166.
- [19] A. Ramos, A. Ruíz, J. L. San Emeterio, and P. T. Sanz, "PSpice circuit modelling of ultrasonic imaging transceivers including frequency-dependent acoustic losses and signal distortions in electronic stages," *Ultrasonics*, vol. 44, pp. e995-e1000, 2006.
- [20] A. Ramos, J. L. San Emeterio, and P. T. Sanz, "Dependence of pulser driving responses on electrical and motional characteristics of NDE ultrasonic probes," *Ultrasonics*, vol. 38, pp. 553-558, 2000.
- [21] E. L. Madsen, G. R. Frank, P. L. Carson, P. D. Edmonds, L. A. Frizzell, B. A. Herman, F. W. Kremkau, W. D. O'Brien, Jr., K. J. Parker, and R. A. Robinson, "Interlaboratory comparison of ultrasonic attenuation and speed measurements," *J Ultrasound Med*, vol. 5, pp. 569-76, Oct 1986.

## GESTIÓN CONJUNTA DE ENSAYOS DE APTITUD

Esteban Camacho<sup>(1)</sup>, José L. Prieto Calviño<sup>(2)</sup>, Carlos Rivera<sup>(3)</sup>, Rosario Rodríguez<sup>(3)</sup>,

<sup>(1)</sup> Comisión Nacional de Energía Atómica Av. Gral. Paz 1499, CP: B1650KNA, San Martín, Pcia. de Buenos Aires, República Argentina.

Tel: 6772-7000, E-mail: [camacho@cnea.gov.ar](mailto:camacho@cnea.gov.ar)

<sup>(2)</sup> Laboratorio Oficial de Metrología de Galicia (LOMG), Avenida de Galicia 1-3, Parque Tecnológico de Galicia, E32901 San Ciprián de Viñas, Ourense, España.

Tel: 988 368 124, E-mail: [jlprieto@lomg.net](mailto:jlprieto@lomg.net)

<sup>(3)</sup> Bufete de Ingenieros Industriales, S.C. Francisco Pimentel 4104 B Chihuahua, Chih. México, C.P. 31100  
Teléfono: 614- 419 3700, E-mail: [info@bii.com.mx](mailto:info@bii.com.mx)

**Resumen:** Los ensayos de aptitud son una forma de control de calidad externo para supervisar la validez de los resultados de sus mediciones; en ISO/IEC 17025, representan una de las opciones del aseguramiento de la calidad de los resultados y de la revisión de la capacidad o desempeño del laboratorio. El presente trabajo plantea la oportunidad para solventar las necesidades de una organización competente en la proveeduría de programas de ensayos de aptitud, explorando la posibilidad de sumar esfuerzos entre organizaciones de diferentes naciones pertenecientes a tres países para ganar eficiencia en esta tarea.

### 1. INTRODUCCIÓN

Los ensayos de aptitud constituyen en la actualidad una de las herramientas más importantes con la que cuentan los laboratorios de ensayos y calibraciones acreditados, para demostrar su desempeño en el marco del aseguramiento de la calidad de los resultados [1]. No obstante, para que estas comparaciones sean realmente válidas y útiles para los laboratorios participantes, resulta fundamental contar con organizaciones acreditadas para gestionar la realización de las mismas. En virtud que el número de laboratorios acreditados o en vías de hacerlo es cada vez mayor, es razonable que la demanda de organizaciones capaces de gestionar estos ensayos eficientemente también sea creciente.

En el presente trabajo se exponen los esfuerzos no solo para establecer algunos requisitos básicos con los cuales debería contar, a nuestro criterio, una organización competente en la gestión de programas de ensayos de aptitud, sino que se intenta ir más allá, explorando la posibilidad de sumar esfuerzos entre distintas organizaciones de diferentes naciones pertenecientes a tres países para ganar eficiencia en esta tarea.

En efecto, se efectúa un estudio preliminar tendiente a visualizar cómo podrían complementarse los conocimientos y experiencias de la Comisión

Nacional de Energía Atómica (CNEA, Argentina), el Laboratorio de Metrología de Galicia (LOMG, España) y el Bufete de Ingenieros Industriales (Bii, México) para conformar una organización capaz de interaccionar positivamente en la gestión conjunta de ensayos de aptitud, con alcance, en principio, a las calibraciones y ensayos analíticos que involucren ítems radiactivos y no radiactivos. Las primeras experiencias deberían servir a modo de prueba piloto, para ir extendiendo en el futuro sus alcances a otros tipos de ensayos, de acuerdo a las necesidades que se detecten en el mercado.

La metodología de trabajo consiste en analizar cómo llevar a la práctica, dentro de este marco, requisitos fundamentales contenidos en la Norma ISO/IEC 17043, junto con las recomendaciones de interés efectuadas por los organismos de acreditación nacionales de cada uno de los países involucrados. El trabajo reviste en esta primera instancia un planteo de carácter general, que contemple los aspectos fundamentales y requisitos principales de esta integración. Posteriormente se irán profundizando estos aspectos, con el objetivo de delinear un modelo capaz de ensamblar eficazmente todos estos requisitos, que sea de verdadera utilidad para los tres países participantes y, especialmente, afín a las necesidades de los laboratorios y sus clientes. En síntesis: una integración que resulte beneficiosa para todas las partes interesadas.

## 2. DESARROLLO

### 2.1. Organización

Las organizaciones pertenecientes a los tres países designan un sector de las mismas dedicadas a desarrollar actividades de gestión interlaboratorios, conformando una asociación tripartita a la cual, en principio, podríamos denominar Organización Internacional de Programas Interlaboratorios (OIP). Cada uno de estos tres sectores, constituye la Sede Operativa del OIP en cada país. Adicionalmente, existe una Oficina Central, cuyo emplazamiento geográfico se elige en base a consideraciones y elementos del campo de la ingeniería industrial. En la Oficina Central desempeña sus funciones el Director Técnico General, que es la máxima autoridad del OIP. Esta función es rotatoria entre los tres países. Además, la conducción del OIP cuenta con un Directorio, conformado por los Directores Técnicos que encabezan las tres Sedes Operativas, ubicadas una en cada país.

Desde la Oficina Central, y con acuerdo del Directorio, se lleva a cabo la planificación. Es el cerebro conjunto que planifica, explora mercados, prepara los programas, aprueba la documentación, controla la eficacia de cada programa, etc. A su vez, desde cada Sede Operativa se actúa en función de los lineamientos acordados con la Oficina Central, aunque atendiendo a la especificidad de cada región. Por ejemplo: supongamos que el OIP decide organizar un programa de ensayos de aptitud donde participan laboratorios americanos y europeos. Desde la Oficina Central se decidirán los detalles del programa, se designará el Laboratorio de Referencia, de acuerdo a lo que se considere la mejor opción, se elaborará la información a proveer a los clientes, etc. El LOMG podría coordinar desde la Sede Operativa en España todas las actividades en relación a los laboratorios europeos, considerando las políticas de la Unión Europea (UE por sus siglas) relativas a la acreditación que por reglamento concede prelación a un organismo nacional de acreditación sobre otro basado en la ubicación de quien solicita la acreditación [4]; la asociación con un laboratorio europeo concede ventajas legales y logísticas por ejemplo, la distribución a los mismos de los ítems provenientes del Laboratorio de Referencia, la recepción de resultados, las opiniones de los clientes, el cobro del importe, etc., mientras que el Bii, desde la Sede Operativa en México y la CNEA, desde la Sede Operativa en Argentina, respectivamente, podrían hacer lo propio, con los laboratorios de América

Central (más EE.UU, y Canadá, si fuera el caso) y América del Sur, apoyándose en las resoluciones vigentes del Sistema Interamericano de Metrología (SIM por sus siglas)<sup>1</sup> y de la Cooperación Interamericana de Acreditación (IAAC por sus siglas)<sup>2</sup>.

### 2.2. Competencia

El primer requisito que debe cumplir un proveedor de ensayos de aptitud es el de ser competente, según se indica en el apartado 4.1 de la Ref. [2]. Una forma de demostrar la competencia consiste en contar con la acreditación correspondiente provista por un organismo con el alcance para otorgarla; resulta por ello muy importante contar con la acreditación emitida por un organismo latinoamericano competente y por supuesto un homólogo europeo, buscando los reconocimientos mutuos que existan para que una acreditación en cualquiera de las regiones, sea aceptada en las otras bajo acuerdos de reconocimiento mutuo como los promueve la Cooperación Internacional de Acreditación de Laboratorios (ILAC por sus siglas en inglés) por medio de sus acuerdos de reconocimiento mutuo (MRA por sus siglas en inglés) y especial bajo la observancia de la política de ensayos de aptitud [3] para la acreditación de laboratorios bajo la norma ISO/IEC 17025.

### 2.3. Estructura Organizacional

La estructura organizacional propuesta contempla, según se mencionó, un Director Técnico General en la Oficina Central y tres Directores Técnicos, conformando estos últimos el Directorio. El Director Técnico General, con acuerdo del Directorio, se encuentra al frente de la planificación, coordinación, supervisión de actividades y propuestas de mejora. A su vez, cada uno de los tres países integrantes cuenta con una Sede Operativa, encabezada por el Director General y un grupo de colaboradores, encargado de llevar a cabo la parte operativa regional. Los tres grupos operativos trabajan en su propio país, pero interaccionan permanentemente entre ellos y con la Oficina Central. Cada uno de estos grupos está al tanto de las actividades de los dos restantes, trabajando con suficiente autonomía con la finalidad de adaptarse a las características específicas de cada región, pero siempre dentro de las reglas fijadas y acordadas en el marco del OIP, por el Director Técnico General y el Directorio. Por

<sup>1</sup> <http://www.science.oas.org/SIM/default.htm>

<sup>2</sup> <http://iaac.org.mx/>

una cuestión geográfica, es conveniente que cada grupo se especialice en la operatoria concerniente a su región, especialmente en lo que se refiere al transporte de ítems, requerimientos aduaneros, etc. El Director Técnico General lleva a cabo la coordinación general de los programas, debiendo ser capaz de optimizar y supervisar la puesta en marcha de las distintas actividades, en cada región. En la Oficina Central se encuentra también el Responsable de la Calidad del OIP, que es el encargado de implementar el sistema de gestión, cuyos lineamientos son comunes a todas las Sedes Operativas, independientemente de la región donde se aplique. De la misma manera, la Oficina Central cuenta con un Experto Estadístico, quien deberá fijar las pautas sobre las cuáles se efectuarán los análisis estadísticos de los distintos programas y, posteriormente, los cálculos. Finalmente, la Oficina Central cuenta con Colaboradores, con el objetivo de asistir en sus actividades a las distintas funciones mencionadas.

Las Sedes Operativas regionales cuentan con el Director Técnico, como máxima autoridad regional. De la misma manera, cada una de estas sedes contará como mínimo con un Responsable de la Calidad regional y, de resultar necesario, con un cierto número de Colaboradores, abocados a las tareas específicas, propias de los programas. Cuando una Sede Operativa organiza un Programa de Ensayo de Aptitud (PEA por sus siglas), previa aprobación del mismo por parte de la Oficina Central, el Director Técnico debe nombrar un Jefe de PEA, que es la persona responsable de llevarlo a la práctica. Este último designa, a su vez, un Experto Técnico que lo asesora en estos asuntos vinculados al tema del programa y Colaboradores, siempre con el acuerdo del Director Técnico. De la misma manera, cada una de estas designaciones debe ser informada y contar con el aval del Director Técnico General.

La Sede Operativa organiza el programa siguiendo los pasos descritos en el apartado 2.5 y elaborando la documentación, de acuerdo a lo indicado en el sistema de gestión integrado.

#### **2.4. Sistema de Gestión**

La organización cuenta con un sistema de gestión integrado documentado. Estos documentos son de dos tipos:

##### **a. Documentos Generales**

Se trata de documentos comunes a toda la organización, a saber:

- Documento Maestro
- Manuales.
- Procedimientos Generales.
- Instrucciones.
- Indicadores.

Estos documentos son elaborados concretamente por el Responsable de la Calidad (en la Oficina Central), revisados por cada uno de los Directores Técnicos y aprobados por el Director Técnico General.

El Documento Maestro es el principal del sistema, donde se fijan los lineamientos generales del OIP (misión, visión, políticas, objetivos, estructura organizativa, descripción general del sistema, documentos derivados, etc.). Del Documento Maestro se desprenden los Manuales, correspondientes a cada una de las cinco disciplinas integradas en el sistema de gestión, a saber:

- Manual de la Calidad y de Operaciones.
- Manual de Gestión Ambiental.
- Manual de Higiene y Seguridad Laboral.
- Manual de Radioprotección.
- Manual de Gestión del Conocimiento.

De los Manuales se desprenden los Procedimientos Generales y de éstos las Instrucciones, necesarias para fijar las condiciones generales en las cuales deberán desempeñarse las Sedes Operativas. Los Indicadores son elaborados con los datos de los programas, provistos por estas Sedes.

##### **b. Documentos Específicos**

Son documentos vinculados a las operaciones específicas de cada Sede. Son ellos, entre otros:

- Instructivos de PEA.
- Informes de PEA.
- Registros.
- Indicadores.

En general, esta documentación es elaborada por el Responsable de la Calidad regional de la Sede en cuestión, o bien por las personas que llevan a cabo las actividades a registrar. Los registros pueden ser de varios tipos: actividades propias del PEA, acciones correctivas y preventivas, auditorías internas, revisiones por la Dirección, etc.

## 2.5. Programas de Ensayos de Aptitud

En líneas generales, la implementación de un Programa de Ensayos de Aptitud comprende las actividades que se muestran en la Fig.1. La selección del PEA es el resultado de un proceso que comienza con la exploración del mercado y que se lleva a cabo en forma conjunta entre el Director Técnico General y los Directores Técnicos de cada Sede. Se debe recabar información y llevar a cabo un análisis para determinar cuáles son las necesidades reales de los laboratorios en los distintos ámbitos geográficos, cuáles son las prioridades, con qué capacidades y recursos cuenta la organización y, en función de éstas y otras variables, seleccionar cuál o cuáles son los programas más convenientes. Una vez que se establece la factibilidad de llevar a la práctica un PEA, toda la organización actúa de forma tal que, explorando el mercado, se pueda formar una idea de la cantidad de laboratorios que podrían llegar a participar, y de qué países. El Director Técnico General formaliza el nombramiento de la Sede Operativa que conduce el ensayo (algo que puede no ser obvio) y planifica con el Directorio las actividades a implementar. En particular, el Director Técnico de la Sede Operativa que conduce el ensayo, designa lo antes posible al Jefe de PEA, y éste al Experto Técnico y Colaboradores.

Otros temas importantes a tener en cuenta son: la selección del Laboratorio de Referencia, qué recursos se van emplear, cuántos laboratorios pueden participar, necesidad o no de subcontratar algún servicio, cómo se manipulan los ítems, asegurar su homogeneidad y estabilidad, qué embalajes se utilizarán, cómo se transportan los ítems a los laboratorios participantes, requisitos aduaneros, tiempos en los cuales se llevará a cabo el programa, etc... Con toda la información recopilada, el Responsable de la Calidad de la Oficina Central elabora el Plan Preliminar del PEA, el cual distribuye a todos los integrantes del Directorio, para su aprobación. A continuación, se efectúan los ajustes posteriores, se establece la metodología definitiva y el costo final, elaborando el Plan de PEA, aprobado por todo el Directorio.

Sin dudas, una de las tareas más importantes consiste en la correcta selección del Laboratorio de Referencia. Es una tarea que puede llevar tiempo, de modo que podrá no estar incluida en el Plan Preliminar, pero sí debe incluirse en el Plan de PEA (que es definitivo). Cuando se trate de programas que involucren ítems radiactivos, la CNEA cuenta

con laboratorios apropiados para desempeñar este rol, sin perjuicio de otros laboratorios pertenecientes a instituciones americanas o europeas del área nuclear, que también podrían ser seleccionados en este aspecto para programas determinados, a juicio del Directorio. Otro aspecto relevante de este modelo es la gestión del conocimiento sobre los procesos de medida.

Considerando lo anterior, el Bii puede coordinar la realización del seminario de clausura, dirigido a los participantes del PEA con la asistencia de los expertos técnicos y el personal estadístico.

El Plan de PEA definitivo debe detallar todos los puntos mencionados en el apartado 4.4.1.3 de la norma indicada en la Ref. [2]. El OIP promociona el programa en su página web institucional y por otros medios que considere conveniente, además de cursar invitaciones a los laboratorios que estime puedan estar interesados en participar del programa.

Cuando un laboratorio solicite a una Sede Operativa su inscripción al programa, esta última le enviará un documento denominado "Condiciones del PEA", que en realidad es un resumen del Plan de PEA definitivo, puesto que sólo se incluye la información de interés para el laboratorio solicitante. Este documento, que actúa a modo de "contrato" con el cliente, es aprobado por el Director Técnico General, previa revisión por todo el Directorio, incluye el formulario "Solicitud de Inscripción", que el laboratorio deberá reenviar con los datos a la Sede Operativa, antes de la fecha límite. La inscripción se formaliza cuando dicho formulario, debidamente completado y firmado, se recepciona en la Sede Operativa y se ha acreditado el importe en la cuenta de la Oficina Central.

Desde cada Sede Operativa se remiten copias a la Oficina Central, tanto de las solicitudes como de cualquier otro registro derivado de las operaciones de implementación del PEA. Una vez concluidas las actividades anteriores, y llegada la fecha límite, desde la Oficina Central se reenvía a todas las Sedes Operativas el listado completo de los laboratorios participantes, con todos los datos necesarios: razón social, dirección, localidad, país, persona de contacto y el número asignado a cada uno de ellos, sólo conocido por personal responsable de OIP. A partir de allí, la Sede Operativa que corresponda ordena la preparación de los ítems al Laboratorio de Referencia, prepara los embalajes y procede al envío de los mismos. El

Experto Técnico supervisa estas operaciones. Cuando los laboratorios llevan a cabo el ensayo y envían los resultados a la Sede Operativa, ésta los remite a la Oficina Central, para que el Experto Estadístico elabore los cálculos y análisis en ese campo. Una vez preparado el Informe de PEA, se envían las copias junto con los certificados desde la Oficina Central a las Sedes Operativas que correspondan, para su distribución a los laboratorios participantes. El paso siguiente consiste en efectuar el análisis de los resultados, y para ello cada una de las Sedes organiza reuniones con representantes de los distintos laboratorios participantes, con la finalidad de recabar información sobre su satisfacción. Toda esa información es enviada a la Oficina Central, donde un experto en conocimiento podrá gestionarla para utilizarla como referencia. Cada programa debe servir como aprendizaje, tanto individual como institucional. Este es en definitiva el paso final, que es el cierre del PEA e incluye debates y aportes de todo el personal involucrado en el programa.

Un tema importante a considerar es la disposición de las muestras, una vez efectuados los ensayos. En las "Condiciones del PEA" se aclara si dicha disposición es responsabilidad del OIP o bien del laboratorio participante.

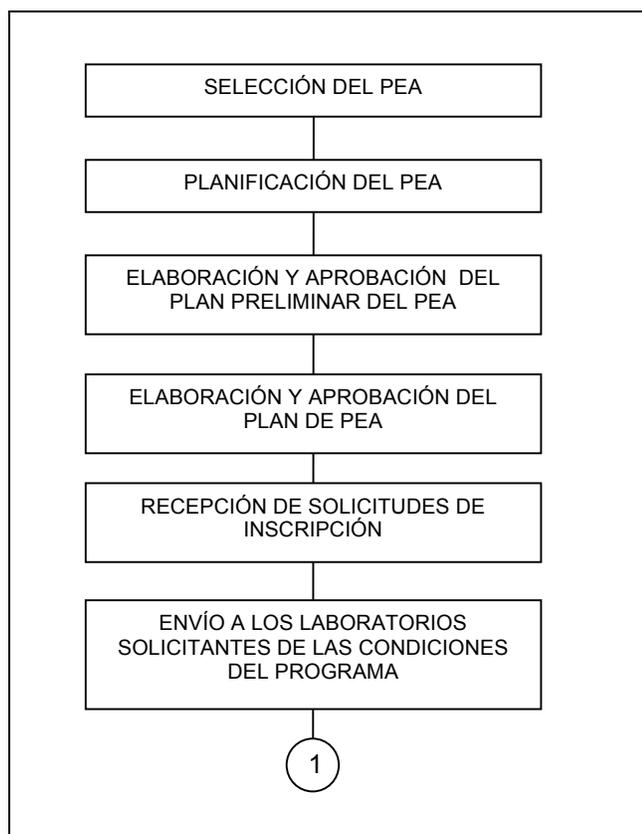


Fig.1. Principales actividades para la implementación de un PEA

### 3. RESULTADOS

Implementar una asociación de este tipo puede retribuir enormes beneficios, aunque por supuesto requiere también un gran esfuerzo. Cada una de las organizaciones intervinientes, a través de su Sede Operativa, cuenta con experiencia en este tipo de programas. El desafío es entonces complementar fortalezas y en paralelo minimizar debilidades, para incrementar desde el conjunto la necesaria ventaja competitiva.

### 4. DISCUSIÓN

La asociación descrita representa un desafío notable en cuanto a sincronización de tareas y adaptación al entorno competitivo. Sería altamente conveniente que las organizaciones que intervienen se puedan organizar paulatinamente de modo tal de poder implementar esta tarea cada vez con mayor

eficiencia. Para ello se cuenta con la vocación colaborativa de la Organización de Estados Americanos (OEA por sus siglas) para el tema, que establece “el Sistema Interamericano de Metrología (SIM) fue creado para fomentar la cooperación metrológica y el desarrollo de sistemas de medición equivalentes en los países para facilitar el desarrollo del comercio y la integración de la región.” Por otra parte, la Unión Europea promueve la cooperación y la transferencia del conocimiento en ámbitos tales como la metrología tanto entre sus miembros como con otras regiones, con objeto de asegurar la transformación de la economía basada en recursos intensivos hacia la economía del conocimiento.

En el caso de la CNEA, formar parte de una organización de este tipo constituye una excelente oportunidad para que sus laboratorios refuercen su participación regular en programas de ensayos de aptitud, comparando su idoneidad frente a laboratorios de otros países y continentes, pero también es necesario concientizar acerca de la importancia de estos programas, como parte de su Plan Estratégico. Enfocar objetivos, adaptar la estructura organizacional hacia estos objetivos, capacitar inteligentemente sus recursos humanos, forman parte de un contexto que significaría un terreno mucho más fértil para el aprovechamiento de esta asociación y estos programas, enfocando hacia un desempeño institucional de excelencia.

Para el LOMG la experiencia supone respaldar tanto su excelencia metrológica como su posicionamiento como referente en el estado del arte de los servicios metrológicos hacia mercados más amplios, además de aportar su experiencia desarrollada en otras áreas de la metrología, más allá de la tomada como piloto.

En el caso del Bii, la participación en esta iniciativa fortalece el perfil estadístico de sus socios al exponerlos a la complejidad que significa cooperar con el tratamiento estadístico de los datos y la coordinación del conocimiento, iniciativa que robustece la transferencia tecnológica del país.

En todos los casos, implica una oportunidad adicional, muy interesante, para fortalecer la integración regional y extra-regional.

## 5. CONCLUSIONES

Del presente trabajo podemos extraer las siguientes conclusiones:

- Se establece una organización orientada a la gestión de los ensayos de aptitud, basada en los esfuerzos y las fortalezas de tres organizaciones, pertenecientes a distintos países.
- La estructura organizacional contempla una Oficina Central y tres Sedes Operativas, ubicadas en cada uno de los tres países. La primera es el cerebro de la organización y su emplazamiento geográfico se elige en base a herramientas de logística e ingeniería industrial. Resulta fundamental la correcta sincronización de las actividades e interacciones.
- La organización cuenta con un sistema de gestión integrado, basado en las siguientes disciplinas: gestión de la calidad, gestión ambiental, higiene y seguridad laboral, seguridad radiológica y gestión del conocimiento.
- Se establecen los pasos fundamentales que contemplan la implementación de un programa, los cuáles deberán ajustarse a medida que se avance en la experiencia.
- Una asociación de este tipo no solo debería ser una oportunidad para ganar eficiencia institucional, sino también para reforzar el contexto de cooperación e integración entre países.

## REFERENCIAS

- [1] Norma internacional ISO/IEC 17025, Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y de calibración, Segunda edición 2005-05-15, cláusula 5.9.1.b.
- [2] International Standard ISO/IEC 17043, Conformity assessment — General requirements for proficiency testing, First edition 2010-02-01, 39 p.
- [3] IAAC MD 011/10 Política de ILAC para la Participación en Actividades de Ensayo de Aptitud ILAC-P9:11/2010, 9 p.
- [4] Reglamento (CE) N° 765/2008 del Parlamento Europeo y del Consejo de 9 de Julio de 2008 por el que se establecen los requisitos de acreditación y vigilancia del mercado relativos a la comercialización de productos y por el que se deroga el Reglamento (CEE) N° 339/93 en Diario Oficial de la Unión Europea L 218 del 2008-08-13, Art. 7 pp. 36 – 37.

# LA METROLOGÍA COMO HERRAMIENTA PARA LA INNOVACIÓN Y EL DESARROLLO TECNOLÓGICO, FUNDAMENTAL PARA EL DESARROLLO DEL PAÍS

Enrique Ovando Yshikaua  
Instituto Mexicano del Petróleo  
Eje Central Lázaro Cárdenas Norte 152 San Bartolo Atepehuacan México, D.F.  
Tel. 9175 85 62 Correo electrónico [eovando@imp.mx](mailto:eovando@imp.mx)

**Resumen:** En este trabajo se presenta la importancia que tiene la aplicación de la metrología en la investigación y desarrollo tecnológico para la transferencia de tecnología y su escalamiento a nivel industrial, y se destaca el valor de la capacitación y la asesoría a los clientes del Instituto Mexicano del Petróleo en el aseguramiento de la calidad de sus mediciones.

## 1. INTRODUCCIÓN

El desarrollo tecnológico de un país depende en gran medida del avance que tenga en ciencia y tecnología: en investigación, desarrollo e innovación, por lo que resulta necesario difundir una cultura de metrología (ciencia de las mediciones) en los centros de investigación en donde se incluyan buenas prácticas y la utilización adecuada de los instrumentos. En esa medida, las investigaciones en desarrollo tendrán una mejor oportunidad de poder transferir las tecnologías con mejores niveles de exactitud y confiabilidad.

## 2. DESARROLLO

El Laboratorio de Metrología del Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) se creó en 1991, derivado, en principio, de la necesidad de Petróleos Mexicanos (Pemex) por contar con instrumentos de medición calibrados y, posteriormente, para ofrecer servicios a los laboratorios de investigación del IMP, cuya primera acreditación ante el Sistema Nacional de Calibración, dependiente de la Dirección General de Normas, la obtuvo en 1993, en el área de Masa; un año después, las áreas de Presión, Temperatura y Eléctrica, y más tarde, en 1997, en el área de Volumen.

## 3. RESULTADOS

Actualmente el IMP cuenta con cinco magnitudes acreditadas bajo la norma NMX-EC-17025-IMNC-2006 Evaluación de la conformidad-Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración ante la Entidad Mexicana de Acreditación (ema) en las magnitudes: Masa, Eléctrica, Presión, Temperatura y Volumen, las cuales cubren en alto porcentaje las necesidades de sus laboratorios de Ensayo e Investigación del IMP, así como las de Petróleos Mexicanos, PEMEX y permite a sus clientes tener resultados más confiables y ser más competitivos, mediante la cobertura de las magnitudes, intervalos de medida e incertidumbres requeridas en la industria, el comercio y los centros de investigación

El objetivo del Laboratorio de Metrología del IMP es apoyar al Sistema Institucional de Gestión de la Calidad en la certificación de los procesos y la acreditación de los laboratorios de Ensayo y de Investigación para asegurar principalmente la calidad y confiabilidad de sus mediciones.

En la actualidad, se da soporte de calibración a los instrumentos de medición de los 34 laboratorios de investigación y ensayo.

#### 4. DISCUSIÓN

Los servicios del Laboratorio de Metrología, que se ofrecen, tanto al personal de los laboratorios del IMP sede como a sus centros de trabajo que tiene en el interior de la república están integrados en tres rubros. El primer rubro es la calibración de instrumentos de medición, para lo cual se expide un documento equivalente al certificado de calibración, conforme a la Ley Federal sobre Metrología y Normalización. Cabe mencionar que está establecido en dicha ley que los laboratorios secundarios no pueden usar el término *certificado de calibración*, ya que únicamente está reservado para el Centro Nacional de Metrología. En este sentido, se emite un informe de calibración, que es equivalente al certificado de calibración de los instrumentos de medición. El segundo es la capacitación, para lo cual durante los últimos cuatro años se han impartido alrededor de 40 cursos internos, para aproximadamente 450 participantes y otros más para apoyar a Pemex, con el fin de difundir la cultura de la Metrología, su uso y correcta aplicación como herramienta para la innovación y el desarrollo tecnológico. El tercero es la asesoría, apoyando la resolución de problemas de medición y aseguramiento de la calidad de las mediciones, la correcta aplicación de los informes de calibración y las verificaciones intermedias de sus instrumentos de medición.

##### Áreas e infraestructura.

En el área de Masa se cuenta con cinco instrumentos para pesar, tres de ellos son comparadores de masa de alta exactitud, los cuales sirven para calibrar las pesas que utilizan todos los laboratorios del IMP (para verificar sus instrumentos para pesar). Igualmente, se cuenta con juegos de pesas patrón, calibrados por el Centro Nacional de Metrología, que se utilizan para calibrar más de 250 instrumentos para pesar de los laboratorios del IMP, incluyendo los que están en las zonas.

En el área Eléctrica se cuenta con un calibrador multifunciones, un amplificador de transconductancia y un multímetro de 7½ dígitos para generación y medición de tensión de corriente alterna y directa, desde 1  $\mu$ V hasta 1 100 V; intensidad de corriente alterna y directa desde 1  $\mu$ A hasta 1 000 A. Asimismo, se realiza la medición y generación de resistencia; generación de resistencia de 1  $\Omega$  hasta 100 M $\Omega$  y medición

desde 1  $\Omega$  hasta 1 G $\Omega$ , para la calibración de los instrumentos que lo requieran.

En el área de Temperatura se tiene un termómetro de resistencia como patrón de referencia, que se manda a calibrar al Centro Nacional de Metrología, mientras que los patrones de trabajo se calibran en el IMP. Además, se cuenta con seis baños para generación de temperatura; se da servicio de calibración de termómetros de líquido en vidrio; termómetros de lectura directa, termopares y termómetros de resistencia de los laboratorios del IMP, incluyendo a los que están en las zonas, en el intervalo de (-30 a 960) °C.

En el área de Presión se tienen tres balanzas de presión y siete manómetros digitales portátiles con diferentes intervalos de medida para hacer trabajos, tanto en el propio laboratorio como en campo. Las balanzas de presión sirven como patrones de referencia del laboratorio y se emplean para calibrar los patrones de trabajo del propio laboratorio, pero también de clientes internos y externos; además se calibran instrumentos de procesos como manómetros, barómetros, vacuómetros, transductores de presión, etcétera. En el intervalo de medida de -78kPa 0 Pa y de (689 a 70 000) kPa.

En el área de Volumen se calibran básicamente los utensilios y recipientes volumétricos que utilizan los laboratorios, como matraces, pipetas, buretas, probetas, trampas de agua para destilación, tubos california, picnómetros, copas para viscosidad, pipetas de pistón, entre otros, en el intervalo de 0,1  $\mu$ L a 4 L.

Actualmente el laboratorio participa en dos proyectos de PEMEX, el primero, relacionado con la calibración de instrumentos de medición en tres áreas básicas, Presión, Temperatura y Eléctrica, para PEMEX Gas y Petroquímica Básica. Igualmente estos instrumentos calibrados por el IMP son usados por PEMEX PGPB, como patrones para calibrar sus instrumentos de trabajo.

El segundo es para PEMEX Exploración y Producción. Se calibran los instrumentos de medición que se emplean en el análisis de las muestra de petróleo crudo, cuyos resultados sirven para que PEMEX Exploración y Producción comercialice tanto nacional como internacionalmente el petróleo crudo y adecue sus procesos de transporte. También sirven para que PEMEX Refinación ajuste sus procesos durante la producción de combustible.

Asimismo, se trabaja con varias empresas de la iniciativa privada así como dependencias de gobierno y centros públicos de investigación de diferentes partes de la república.

Los procesos de investigación del área química pasan por diferentes etapas, algunas en sus inicios se hacen en el laboratorio empleando utensilios y recipientes volumétricos de vidrio, instrumentos para pesar, termómetros de líquido en vidrio, etc. y después se pasan a experimentar en una micro planta o en una planta piloto según se requiera y finalmente en un simulador de procesos.

El responsable de la investigación requiere tener la certeza de que sus mediciones son confiables para tener seguridad de que sus resultados al momento de su aplicación industrial cumplen con los requerimientos del cliente.

Un ejemplo de aplicación de la metrología es en la evaluación del desempeño de los procesos catalíticos para la investigación de nuevas formulaciones para biodiesel para este proyecto se realizan pruebas en plantas piloto que trabajan a las mismas temperaturas y presiones que en una planta tipo industrial y que pueden llegar hasta los 600 °C y 70 MPa.

El Laboratorio de Metrología está certificado en ISO 9001 y acreditado por la Entidad Mexicana de Acreditación, con lo cual se garantiza la calidad de los resultados que emite. Además de que los cursos y asesoría que se han dado al personal de los laboratorios, así como el cumplimiento del proceso de gestión de la calidad del Modelo de Administración por Procesos (MAP), nos permite estar en permanente actualización.

## 5. CONCLUSIONES

Es indispensable utilizar instrumentos calibrados y hacer las correcciones en las mediciones durante el proceso de investigación, lo cual nos permite tener resultados confiables y la seguridad al hacer la transferencia de tecnología de que los resultados de dicha investigación generaran resultados técnicamente válidos.

Además cuando se hace el escalamiento a nivel industrial del resultado de dichas investigaciones, invariablemente se presentan diferencias, las cuales pueden ser minimizadas con el uso adecuado de instrumentos calibrados.

## 6. REFERENCIAS

- [1] NMX-CC-9001-IMNC-2008 Sistemas de Gestión de la Calidad – Requisitos.
- [2] NMX-CC-10012-IMNC-2004 Sistemas de gestión de mediciones- Requisitos para procesos de medición y equipos de medición.
- [3] NMX-EC-17025-IMNC-2006 Evaluación de la conformidad – Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y de calibración.
- [4] Gaceta IMP del mes de agosto. Pág. 12-15, 2012

# MEDIDORES DE FLUJO ULTRASÓNICO PARA MEDICIÓN DE TRANSFERENCIA DE CUSTODIA

Iván Job Contreras Córdova y José Carmen Pérez Flores  
Fujisan Survey, S.A. de C.V.  
Tel. 9212125152  
admong@fujisansurvey.com.mx

El avance tecnológico y las nuevas generaciones de componentes electrónicos han hecho posible la evolución de sistemas de medición ultrasónica en diferentes áreas, haciendo más confiable y facilitando diagnósticos, ensayos, pruebas y medición en una amplia gama de aplicaciones en las que destaca la medicina, industria metal mecánica, navegación, etc. Existen en el mercado una gran variedad de medidores en el mercado, desde los más sencillos hasta los más sofisticados utilizando tecnología de punta.

En esta oportunidad describiremos la experiencia que FUJISAN SURVEY ha tenido en la calibración de sistemas de medición que utilizan medidores de flujo ultrasónico para uno de sus más importantes usos: la transferencia de custodia.

## 1. INTRODUCCIÓN

Con la introducción al mercado de los medidores de flujo ultrasónicos surgió una polémica al ser comparados con los medidores tradicionales, la controversia principal se presentó en el comportamiento de éstos, básicamente con la repetibilidad en las pruebas de calibración utilizando comprobadores de gasto volumétrico (convencionalmente llamados probadores) de igual forma al ser comparados con un medidor maestro de la misma tecnología esto debido principalmente al principio de medición y el comportamiento natural de los fluidos en tuberías cerradas y bajo presión ya que los medidores de flujo ultrasónicos no responden de forma similar a los medidores de flujo tipo mecánico e incluso algunos de tipo coriolis.

A diferencia de los medidores mecánicos en los que el flujo hace rotar partes mecánicas las que transmiten esta rotación a sistemas electromagnéticos, ópticos o electrónicos para entregar una señal en forma de pulsos proporcionales al flujo que está pasando por la tubería los medidores de flujo ultrasónico trabajan por el principio de transmisión y detección de señales ultrasónicas.

El sonido es la propagación de energía mecánica (vibraciones) a través de sólidos

líquidos y gases. La facilidad con que viaja el sonido depende, sobre todo, de su frecuencia y la naturaleza del medio. Fluidos diferentes presentan diferentes impedancias acústicas, frecuencias mayores al rango audible (16 000 a 20 000 ciclos/segundo) es conocido como **Ultrasonido**, el cual se propaga a través de la mayoría de medios sólidos y líquidos, considerados como medios elásticos.

A frecuencias mayores a 100 000 ciclos/segundo y gracias a su energía el sonido forma un haz similar a la luz, por lo que puede ser utilizado para rastrear el volumen de un material. Un haz ultrasónico cumple con algunas de las reglas físicas de óptica por lo que puede ser reflejado, refractado, difractado y absorbido.

## 2. ¿CÓMO FUNCIONA LA MEDICIÓN DE FLUJO ULTRASÓNICO EN LA TRANSFERENCIA DE CUSTODIA?

Los medidores para transferencia de custodia de tipo ultrasónico se basan en el método del tránsito-tiempo. Dos Transductores, construidos en lados opuestos de la tubería, envían y reciben señales acústicas a través del flujo en dos direcciones opuestas. Una señal es enviada aguas abajo del flujo y una es enviada aguas arriba, ambos a lo largo de la misma trayectoria. Una onda acústica viaja más rápidamente a favor del flujo que una en

contra del flujo. La diferencia entre ambos tiempos de tránsito de los flujos es proporcional a la velocidad media del fluido.

$$t_{AB} = \frac{t_p}{(c + v \cos \phi)} \quad (1)$$

$$t_{BA} = \frac{t_p}{(c - v \cos \phi)} \quad (2)$$

Donde:

$t_p$  = es la longitud de la trayectoria

$c$  = es la velocidad del sonido

$v$  = es la velocidad promedio

$\phi$  = es el ángulo de la trayectoria

$t_{AB}$ ,  $t_{BA}$  son los tiempo de tránsito de los transmisores de los pulsos acústicos.

Sustituyendo la ecuación 2 en 1:

$$v_i = \frac{lp}{2 \cos \phi} \left( \frac{1}{t_{AB}} - \frac{1}{t_{BA}} \right) \quad (3)$$

De manera similar, la velocidad del sonido puede ser obtenida de la suma de las ecuaciones 1 y 2

$$c = \frac{lp}{2} \left( \frac{1}{t_{AB}} + \frac{1}{t_{BA}} \right) \quad (4)$$

En medidores de multi-trayectoria, la velocidad de las mediciones de las trayectorias individuales es combinada por la función matemática que proporciona un estimado de la velocidad promedio:

$$v = f(v_1 \dots v_n) \quad (5)$$

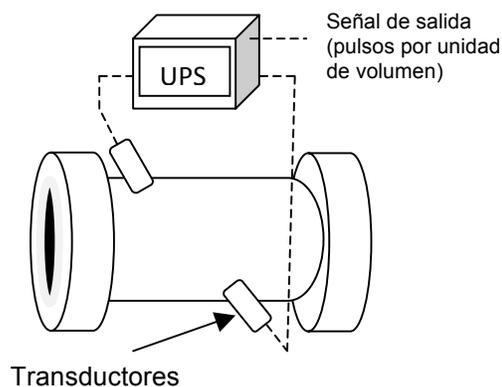
Donde n es el número total de trayectorias. Debido a variaciones en la configuración de la trayectoria y las diferentes patentes se

aproximan para resolver la ecuación 5, incluso para un dado número de trayectorias, esta expresión puede cambiar.

Para obtener el gasto,  $q_v$ , se multiplica el estimado de la velocidad promedio,  $v$ , por el área sección transversal de la sección de medición,  $A$ , como sigue:

$$q_v = Av \quad (6)$$

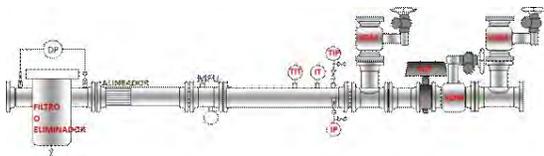
### 3. COMPONENTES PRINCIPALES DE UN MEDIDOR DE FLUJO ULTRASÓNICO.



**Fig. 1.** Principales componentes del medidor de flujo ultrasónico

**Transductores acústicos:** Elementos transductores de tipo piezoeléctrico más comúnmente utilizado contenido dentro del transductor, este elemento transforma la energía eléctrica en energía ultrasónica (mecánica en forma de vibración), este mismo elemento recibe la energía ultrasónica y la transforma en energía eléctrica.

**UPS:** Unidad procesadora de señal: Sistema electrónico, que incluye fuentes de poder, microcomputadores, componentes procesadores de señal y circuitos excitadores para los transductores ultrasónicos acústicos, pueden estar alojados local o remotamente en una o varias cajas de conexiones. (Fuente MPMS 5.8)



**Fig. 2** Arreglo típico de un tubo de medición para transferencia de custodia.

- a. Filtro o eliminador de aire. Los medidores de Flujo Ultrasónico típicamente no requieren elementos filtrantes debido a que no tienen partes mecánicas en movimiento que pudieran ser afectadas por desechos. El filtro puede ser utilizado para equipos asociados como probadores o bombas.
- b. Si existe presencia de aire o vapor en el tubo de flujo Un eliminador ayudara a minimizar errores en la medición y proporcionar un medio para mantener el sistema libre de desechos.
- c. Acondicionador de Flujo. Elementos destinados a reducir los remolinos o distorsión del perfil de velocidad pueden ser necesarios. El diseño deberá garantizar el adecuado acondicionado de flujo aguas arriba y aguas abajo del medidor. Por lo general, un tramo recto de tubería con una distancia de 10 diámetros de tubo con un elemento de acondicionamiento de flujo aguas arriba del medidor y 5 diámetros corriente abajo del medidor proporcionan acondicionado efectivo. A menos que el fabricante del medidor por experiencias e investigación recomiende longitudes diferentes.

Todo el diámetro interno de la tubería debe ser uniforme desde la entrada hasta la salida del tubo de medición, las soldaduras internas deben ser desbastadas y todas las juntas deben ser instaladas de tal modo que no tengan protuberancias al interior del tubo, se recomienda utilizar métodos de alineación apropiados para la alineación interna de todos los accesorios.

Seguir las recomendaciones del fabricante para la utilización y

configuración de acondicionadores de flujo.

La repetibilidad así como el factor de medidor durante las pruebas de calibración es afectada por el diseño de alineadores de flujo.

Después de haber realizado mantenimiento a un sistema de flujo se recomienda que la posición original del alineador de flujo permanezca igual ya que la experiencia ha demostrado que esto puede afectar el desempeño del medidor de flujo.

- d. Las válvulas requieren consideraciones especiales desde su localización y desempeño para evitar afecten la precisión en la medición. La mejor localización de válvulas de control de flujo o presión es aguas abajo del medidor y de las válvulas de derivación al probador. Las válvulas deben ser de operación suave para prevenir golpes y cambios bruscos de carga. Las válvulas particularmente aquellas entre el medidor el probador (ej. válvulas de desviación de corriente, drenes y venteos) se requiere que tengan accesorios para la prueba de fugas, estas pueden ser una doble válvula de bloque y goteo, con testigo de goteo.
- e. El sistema electrónico de los MFU incluye fuentes de poder, microcomputadores, componentes procesadores de señal y circuitos excitadores para los transductores ultrasónicos acústicos, pueden estar alojados local o remotamente en una o varias cajas de conexiones. Estos deben ser alojados en gabinetes apropiados de acuerdo con la calcificación del área en que están instalados.
- f. Las mismas consideraciones son tomadas para el sistema eléctrico.
- g. La transmisión de pulsos debe ser diseñada para entregar buena fidelidad y seguridad en la transmisión de datos. Tanto el cableado como el Medidor de Flujo Ultrasónico son susceptibles a

interferencias electromagnéticas, evitar que el MFU y su cableado estén cerca de cables o equipos eléctricos que puedan inducir ruido electromagnético a las señales de bajo nivel que generan estos. Todas las partes expuestas, conectores, forros de cables deben ser resistentes a los rayos ultravioleta, aceite y grasa.

- h. La protección catódica y sistemas de tierra que no estén bien diseñados pueden ser fuentes potenciales de interferencia con las señales del MFU. (Fuente MPMS 5.8)

#### **4. PARTICULARIDADES DE LA MEDICIÓN DE FLUJO UTILIZANDO TECNOLOGÍA ULTRASÓNICA.**

La experiencia obtenida en la calibración de medidores de flujo ultrasónico para los que estábamos acostumbrados a calibrar medidores de flujo mecánicos nos ha dejado abierta la posibilidad de aceptar nuevas tecnologías en la medición de flujo para transferencia de custodia.

Durante el desarrollo de esta actividad hemos encontrado medidores de diversas marcas, formas y muy variadas instalaciones, desde los patines bien acondicionados prefabricados e instalados con todas las recomendaciones normativas y del fabricante hasta los instalados en líneas existentes y aquellos que remplazaron a los anteriores buscando mejorar la medición.

Como con cualquier otro medidor de flujo la calibración realizada en laboratorio no es suficiente, por lo que se requiere realizar pruebas en sitio. Como mencionamos anteriormente la instalación de los MFU en algunos casos no se aproximaba en lo mínimo a las instalaciones del laboratorio en que fue calibrado, de igual manera es difícil reproducir o utilizar el mismo producto que medirán los MFU en campo y lo más complejo: reproducir las condiciones ambientales y de localización geográfica en que se instalaron estos (ej. Altitud, humedad relativa, temperatura ambiente, temperatura

del fluido, presión atmosférica, presión del proceso, densidad y viscosidad del fluido a ser medido). Práctica aplicable a cualquier otro tipo de medidor de flujo.

Durante las primeras calibraciones encontramos que la repetibilidad para 5 corridas consecutivas superaba el límite de 0.05 % ( $\pm 0.025$  %) que nos entregaría un medidor convencional utilizado para la medición de transferencia de custodia, que estábamos acostumbrados a calibrar. Incluso utilizando probadores de tubería (bidireccionales) que se usan para calibrar turbinas de medición y medidores de desplazamiento positivo.

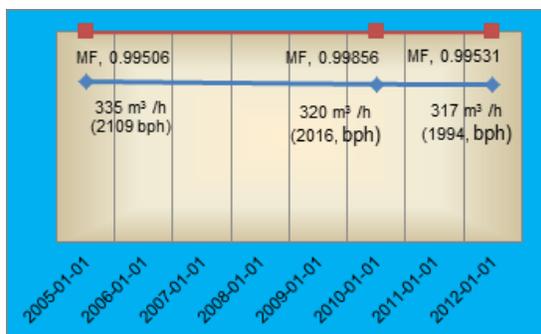
Teniendo como base las normas emitidas para la utilización de medidores de pequeños volúmenes y operación de probadores API MPMS 4.3 y 4.8, respectivamente, y el apoyo de algunos fabricantes de medidores de flujo ultrasónico Fujisan Survey desarrolló un método para evaluar la repetibilidad de los MFU cuando son calibrados con probadores de pequeño volumen ya que los probadores bidireccionales con el suficiente volumen y distancias antes de los detectores de esfera que se consideran en el método 2 del MPMS 4.3, apéndice B, apartado B.3 así como en el MPMS 5.8 medición de hidrocarburos líquidos por un medidor de flujo ultrasónico segunda edición 2011, anexo B (verificación y validación de desempeño de medidores) pueden llegar a ser 2 o 3 veces más largos que los utilizados para otros tipos de medidores como turbinas.

Este mismo manual MPMS 5.8 anexo B menciona que para la utilización de probadores de pequeños volúmenes se requiere hacer muchas corridas o pasadas, por lo que se debe tener cuidado con la selección y utilización de probadores de volumen pequeño.

Para este caso el API MPMS Cap. 4.3 apéndice B, recomienda aplicar el criterio de agrupar más de una pasada para integrar una corrida ya sea con promedio o acumulación de pulsos. Las corridas integradas por este criterio deben cumplir con la repetibilidad recomendada en las tablas A-1 y A-2 de MPMS Cap. 4.8 según sea la incertidumbre requerida de 0.027% ó 0.073%, respectivamente.

En la gráfica se muestran calibraciones en 2005 y 2010 realizadas con un probador compacto, en 2012 con un probador bidireccional recientemente instalado los flujos tienen una diferencia de 12.08 m<sup>3</sup> (76 barriles), las condiciones de Temperatura variaron entre los 30 °C y los 35 °C, la Presión vario entre 300 kPa y los 800 kPa.

La reproducibilidad es de 0.35 %.



Las pruebas con el Probador compacto se realizaron con 3 pasadas por corrida, para un total de 10 corridas con una repetibilidad de 0.06 %, (MPMS 5.8, Anexo B, TABLA B1, para 10 corridas consecutivas la repetibilidad debe ser 0.12 % máximo para conservar una incertidumbre de 0.027 % para la repetibilidad.). Se realizan las pruebas con un tiempo aproximado de 45 minutos por flujo.

Con el probador bidireccional se realizaron hasta 15 corridas consecutivas para alcanzar la repetibilidad de la tabla citada anteriormente en algunos caso repitió con 3 consecutivas con 0.02 %, después de la 7, 10 o más corridas, por las características de la instalación y las condiciones del flujo es difícil que repita de acuerdo con la tabla B1, del MPMS 5.8 de API. Tiempo aproximado 2:30 horas por flujo.

En algunas instalaciones con probadores lo suficientemente grandes de acuerdo a las recomendaciones de API, se mandan un total de 20 corridas y después de 3 consecutivas se compara la repetibilidad contra la tabla B1, en el momento en que la cantidad de corridas coincide con la tabla o es menor se detiene la prueba y se imprimen los resultados. Normalmente es entre 10 y 15 corridas

consecutivas que se logran los resultados deseados.

#### 4. CONCLUSIONES

Cuando se evalúa el desempeño de un medidor de flujo ultrasónico, No se verifica el sistema mecánico sino que se considera la dispersión de los datos para obtener la medición de flujo por un tiempo más prolongado, es decir, los medidores de flujo ultrasónico toman en una fracción de segundo de la velocidad de fluido en una o más muestras por cada trayectoria; cada trayectoria es una línea en un tiempo de muestreo reproduce diferentes velocidades instantáneas igual al número de frecuencia en el período de muestreo.

La falta de repetibilidad en los pulsos o el factor del medidor puede ser atribuida a:

- Inestabilidad de las condiciones generales durante la prueba.
- Flujo inestable ocasionado por algunos probadores volumétricos.

Usualmente el número de pasadas para integrar una corrida no debe ser mayor a 20. Si aún con estas pasadas no cumple con la repetibilidad puede ser atribuido al medidor, características del producto, probador o cualquiera de los componentes que integran el sistema de medición.

#### REFERENCIAS

- [1] American Petroleum Institute. Manual of Petroleum Measurement Standards. Cap. 4 – Proving Systems. Section 3 – Small Volume Provers 2007.
- [2] American Petroleum Institute. Manual of Petroleum Measurement Standards. Cap. 5 – Metering. Section 8 – Measurement of liquid Hydrocarbons by ultrasonic flow meters using transit time technology. 2011.
- [3] BSI Standards. Measurement of fluid flow in closed conduits – Ultrasonic meters for gas. Part 1: Meters for custody transfer and allocation measurement. 2010-11-15

# COMPONENTES DE LA INCERTIDUMBRE EN LA CALIBRACIÓN DE FRENÓMETROS UNIVERSALES EN SU ESCALA DE FUERZA

Paula Solano Sánchez

Laboratorio de Metrología, Normalización y Calidad, Universidad de Costa Rica.

Sabanilla de Montes de Oca, Costa Rica CP 11502

Tel.: (506) 2511-5553, Email: [paula.solano@ucr.ac.cr](mailto:paula.solano@ucr.ac.cr)

**Resumen:** Los frenómetros universales son instrumentos de medida utilizados para medir la eficacia de frenado de vehículos pesados y, ocasionalmente, de vehículos livianos. La calibración de estos frenómetros se realiza mediante la comparación de la indicación del frenómetro con una fuerza patrón generada mediante el sistema patrón. En este documento se abordarán las componentes de la incertidumbre relacionadas con este proceso.

## 1. INTRODUCCIÓN

En Costa Rica los frenómetros universales se utilizan para realizar la inspección del estado de los frenos de los vehículos pesados que circulan por el territorio nacional. Además, muchos talleres mecánicos utilizan estos equipos para revisar los frenos de los vehículos pesados previo a la inspección.

La empresa designada en Costa Rica para la revisión técnica vehicular indica en su anuario de 2010 [1] que el desequilibrio de frenada entre ruedas de un mismo eje > 35 % para los vehículos de carga pesada estaba dentro de los 10 defectos graves más comunes del proceso de inspección. Esto es de gran importancia dada la gravedad que implica un accidente en el cual esté involucrado un vehículo de este tipo de dimensiones y peso.

Expuesto lo anterior y considerando que la calidad de las evaluaciones de la eficacia de frenado está ligada al funcionamiento correcto de los frenómetros universales y que a través de la calibración se evalúa el funcionamiento correcto de estos instrumentos y se proporciona la trazabilidad requerida, es de gran importancia documentar apropiadamente el proceso de calibración y la estimación de su incertidumbre.

El frenómetro universal está conformado por dos plataformas, cada una posee dos rodillos empotrados en el suelo sobre los que se colocan las llantas del vehículo a inspeccionar. Los dos rodillos están recubiertos de una superficie antideslizante y se accionan mediante un motor-reductor, que generan una rotación a una velocidad media

equivalente de 3 km/h [2]. Cada plataforma del frenómetro es un sistema de medición independiente.

La carcasa del motor-reductor se encuentra acoplada a un transductor extensiométrico, Cuando se acciona el sistema de frenado del vehículo, el transductor sensa la variación de resistencia eléctrica y produce una diferencia de tensión, en milivolt, la cual es transformada a un valor de fuerza.

## 2. CALIBRACIÓN DEL FRENÓMETRO UNIVERSAL

### 2.1. Sobre el frenómetro universal

El frenómetro universal se utiliza para evaluar la eficacia de la fuerza de frenado de un vehículo, generalmente pesado; siendo la eficacia de frenado la relación entre la fuerza total de frenado del vehículo y el peso de éste, expresada en porcentaje.

Los frenómetros de rodillos pueden medir la fuerza de frenado utilizando el método estático o el método dinámico. El estático consiste en determinar la fuerza necesaria para hacer girar la llanta del vehículo cuando ésta se coloca sobre un par de rodillos con los frenos aplicados. El dinámico consiste en determinar la magnitud del deslizamiento cuando las llantas del vehículo giran a una velocidad dada y se aplican los frenos [2]. Este último es el método utilizado por los frenómetros de Costa Rica.

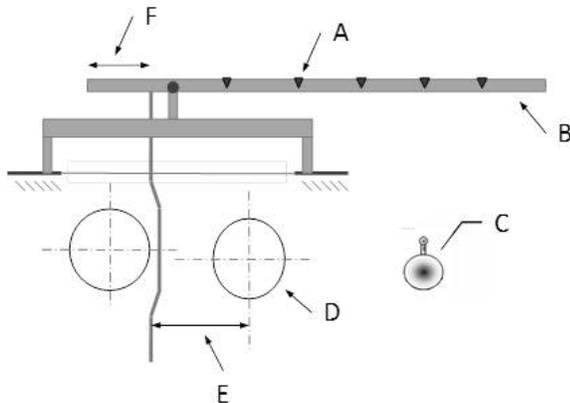
Adicionalmente, los frenómetros universales miden el peso del vehículo a través de celdas de carga, como si éste fuera una balanza.

**2.2. La calibración**

La calibración del frenómetro universal, en su escala de fuerza, se realiza en régimen estático y se divide en dos etapas: la primera es la caracterización del rodillo de entrada y la segunda es la obtención de la indicación del frenómetro a través de la reproducción de una serie de fuerzas obtenidas con el sistema patrón.

Para la caracterización del diámetro del rodillo de entrada se utiliza un calibrador vernier con mandíbulas para medición de exteriores y se realizan diez mediciones a lo largo del tambor.

Para tomar las lecturas de la indicación del frenómetro se utiliza el sistema patrón de la figura 1. Como se puede observar, en cada muesca (letra A) de la barra patrón (letra B) ubicada a una distancia calibrada se coloca la pesa patrón (letra C) con una masa calibrada, produciendo un torque sobre la barra.



**Fig. 1.** Sistema patrón utilizado para la calibración de un frenómetro universal en su escala de fuerza

El proceso inicia registrando la indicación del frenómetro sin carga. Luego, se coloca la pesa patrón en la primera muesca calibrada de la barra patrón, correspondiente al menor valor de fuerza que se simula, y se registra la indicación del equipo una vez que el sistema barra patrón – masa patrón ha alcanzado el equilibrio. Este proceso se realiza en las restantes muescas calibradas.

La función de medición que describe la calibración de un frenómetro universal es la ecuación 1 [3].

$$ec_j = \left( \bar{I}c - 2 \times 10^{-3} \cdot m_p \cdot g \cdot \frac{L_1}{L_2} \cdot \frac{L_p}{\bar{D}} \right)_j \quad (1)$$

En donde  $\bar{I}c$  es la indicación del frenómetro,  $m_p$  es la masa patrón,  $g$  es la gravedad local,  $L_1$  y  $L_2$  corresponden a las longitudes marcadas en la figura 1 con las letras E y F,  $L_p$  corresponde a la diferentes longitudes calibradas de la barra patrón y  $\bar{D}$  es el diámetro del rodillo de entrada.

**3. COMPONENTES DE LA INCERTIDUMBRE**

**3.1. Asociadas a la indicación del frenómetro**

Se consideran tres componentes asociadas a la indicación del frenómetro: la variabilidad de las mediciones, la resolución del frenómetro y la resolución del frenómetro en ausencia de carga.

La incertidumbre por la variabilidad de las mediciones  $u_{rep}(\bar{I}c)$  se estima asumiendo una distribución normal de los errores de indicación y aplicando la ecuación 2.

$$u_{rep}(\bar{I}c) = \frac{s_{ec}}{\sqrt{n}} \quad (2)$$

En donde  $s_{ec}$  puede ser la desviación estándar de las indicaciones para cada punto de calibración o una desviación estándar histórica y  $n$  es el número de datos recolectado en cada punto calibrado.

Como se indicaba anteriormente, se registra la indicación del frenómetro sin carga y con carga. Por lo que la incertidumbre estándar asociada a la resolución del frenómetro  $u_{res}(\bar{I}c)$  se estima considerando una distribución rectangular simétrica, según la ecuación 3 y se considera dos veces.

$$u_{res}(\bar{I}c) = \frac{d_f}{2\sqrt{3}} \quad (3)$$

En donde  $d_f$  es la mínima división de escala del indicador del frenómetro.

**3.2 Asociadas a la gravedad local**

La gravedad local que se requiere es la del sitio de calibración; sin embargo, es impráctico realizar las mediciones de gravedad local en cada sitio porque el proceso es algo complejo y costoso. Además, la variación de la gravedad local para el caso de estudio (territorio costarricense) es despreciable.

Dado lo anterior, en 2007 el metrólogo costarricense Carlos Paniagua realizó un estudio sobre la aceleración de la gravedad en el territorio nacional y su incertidumbre, utilizando la fórmula internacional de la gravedad. En este estudio se utiliza dos puntos extremos de latitud: al sur 08° 02' 26" (Punta Burica, punto más meridional del territorio continental) y al norte 11° 13' 12" (lugar donde el Río Sapoá entra a Nicaragua); y dos puntos extremos de altitud: 0 m, nivel del mar y 3 819 m sobre el nivel del mar, Cerro Chirripó, obteniendo una incertidumbre estándar asociada igual a 0,003 41 m/s<sup>2</sup> [4].

### 3.3. Asociadas a la masa patrón

Las componentes a la incertidumbres relacionadas con la masa patrón son dos: trazabilidad y deriva de la masa patrón.

La incertidumbre estándar asociada a la trazabilidad de la masa patrón  $u_{traz}(m_p)$  se determina con la ecuación 4.

$$u_{traz}(m_p) = \frac{U}{k} \quad (4)$$

En donde  $U$  es la incertidumbre reportada en el certificado de calibración de la pesa patrón de 30 kg y  $k$  es su respectivo factor de cobertura.

La incertidumbre asociada a la deriva de la masa patrón,  $u_{der}(m_p)$ , se estima considerando la deriva máxima admisible de la masa patrón,  $\Delta m_p$  la cual se definió como un tercio del máximo error tolerado de la masa patrón.

$$u_{der}(m_p) = \frac{\Delta m_p}{\sqrt{3}} \quad (5)$$

### 3.4. Asociadas al diámetro del rodillo

La variabilidad de las mediciones del diámetro, la resolución y la trazabilidad del vernier y las variaciones de temperatura son las componentes asociadas a la medición del diámetro del rodillo de entrada.

La incertidumbre estándar asociada a la resolución del calibrador vernier,  $u_{res}(\bar{D})$ , considerando una distribución rectangular simétrica, se estima mediante la ecuación 6.

$$u_{res}(\bar{D}) = \frac{d_{cv}}{2\sqrt{3}} \quad (6)$$

En donde  $d_{cv}$  es la mínima división de escala del indicador del calibrador vernier.

La incertidumbre estándar asociada a la trazabilidad del calibrador vernier  $u_{traz}(\bar{D})$  se decidió estimarla a partir de su error máximo tolerado, según la ecuación 7.

$$u_{traz}(\bar{D}) = \frac{E_{cv}}{\sqrt{3}} \quad (7)$$

En donde  $E_{cv}$  es el error máximo tolerado para el calibrador vernier.

Se considera adecuado un vernier con un  $E_{cv}$  de 0,10 mm y es importante que se controle que el  $|e| + U \leq E_{cv}$ <sup>1</sup>.

Las variaciones en la temperatura del medio ambiente producen cambios en la medición del rodillo. Es por esta razón que se cuantifica la incertidumbre estándar asociada a las variaciones de la temperatura ambiental  $u_{\Delta T}(\bar{D})$  mediante la ecuación 8.

$$u_{\Delta T}(\bar{D}) = \frac{\alpha \cdot \Delta T \cdot \bar{D}}{\sqrt{12}} \quad (8)$$

En donde  $\alpha$  es el coeficiente de expansión térmica del acero;  $\Delta T$  es la máxima diferencia de temperaturas del medio donde se calibra el frenómetro y  $\bar{D}$  es el diámetro promedio del rodillo de entrada del frenómetro.

Por último, la incertidumbre estándar asociada a la variabilidad en las indicaciones del calibrador vernier  $u_{rep}(\bar{D})$  se estima utilizando la ecuación 9.

$$u_{rep}(\bar{D}) = \frac{s_{\bar{D}}}{\sqrt{n}} \quad (9)$$

En donde  $s_{\bar{D}}$  es la desviación estándar de las mediciones del diámetro del rodillo y  $n$  es el número de veces que se midió el diámetro del rodillo.

<sup>1</sup> e es el error de indicación del calibrador vernier y  $U$  es la incertidumbre expandida, ambos reportados en el certificado de calibración del instrumento de medida.

### 3.4. Asociadas a la longitud patrón

Se identifican seis componentes a la incertidumbre relacionadas con la longitud patrón, a saber: trazabilidad de la barra patrón, deriva de la barra patrón, desviación respecto a 90° (visto desde arriba), cambio en la longitud patrón por la falta de horizontalidad de la barra, cambio en la longitud patrón por la falta de perpendicularidad de la barra y cambio en la longitud patrón por flexibilidad.

La incertidumbre estándar asociada a la trazabilidad de la longitud patrón  $u_{traz}(L_p)$  se determina a partir de la incertidumbre expandida  $U_{L_p}$  y el factor de cobertura,  $k$ , reportados en el certificado de calibración de la barra, según la ecuación 10.

$$u_{traz}(L_p) = \frac{U_{L_p}}{k} \tag{10}$$

La continua colocación de la pesa de 30 kg en las diferentes muescas de la barra patrón produce una ligera deformación de la barra, por lo que es importante considerar la deriva de la longitud patrón en el tiempo como una fuente de incertidumbre,  $u_{der}(L_p)$ , la cual se puede estimar a partir de los resultados de sucesivas calibraciones y utilizando la ecuación 11.

$$u_{der}(L_p) = \frac{\Delta L_p}{\sqrt{3}} \tag{11}$$

En donde  $\Delta L_p$  es la deriva de la barra en un periodo de tiempo dado.

Si se mira la barra patrón desde arriba, teóricamente la barra debe observarse completamente recta. Sin embargo, este no es el comportamiento del sistema; generalmente se observa una pequeña desviación, tal y como lo muestra la figura 2.

La incertidumbre  $u_{90}(L_p)$  se obtiene considerando una distribución rectangular y aplicando la ecuación 12.

$$u_{90}(L_p) = \frac{d_{90} - L_p}{\sqrt{3}} \tag{12}$$

En donde  $d_{90}$  es la longitud efectiva debida a la desviación respecto a 90°, calculada como la

longitud patrón por el coseno del ángulo de desviación, y  $L_p$  es la longitud patrón.

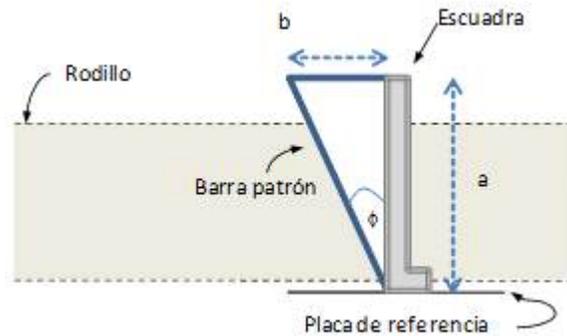


Fig. 2. Montaje para determinar la desviación de la barra respecto a 90° (vista superior de la barra patrón)

Una vez realizado el montaje, también existe una diferencia entre la longitud patrón y la longitud efectiva por la falta de horizontalidad y falta de perpendicularidad de la barra patrón (figura 3). Esta diferencia se debe a la indefinición de puntos de apoyo y holguras entre el sistema patrón y el instrumento calibrado, entre otros.

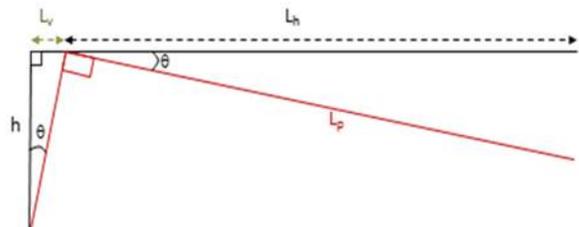


Fig. 3. Esquema de la barra patrón tras el montaje

Para determinar el ángulo  $\theta$ , observado en la figura 3, se pueden realizar mediciones en campo utilizando un transportador con nivel de burbuja.

La incertidumbre asociada a la falta de horizontalidad de la barra patrón  $u_h(L_p)$  se trata considerando una distribución rectangular simétrica, tal como lo indica la ecuación 13.

$$u_h(L_p) = \frac{|L_h - L_p|}{\sqrt{3}} = \frac{|L_p(\cos \theta - 1)|}{\sqrt{3}} \tag{13}$$

En donde  $L_h$  es la longitud efectiva por falta de horizontalidad de la barra,  $L_p$  es la longitud patrón calibrada.

La incertidumbre asociada a la falta de perpendicularidad de la barra patrón  $u_v(L_p)$  se trata considerando una distribución rectangular simétrica, siguiendo la ecuación 14.

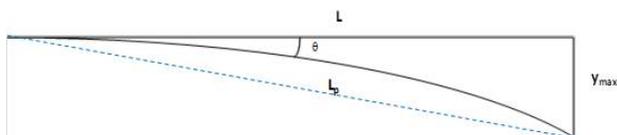
$$u_v(L_p) = \frac{L_v}{\sqrt{3}} = \frac{h \cdot \text{sen}\theta}{\sqrt{3}} \quad (14)$$

En donde  $h$  corresponde a la altura de la barra patrón.

La última consideración respecto a la longitud patrón es que al colocar la pesa patrón en cada una de las muescas calibradas, la barra se flexiona. Si se considera la barra como una viga en voladizo, el desplazamiento vertical  $y_{max}$  se determina utilizando la ecuación 15.

$$y_{max} = \frac{F \cdot L_p^3}{3 \cdot Y \cdot I} \quad (15)$$

En donde  $F$  es la fuerza aplicada,  $L_p$  es la longitud patrón,  $Y$  es el módulo de Young y  $I$  es el momento de inercia, el cual se calcula como  $I = ab^3/12$  en donde  $a$  es el ancho de la barra y  $b$  es el alto de la barra.



**Fig. 4.** Esquema de flexión de la barra

Para determinar la longitud efectiva,  $L$ , es necesario conocer el ángulo  $\theta$  de la figura 4. La relación entre el valor de  $y_{max}$  y la  $L_p$  es de aproximadamente un 10 %, por lo que se puede asumir que el arco es muy pequeño y trabajar con un triángulo para calcular  $\theta$ .

Por lo tanto, la incertidumbre por el cambio en la longitud patrón debida a la flexión de la barra  $u_{flex}(L_p)$  producida por la fuerza aplicada se calcula como lo indica la ecuación 16.

$$u_{flex}(L_p) = \frac{\Delta L}{\sqrt{3}} \quad (16)$$

## 5. CONCLUSIONES

La experiencia generada en la aplicación del procedimiento de calibración de frenómetros universales, en su escala de fuerza y en régimen estático en la Universidad de Costa Rica indica que las componentes a la incertidumbre de mayor relevancia en todo el alcance de calibración son la variabilidad de las indicaciones del frenómetro, la variabilidad de las mediciones del diámetro del rodillo de entrada y la falta de perpendicularidad de la barra patrón.

Las componentes a la incertidumbre de medida de menor relevancia en todo el intervalo de calibración son la falta de horizontalidad de la barra patrón, la trazabilidad de la longitud patrón, la resolución del calibrador vernier y la variación de la temperatura ambiente.

## REFERENCIAS

- [1] RITEVE "Anuario 2010 Riteve SyC", pag 31-35, 2011.
- [2] MAHA. "IW4 E / IW7 E Roller Brake Tester for vans and trucks up to 13t / 18t axle load. Standard Operating Procedures and User's Manual", pag 1, 6, 2002.
- [3] MAHA. Factory Calibration certificate. Device for calibrating brake testers, model IW4 / IW7. 2009.
- [4] Paniagua, C. Cálculo para Costa Rica de la aceleración de la gravedad y su incertidumbre aplicando el método de Monte Carlo a la fórmula internacional de la gravedad. Revista Ingeniería de la Universidad de Costa Rica, Volumen 17, 2008.

# CALIBRACIÓN DE DINAMÓMETROS DE TORSIÓN EN LA MAGNITUD PAR TORSIONAL

Fernando Martínez J.  
 Centro Nacional de Metrología, CENAM  
 km 4.5 Carretera a Los Cués, El Marqués, Querétaro, México  
 (52) 442 211 0500, fax (52) 442 211 0578 femartin@cenam.mx

**Resumen:** Se basa en el trabajo realizado a empresas del ramo automotriz principalmente, esto se debe a que estas empresas son las que utilizan dinamómetros de torsión como herramientas para probar motores y en dado caso a vehiculos terminados.

La participación del Centro Nacional de Metrología se manifiesta principalmente en proporcionar la trazabilidad hacia patrones nacionales con lo cual se obtiene mayor confianza en las mediciones realizadas en las pruebas en motores y en vehiculos.

## 1. INTRODUCCIÓN

Esta actividad cumple con una de las varias funciones que desempeña el CENAM en cuanto al desarrollo de programas de apoyo y capacitación en las magnitudes de fuerza y de par torsional. El desarrollo de este tema se realizó con el propósito de reforzar y mejorar las condiciones de operación, mantenimiento metrológico y calibración de dinamómetros de torsión del tipo hidráulico y eléctrico.

Se realiza este documento como referencia para la determinación del par torsional en dinamómetros de torsión trazable a patrones nacionales, se hace una introducción en el tema de los dos tipos básicos de dinamómetros de torsión existentes en el mercado como son los dinamómetros de torsión hidráulicos y los dinamómetros de torsión eléctricos.

De la misma manera, este documento sirve como base para realizar el proceso de calibración de dinamómetros de torsión, principalmente la calibración realizada con instrumentos de medición de la magnitud fuerza, como son las celdas de carga.

## 2. DINAMÓMETROS DE TORSIÓN

### CARACTERISTICAS DE LOS DINAMÓMETROS DE TORSIÓN

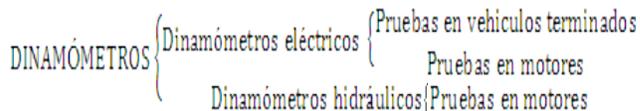
El dinamómetro de torsión es el nombre que designa técnicamente a un banco de pruebas.

También es conocido como frenómetro, freno hidráulico, laboratorio de ensayos, power test, pruebas de fuerza o de par torsional.

Un dinamómetro de torsión es una herramienta de uso moderno que emplean los fabricantes y diseñadores de motores o los talleres automotrices mejor equipados, para conocer el estado de un motor, además con el dinamómetro de torsión se puede utilizar para optimizar tanto su rendimiento como su fuerza o también entre muchas otras características su velocidad. Por medio de un dinamómetro de torsión de pruebas se puede evaluar el estado de salud del motor de combustión interna, se efectúa una prueba de fuerza: la cual determina la fuerza del motor (cuanta potencia desarrolla en caballos, etc.).

### TIPOS DE DINAMÓMETROS DE TORSIÓN

En el mercado actual existen gran variedad de tipos de dinamómetros, en este documento nos enfocamos en la descripción de dos tipos principales de acuerdo a su tipo de funcionamiento:



### EJEMPLOS "REALES" DE APLICACIÓN DE ESTE TIPO DE MEDICIONES

**Prueba tipo I.-** Los componentes de proveedores locales son instalados en un motor de combustión interna, este motor está sometido a condiciones extremas (ascensos o descensos) para evaluar la durabilidad del componente, su evaluación se hace en base al desgaste y/o a la pérdida de especificaciones de cada una de las piezas. En esencia una prueba de durabilidad en base a la vida útil para el cual está diseñado el tren motriz.

**Prueba tipo II.-** Manteniéndose a la vanguardia e impulsando el uso de tecnologías limpias para el medio ambiente, se pretende llevar a cabo el desarrollo de motores prototipo utilizando etanol como combustible, de tal forma que diversos componentes serán relocalizados en el país, a través de proveedores nacionales y así evaluar el motor, validando su funcionamiento con estos componentes y con este combustible.

Como se puede observar, este tipo de instrumentos se utilizan directamente con el producto que sale a la venta a los consumidores, es por ello que es muy importante su calibración.

### MEDICIÓN DE PAR TORSIONAL EN LOS DINAMÓMETROS DE TORSIÓN

Se basa en el principio de una medición indirecta, en la cual la medición se realiza determinando el momento de reacción sobre la carcasa del dinamómetro de torsión en lugar de medir directamente el par torsional sobre la flecha de salida.

El par torsional aplicado es calculado utilizando la medición de la fuerza de reacción y la longitud medida del brazo de palanca.

Al utilizar este tipo de medición, se deben tomar las precauciones necesarias para asegurar que la señal de medición de la celda de carga incluye únicamente el momento de reacción de la carcasa y que no está influenciada por alguna otra magnitud, tal como el peso del motor.

La medición indirecta de par torsional evita problemas que se pueden presentar en la transmisión de señal y puede llevarse a cabo utilizando equipo sencillo de medición de fuerza, como celdas de carga.

Utilizar este método es, en algunos casos, menos caro que una medición directa, sin embargo la exactitud de la medición no es muy alta, y eso se

debe principalmente a que como lo comentamos en el párrafos anteriores, el par torsional se mide en la carcasa la cual está a su vez influenciada por el soporte del dinamómetro en estudio, provocando así mediciones de componentes parasitas debidas a instalación.

### PROCESO DE CALIBRACIÓN DE DINAMÓMETROS DE TORSIÓN CON BASE EN CELDA DE CARGA

Para la calibración de dinamómetros de torsión es necesario seguir un proceso previamente establecido, con el cual se llegará hasta el resultado final que es la estimación de la incertidumbre de la medición del dinamómetro.

1. Instalar la celda de carga "calibrada" junto con el indicador digital (sistema patrón "SP").
2. Revisar que el dinamómetro no introduzca cargas parasitas al SP.
3. Instalación de brazos de palanca y contrapeso (ver figura 1).
4. Aplicación de masas sobre charolas.
5. Se realiza una toma de lecturas
6. Conectar celda de carga al sistema dinamómetro.
7. Se realiza toma de lecturas con el sistema dinamómetro.
8. Calcular el par torsional de referencia.
9. Se realiza ajustes al sistema dinamómetro.
10. Se emite un informe de la medición.



Figura 1. Dibujo esquemático de un dinamómetro.

### PROCEDIMIENTO UTILIZADO PARA LA CALIBRACIÓN DE CELDA DE CARGA EN CENAM

Para la calibración de la celda de carga, de acuerdo al procedimiento (figura 2) que se sigue en los laboratorios de CENAM, se le aplican varias fuerzas repetidas conocidas por medio de masas calibradas, al final de dicho procedimiento se estiman todas y cada una de las fuentes de influencia de la medición.

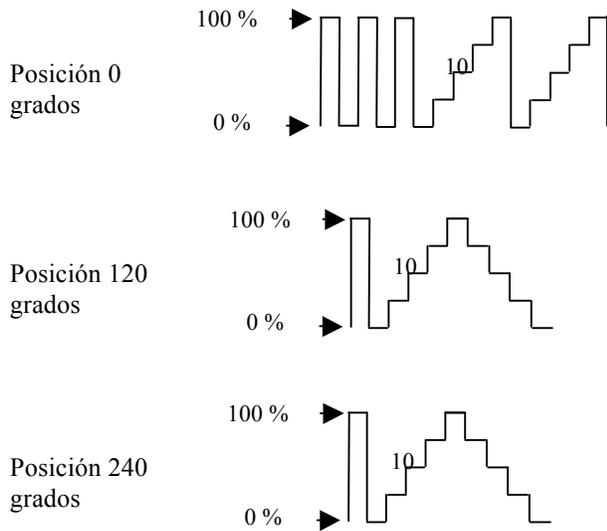


Figura 2. Proceso de calibración de celda de carga.

Se aplican cargas escalonadamente a la celda de carga, dependiendo del intervalo de calibración. La aplicación de las pesas por lo general va de 10% hasta 100% del intervalo de medición.

### 3. RESULTADOS

#### FUENTES DE INCERTIDUMBRE EN UNA CALIBRACIÓN DE CELDA DE CARGA

Después de haber obtenido las lecturas de la celda de carga, lo que sigue es estimar las fuentes de incertidumbre correspondientes a la celda de carga utilizada.

Incertidumbre de la celda de carga {
 

- Resolución
- Error de cero
- Repetibilidad
- Reproducibilidad
- Histéresis

#### INCERTIDUMBRE DE LA CALIBRACIÓN DE UNA CELDA DE CARGA

Para la estimación de la incertidumbre de la calibración, de acuerdo con la ecuación 1, se realiza la suma algebraica de la incertidumbre del sistema de medición y de la incertidumbre estimada de la celda de carga.

Ecuación 1:

$$U_{Cal} = \sqrt{U_{Sist.de.Med.}^2 + U_{Bajo\_cal.}^2}$$

#### ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE PARA EL CASO DEL DINAMÓMETRO DE TORSIÓN

Incertidumbre del dinamómetro {
 

- Resolución
- Repetibilidad
- Error de cero
- Histéresis

#### INCERTIDUMBRE DE LA CALIBRACIÓN

Después de haber estimado la incertidumbre de la celda de carga, se estima la incertidumbre de la calibración del dinamómetro de torsión, en la cual ahora el sistema patrón está compuesto por la celda de carga y el brazo de palanca, la incertidumbre se estima de acuerdo con la suma algebraica tal como lo muestra la ecuación 2 siguiente:

Ecuación 2:

$$U_{Cal} = \sqrt{U_{Sistema\ patrón}^2 + U_{Dinamómetro}^2}$$

Con la obtención de la incertidumbre como resultado final, terminamos el proceso de calibración del dinamómetro de torsión.

### 4. DISCUSIÓN

#### DIFICULTADES ENCONTRADAS EN LA CALIBRACIÓN DE DINAMÓMETROS POR MEDIO DE BRAZO DE PALANCA Y MASAS.

De acuerdo a la experiencia en la calibración de dinamómetros de torsión del tipo hidráulicos y del tipo eléctricos, podemos identificar otro método para conseguir la calibración de estos sistemas. Dicho método se basa en la calibración del brazo de palanca del mismo dinamómetro y de las masas.

El método a seguir para la calibración de los dinamómetros por medio de brazo de palanca y masas se describe a continuación:

Como paso inicial se toman lecturas del dinamómetro tal como está trabajando en su sistema con los brazos de palanca y las masas correspondientes, tomando de este punto las

mediciones de par torsional en unidades de par torsional.

El siguiente paso es el de desinstalar los brazos de palanca y las masas para su traslado, ya sea al CENAM o a otro laboratorio acreditado para realizar el servicio de calibración en la magnitud.

En este caso hablamos de las dificultades que se observan si la calibración se realiza en el laboratorio de par torsional en el CENAM, a continuación describimos los pasos a seguir en cuanto a traslado se refiere:

Ya que se han desinstalado los brazos de palanca del dinamómetro, lo que sigue es realizar su calibración en un laboratorio acreditado o en el CENAM.

Para realizar la calibración en el laboratorio en cuestión, es necesario trasladar los brazos de palanca con las masas correspondientes.

Para el traslado de estos brazos se deben de considerar cuidados especiales, esto se debe a que los brazos no deben de sufrir deformación por golpes o por cargas laterales, lo que provocaría diferencias en su respuesta y cambios en su calibración.

De acuerdo al tipo de dinamómetro, depende el tamaño de los brazos con los que trabaja, de acuerdo a la experiencia obtenida de trabajar varios años con ellos, podemos comentar que su longitud varía desde aproximadamente un metro hasta algunos de más de tres metros de longitud, por lo que no es tan fácil transportarlos en comparación con las celdas de carga, ya que sus dimensiones son muy compactas, aproximadamente de 3 litros.

Es necesario transportar las masas junto con los brazos de palanca, ya que para calibración trabajan en conjunto. Estas masas son de tamaño y cantidades considerables, se puede comentar que son aproximadamente de 100 N cada una de las masas hasta algunas de 200 N, por lo que es necesario contar con equipo de seguridad persona para cargarlas. En cuanto a la cantidad se refiere existen juegos de 10 a 20 masas.

Como se pudo observar, es considerable la cantidad y las dimensiones del equipo que se tiene que trasladar, por lo que es necesario un vehículo más grande y además son necesarias dos personas para

cargar el equipo al vehículo por los cuidados que se requieren.

Ahora es momento de realizar la calibración de los brazos de palanca en el patrón de par torsional, aquí encontramos otro inconveniente, ya que en el diseño de los brazos de palanca no está contemplada la calibración sobre equipos de medición de par torsional como los que existen en el mercado, por tal motivo es necesario el diseño y fabricación de accesorios de calibración especiales para realizar dicha comparación entre el brazo y masas, y los equipos patrón de par torsional de los laboratorios.

Como se puede observar, existe una gran diferencia en cuanto al manejo de los equipos, celdas de carga y por el otro lado brazos de palanca y masas, ya que el traslado y calibración son completamente diferentes.

Se recomienda en este caso la calibración por medio de la celda de carga ya que es mucho menos complicado el traslado hacia el laboratorio de calibración y la misma calibración en los patrones de la magnitud de par torsional en los laboratorios, además de que una persona puede realizar todo el servicio.

## 5. CONCLUSIONES

Conclusión 1.- Podemos ver que existen varios métodos para realizar la calibración de los dinamómetros, algunos métodos más extensos que otros, pero al final los resultados deben ser congruentes en la estimación de la incertidumbre.

Conclusión 2.- Sin importar el método con el que calibremos los instrumentos de medición que utilizamos para nuestros procesos, es necesario mantener la trazabilidad hacia patrones nacionales.

Conclusión 3.- Se puede decir que si se le da seguimiento a la aplicación de este documento en la generación y diseminación de la magnitud de fuerza y par torsional hacia los instrumentos de medición de par torsional en laboratorios secundarios, así como de los de la industria nacional, se mantiene una evidencia de la trazabilidad en cuanto a la incertidumbre expresada por los patrones y de los resultados finales en los instrumentos de medición calibrados.

**REFERENCIAS**

- [1] CENAM (2011) - Página web del Centro Nacional de Metrología:  
<http://www.cenam.mx>
- [2] CENAM (2011) - Página web de la división de fuerza y presión:  
<http://www.cenam.mx/fyp/default.asp>
- [3] Página en internet: <http://kcdb.bipm.org/>.
- [4] Yooarticles- ¿Qué es un dinamómetro para motores? página en internet:  
<http://es.yooarticles.com/article/what-is-an-engine-dynamometer>
- [5] Ley federal sobre metrología y normalización
- [6] Vocabulario Internacional de Metrología (VIM)
- [7] ICCODE- Ventajas y desventajas de dinamómetros::  
<http://www.iccode.com.ar/es/articulos/45-ventajas-y-desventajas-de-dinamometros.html>
- [8] CENAM - Notas del Curso de fuerza 2011
- [9] Guía para la estimación de incertidumbres GUM
- [10] CENAM - Notas del Curso de par torsional 2011

## FABRICACIÓN DEL PATRÓN PRIMARIO DE PEQUEÑAS FUERZAS DE MASAS SUSPENDIDAS DE 5 N A 200 N

Alejandro Cárdenas M., Jorge C. Torres G., Gamaliel Canizal.  
 Centro Nacional de Metrología, CENAM  
 km 4.5 carretera a Los Cués, El Marqués, Querétaro, México  
 (52) 442 211 0500, fax (52) 442 211 0578  
 acardena@cenam.mx; jtorres@cenam.mx; gcanizal@cenam.mx

El laboratorio de Fuerza de la División de Fuerza y Presión del CENAM ha trabajado en el diseño de una máquina de pequeñas fuerzas de masas suspendidas, con la cual se dará trazabilidad a transductores de pequeñas fuerzas en el intervalo de indicaciones desde 5 N hasta 200 N. Aquí se presenta la fabricación del patrón primario de pequeñas fuerzas de masas suspendidas diseñado y fabricado.

### 1. INTRODUCCIÓN.

Fuerza es una magnitud muy importante en muchos aspectos de la vida cotidiana y principalmente en la industria. En los últimos años, los laboratorios han actualizado sus instrumentos e intervalos de medición, por lo que la calibración de equipos en intervalos de medición pequeños requiere realizarse cada vez más con sistemas de calibración de menor incertidumbre y adecuados a las dimensiones e intervalos de los instrumentos de medición. La División de Fuerza y Presión ha trabajado en el diseño de una máquina de pequeñas fuerzas de masas suspendidas [1], con la cual se busca cubrir los servicios de calibración de transductores de fuerza desde 5 N hasta 200 N.

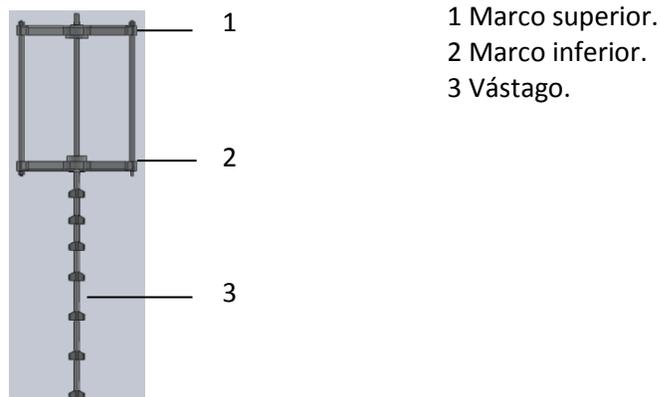
### 2. PATRÓN PRIMARIO DE 5 N A 200 N.

#### 2.1 Objetivo.

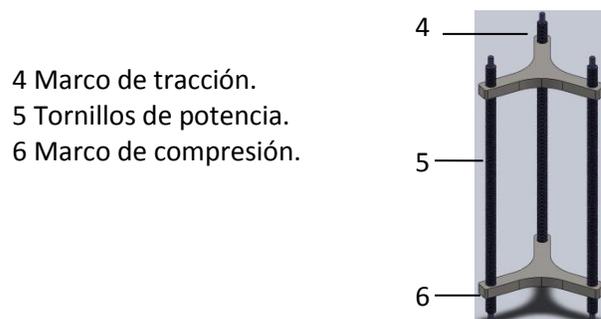
Fabricación del patrón primario de 5 N a 200 N (por el método de masas suspendidas) para ampliar el intervalo de medición actual del CENAM por método primario, que es de 50 N a 150 kN.

#### 2.2 Descripción del Patrón Primario de Pequeñas Fuerzas.

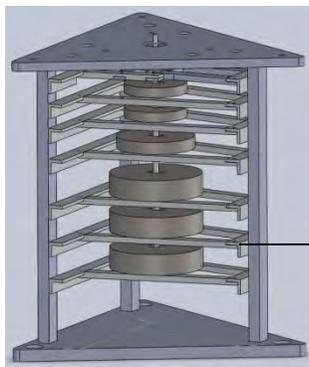
En este tipo de máquinas la carga es aplicada a través de un marco de carga, el cual está conformado por dos marcos (superior e inferior) y un vástago en el cual se encuentran suspendidas varias masas patrón. El diseño de esta máquina de masas suspendidas secciona la máquina en tres mecanismos (Figuras 1, 2 y 3).



*Figura 1. Marco de Carga.*



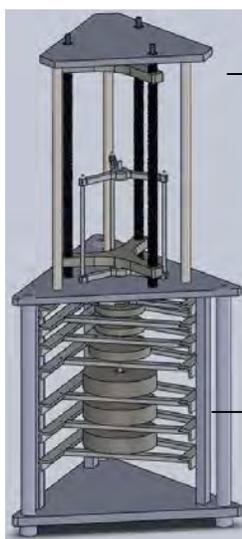
*Figura 2. Mecanismo de tracción y compresión.*



1 Soportes de masas

**Figura 3.** Mecanismo de ascenso y descenso de masas.

Ya fabricados y ensamblados todos estos mecanismos, la máquina de masas suspendidas se integra como se muestra en la Figura 4.



7 Estructura del mecanismo de tracción y compresión.

8 Estructura general de la máquina.

9 Estructura del mecanismo de ascenso y descenso de las masas.

**Figura 4.** Máquina de pequeñas fuerzas de masas suspendidas ensamblada.

### 2.3 Funcionamiento del Patrón Primario de 5 N a 200 N.

El funcionamiento de este patrón consiste en la materialización de la ecuación de la Fuerza ( $F$ ):

$$F = m \cdot a \tag{1}$$

Donde:

- $F$  = fuerza (N)
- $m$  = masa (kg)
- $a$  = aceleración local de la gravedad ( $m/s^2$ )

El sentido de aplicación de la fuerza es a modo tracción y compresión, y la carga de fuerzas puede ser en modo ascenso y descenso. La fuerza es aplicada por medio de flotación de 7 masas patrón y un marco de carga con los valores que se muestran en la tabla 1.

ID	Valor Nominal (N)
Marco de carga	5
Masa 1	5
Masa 2	10
Masa 3	10
Masa 4	20
Masa 5	50
Masa 6	50
Masa 7	50

**Tabla 1.** Valores de masas y marco de carga.

La carga mínima generada por la máquina de masas suspendidas es de 5 N, correspondiente al marco de carga. La carga máxima de 200 N es generada por todas las masas incluyendo el marco de carga. Siendo posible generar cargas desde 5 N hasta 200 N, mediante la combinación de las diferentes masas. Las masas tendrán una incertidumbre relativa menor a  $5 \times 10^{-04}$ .

Se puede realizar una combinación de masas utilizando el mecanismo de ascenso y descenso. Este mecanismo consiste de varios elementos:

- Sistema mecánico:
  - Soportes de masas.
  - Levas.
  - Barras de empuje.
- Sistema electro neumático:
  - Pistones neumáticos de doble efecto.
  - Electroválvulas.
  - Sistema de suministro de aire.
- Sistema de control:
  - PC y Software de control Lab View.
  - Tarjeta de control.
  - Fuente de alimentación eléctrica.

La programación para el ascenso y descenso de masas para la calibración, se realizo en el software Lab VIEW, la cual cubre tres partes fundamentales:

1. El sistema aplica hasta un máximo de fuerza de 200 N con un tiempo de estabilidad entre 15 s y 30 s a partir del inicio de la carga.

2. El programa permite elegir el número de precargas (carga al máximo valor de medición) entre una y tres como se establece en la norma NMX-CH-376-IMNC-2008. Esta norma establece la calibración de los instrumentos de medición de fuerza usados para la verificación de equipos de medición de fuerza, describe también un procedimiento para clasificarlos; se aplica a instrumentos en los cuales la fuerza se determina midiendo la deformación elástica de un elemento bajo carga o una magnitud proporcional a ésta.
3. La programación aplica 10 puntos de medición en forma ascendente y cuando sea requerido aplicar los mismos 10 puntos en forma descendente.

La pantalla principal de este programa para la calibración se muestra en la Figura 5.



**Figura 5.** Pantalla principal del programa.

El programa principal despliega tres modos de operación para la calibración.

a) Intervalos Fijos:

Se definieron tres intervalos de medición pre-establecidos, los cuales son:

- 5 N a 50 N
- 10 N a 100 N
- 20 N a 200 N

El operador puede elegir entre alguno de los tres dando clic en alguno de los botones para dar inicio a la calibración. Ver figura 6.



**Figura 6.** Pantalla principal, intervalos fijos.

b) Intervalo Programable:

Permite ingresar de forma manual los puntos de medición, con los cuales se desea llevar a cabo el proceso de calibración. Ver figura 7.



**Figura 7.** Pantalla principal, intervalo programable.

c) Modo Manual:

Esta permite que el operador coloque de manera manual las pesas de una en una para obtener la combinación deseada. Ver figura 8.

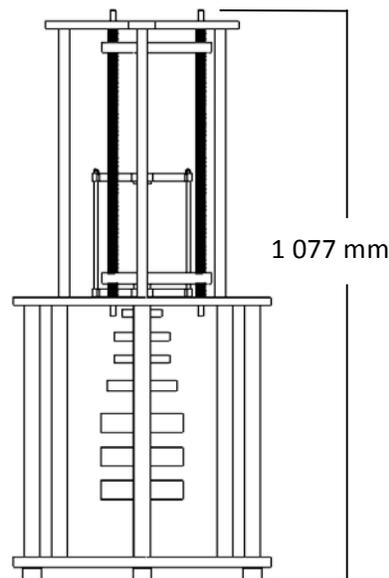
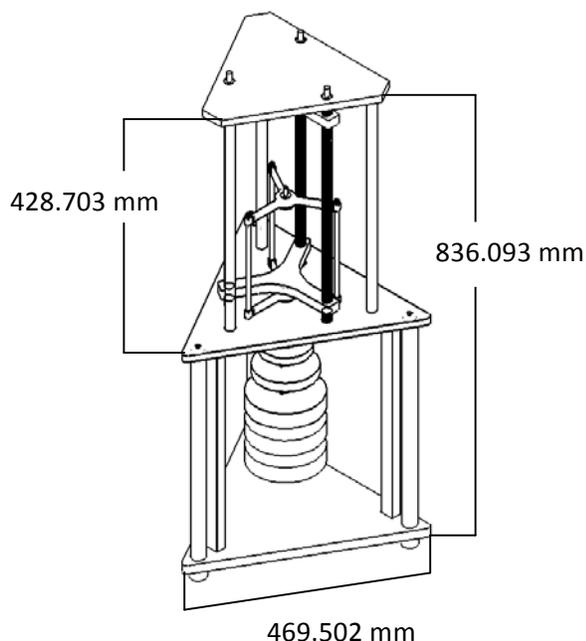


**Figura 8.** Pantalla principal modo manual.

El tiempo de aplicación de fuerza, de cada punto de calibración, es conforme a la norma NMX-CH 376-IMNC-2008 ISO 376:2004, aunque se tiene la posibilidad de variar el tiempo de aplicación para casos especiales.

**2.4 Características del Patrón Primario.**

Los materiales que se utilizan para su fabricación son: i) acero Inoxidable 304, ya que presenta excelentes propiedades físicas y mecánicas, incluso desde el proceso de manufactura y maquinado, así como una baja susceptibilidad magnética; ii) acero 1018, al igual que el acero inoxidable 304 también presenta buenas propiedades físicas y mecánicas siendo más económico; iii) Aluminio 7075-T6 y Duraluminio por su bajo peso y buena resistencia. La máquina de pequeñas fuerzas tiene las dimensiones generales presentadas en la Figura 5.



**Figura 9.** Dimensiones Generales de la Máquina de Pequeñas Fuerzas de Masas Suspendingas.

**2.5 Calibración de transductores de fuerza de 5 N a 200 N.**

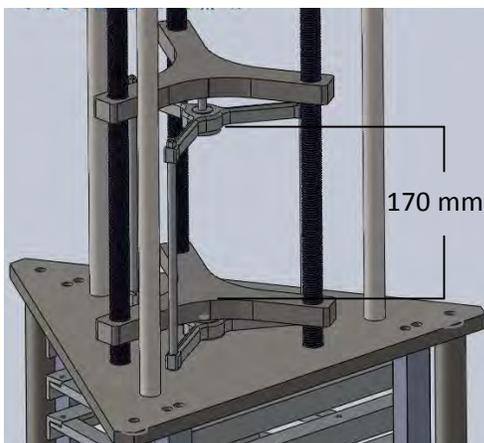
La calibración de transductores de fuerza será en el intervalo de indicación de 5 N a 200 N y éstas se pueden realizar a modo tracción y/o compresión, dependiendo respectivamente del instrumento a calibrar.

El instrumento a calibrar se coloca sobre el marco móvil, centrándose y ajustándose de acuerdo a sus dimensiones, este movimiento se realiza por medio de los tornillos de potencia (sin fin) para ajustar la posición adecuada de cabezales utilizando un motor y un sistema de engranes, de tal manera que el marco de carga se apoye en el equipo en calibración y aplique la fuerza axialmente sobre el instrumento.

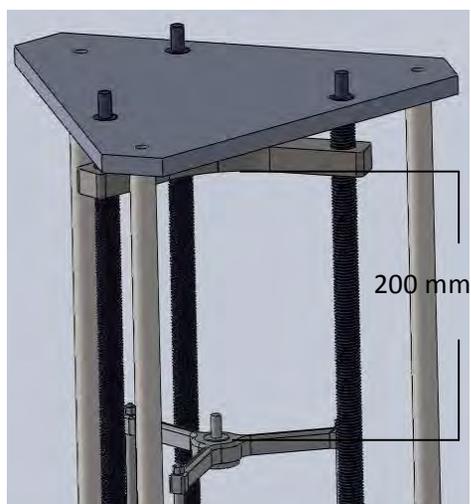
El espacio para la calibración de los transductores de fuerza y sus respectivos accesorios de montaje es de:

- Modo Compresión                      Modo Tracción
- 170 mm (vertical)                      200 mm (vertical)

Estos espacios de trabajo para la calibración de transductores de fuerza se muestran en las Figuras 10 y 11.



**Figura 10.** Área de calibración en modo compresión.



**Figura 11.** Área de calibración en modo tracción.

Puntos de Calibración	Intervalo 5 N a 50 N	Intervalo 10 N a 100 N	Intervalo 20 N a 200 N
50	50	100	200
45	45	90	180
40	40	80	160
35	35	70	140
30	30	60	120
25	25	50	100
20	20	40	80
15	15	30	60
10	10	20	40
5	5	10	20

**Tabla 2.** Puntos de calibración en intervalos fijos

Los puntos de calibración en los intervalos fijos se muestran en la Tabla 2.

### 2.6 Instalaciones necesarias.

Para el correcto funcionamiento de la máquina de masas suspendidas se requieren varias instalaciones:

- Instalación eléctrica para el energizado de los sistemas electrónicos de control.
  - Iluminación adecuada.
  - Suministro eléctrico para el sistema de control.
- Instalación de suministro de aire para el sistema neumático.
  - Red neumática.
  - Compresor de aire.
  - Filtros de aire.
  - Conexiones.
- Instalación de aire acondicionado para el control de la temperatura (magnitud de influencia). La cual tiene un control de temperatura de:
  - 20 °C ± 1

### 3. RESULTADOS.

La máquina tiene tres apoyos, lo que facilita la nivelación y garantiza su estabilidad, permitiendo reducir al máximo las cargas parásitas asociadas a fuerzas fuera de la línea de aplicación vertical de la fuerza.

Los resultados obtenidos en el diseño de esta máquina son acordes a la aplicación, modo de operación y funcionamiento de la máquina de pequeñas masas suspendidas para su utilización como patrón en la calibración de transductores de fuerza de alta exactitud.

El diseño contempla la aplicación de las cargas de manera manual mediante el mecanismo de ascenso y descenso de masas.

El sistema aplicará hasta un máximo de fuerza de 200 N con un tiempo de estabilidad de 15 s a 30 s.

El sistema de aplicación de las masas debe permitir que el incremento de la fuerza sobre el transductor se dé, de manera lenta y gradual para evitar, entre otros aspectos, incrementos considerables en la

fuerza, semejantes a un “impacto” por la velocidad del incremento, o la oscilación de la columna de las masas aplicadas.

#### **4. CONCLUSIONES.**

Se tienen grandes avances en la fabricación de este patrón primario. En la fecha de la presentación de este artículo la fabricación estará terminada.

La siguiente fase para el establecimiento de esta máquina como patrón nacional es su caracterización

y habilitación como patrón nacional de pequeñas fuerzas.

#### **REFERENCIAS.**

- [1] Jorge C. Torres Guzmán, Alejandro Cárdenas Moctezuma. Desarrollo y Diseño Conceptual de un Patrón Primario de Pequeñas Fuerzas. XXIII CONGRESO NACIONAL DE METROLOGÍA, NORMALIZACIÓN Y CERTIFICACIÓN. León, Guanajuato, México. Octubre, 2011.

# DIAGNÓSTICO DE LOS INSTRUMENTOS UTILIZADOS PARA LA MEDICIÓN DE LA PRESIÓN ARTERIAL EN LOS PACIENTES ATENDIDOS EN UN CENTRO MEDICO

Miguel A. López A, Martín Chávez M, Luis F. Romero D, Ramón A. Luque M.  
Universidad de Sonora, Departamento de Ingeniería Industrial,  
Blvd. Luis Encinas y Rosales S/N, C. P. 83000, Hermosillo, Sonora, México.  
(662) 269 21 60; {mlopez, mchavez, lromero, rluque}@industrial.uson.mx

**Resumen:** En los sistemas de salud se dispone de una diversidad de instrumentos, procedimientos, pacientes y competencia técnica del personal que mide, los cuales son necesarios para la realización de las mediciones, los cuales pueden tener una influencia significativa en los datos obtenidos pudiendo presentar variabilidad con respecto a las condiciones reales de salud de los pacientes y que se puedan reflejar en información incorrecta, lo que influya en la toma de decisiones equivocadas al momento de diagnosticar y proporcionar terapias a los pacientes, lo cual pueda deteriorar la salud de los pacientes atendidos y por consecuencia su calidad de vida.

## 1. INTRODUCCIÓN

Los sistemas de medición son el conjunto de procedimientos, instrumentos, personal y condiciones ambientales, necesarias para realizar una medición, por lo tanto, el control de estos factores son de gran importancia, porque permite tener confiabilidad de los datos obtenidos, se debe garantizar que estos datos de medición representan las condiciones reales de salud de los pacientes, por lo cual los profesionales de salud deben utilizar un sistema de medición confiable, que les permita en la medida de su competencia tomar decisiones correctas, logrando asegurar que los diagnósticos y tratamientos proporcionados se encuentren en concordancia con la condición de salud de los pacientes atendidos.

En el Plan Nacional de Salud de México [1] se establece que la protección de la salud de los mexicanos requiere de estrategias integrales que fortalezcan y amplíen la lucha contra los riesgos sanitarios y favorezcan la cultura de la salud y el desarrollo de oportunidades para elegir estilos de vida saludables, mediante la prestación de servicios de salud con calidad y seguridad.

Las mediciones de la presión arterial, temperatura corporal y la frecuencia de los latidos del corazón en los pacientes son mediciones realizadas por los profesionales de salud de forma rutinaria y que son consideradas como parámetros que determinan la condición de salud de los pacientes. Desde la antigüedad, la presencia del pulso arterial se ha entendido como un signo fundamental de la vida [2]. Adicionalmente, la caracterización de parámetros de la composición de la sangre y orina, al igual que las

mediciones eléctricas que sirven para determinar el estado del corazón, del cerebro y de los músculos, son prácticas comúnmente empleadas por los profesionales de salud en el diagnóstico y posterior tratamiento de los pacientes, donde el diseño e implementación de los sistemas de aseguramiento de las mediciones, generan confiabilidad de los datos obtenidos, así como de la información de salud real de los pacientes, permitiendo a los profesionales de la salud la aplicación de sus conocimientos para la generación de una calidad de vida saludable a los pacientes atendidos, en los diferentes sistemas de salud.

En el Foro de Metrología para el Sector Salud [3] se identificó la necesidad de establecer laboratorios de calibración específicos para el área médica a nivel nacional. Esta necesidad se hace más evidente ya que de acuerdo al Departamento de Comercio de los EUA, la comercialización y uso de instrumentos de medición rehabilitados o de segunda mano en clínicas y hospitales en México se está incrementando. Sin embargo, no se tiene conocimiento de que estos equipos sean evaluados metrológicamente, antes de ser utilizados en servicios médicos, además señalan la necesidad de establecer mecanismos que permitan asegurar la calidad y evaluar los diferentes instrumentos de medición utilizados para brindar servicios de salud, ya que las mediciones realizadas con estos instrumentos tiene una gran influencia, directamente en la calidad del diagnóstico y/o efectividad del tratamiento proporcionados.

## 2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Para efecto de esta investigación se verificaron las características metrológicas de los instrumentos utilizados para la medición de la presión arterial (esfigmomanómetros), Figura 1, por lo cual las mediciones proporcionadas por estos instrumentos, los cuales son utilizados para la medición de la presión arterial en los servicios de salud, deben proporcionar la información que reflejen la condición de los parámetros de salud de los pacientes y permita a los profesionales de salud tomar decisiones confiables en los diagnósticos y tratamiento necesario para cubrir las necesidades de salud de los pacientes atendidos. Los servicios de salud tienen una posición única entre otros servicios, debido a la propia naturaleza de los riesgos altamente involucrados [4], que generalmente puede ocasionar la pérdida de la vida o deterioro de la salud de los pacientes, lo que genere una disminución de la calidad de vida de los pacientes.



*Fig. 1. Esfigmomanómetro*

Los sistemas de salud deben contar con instrumentos, procedimientos de medición estandarizados y programas de aseguramiento de la calidad de las mediciones, de acuerdo a las características de los pacientes, las fuentes de variabilidad en una medición podrían ser debidas al mismo procedimiento (instrumentos de medida, factores ambientales), al observador (metodología de medición, déficit sensitivos) y debidas al sujeto observado [5].

## 3. JUSTIFICACIÓN

Cuando se toman en cuenta los datos obtenidos a partir de una medición no confiable, se pueden presentar dos tipos de errores en el análisis de la información generada, los cuales son:

**DATOS FALSO POSITIVOS:** Estos datos generan diagnósticos erróneos cuando se determina que el

paciente presenta hipertensión cuando en realidad no la tiene, lo que implicaría proporcionar al paciente medicamentos que no requiere, pudiendo ocasionar otros padecimientos de salud en pacientes realmente sanos y además ocasionando un alto costo cuando se suministran medicamentos no necesarios.

**DATOS FALSOS NEGATIVOS:** Estos datos generan una información cuando se especifica al paciente con un diagnóstico de sano cuando en realidad es hipertenso, lo que implicaría que al no proporcionarle los tratamientos adecuados, los pacientes pueden presentar una enfermedad degenerativa que pueden afectar su calidad de vida.

El Centro Nacional de Excelencia Tecnológica en Salud, CENETEC [6] estableció que la importancia de la correcta medición de la presión arterial, reside en el hecho de que con un error sistemático de medición, como podría ser la subestimación de 5 mm/Hg de la presión arterial real, podría traducirse en que 21 millones de personas no están recibiendo tratamiento antihipertensivo, lo que significa que serán candidatos a la presentación de complicaciones por Hipertensión arterial. Por el contrario, un error sistemático de medición de 5 mm/Hg por arriba de la presión arterial real, podría clasificar erróneamente a 27 millones de personas como hipertensas cuando no lo son, y exponerlos a los riesgos que implica la prescripción de medicamentos antihipertensivos a estas personas que no lo requieren.

## 4. IMPORTANCIA DE LA MEDICIÓN DE LA PRESIÓN ARTERIAL

La hipertensión es una de las enfermedades más comunes en todo el mundo que afligen a los seres humanos, debido a la morbilidad, mortalidad y su alto costo para la sociedad, la hipertensión es un importante reto de salud pública. La medición de la presión arterial es el método principal para la detección de la hipertensión en los pacientes y de los padecimientos correlacionados.

En México de acuerdo a la estadística de mortalidad de 2008, elaborada por el Sistema Nacional de Información de Salud [7] las causa de mortalidad por enfermedades hipertensivas se encuentran en el séptimo lugar de las causales con un 2.9 % (15,698 defunciones). La primer causa de mortalidad es la diabetes mellitus con un 14,0 % (75,572 defunciones), que se caracteriza por el incremento de padecimientos del corazón, cerebro

vasculares y la insuficiencia renal. En México, en 2000, la prevalencia de diabetes fue de 7,5% y de hipertensión fue de 30,7%, y casi la mitad de los adultos con diabetes tenían hipertensión [8], actualmente el 8 % de los adultos mayores a 20 años la padecen [1], la segunda causa de mortalidad son las enfermedades isquémicas del corazón, con un 11.1 % (79,579 defunciones) que se caracteriza por una disminución de aporte de oxígeno al corazón por consecuencia de obstrucción y/o estrechamiento de las arterias coronarias y la tercer causa es por enfermedades cerebro vasculares con un 5.6 % (30,212 defunciones), de un total de 538,288 defunciones registradas en México durante el 2008.

La diabetes y las enfermedades isquémicas del corazón y las cerebro vasculares son los principales factores de riesgo de muerte en los pacientes, por lo tanto la medición de la presión arterial confiable nos proporciona una información que permita poder realizar diagnósticos adecuados y a tiempo a los pacientes, que nos permita evitar los riesgo a la salud provocados por estos padecimientos, la hipertensión arterial también influye en el desarrollo de las enfermedades isquémicas del corazón y las enfermedades cerebro-vasculares [1]

El funcionamiento adecuado de los establecimientos de atención médica está en relación directa con los conocimientos, habilidades, destrezas, motivación y ética del personal de salud, para que utilice adecuadamente la tecnología que se pone a su disposición como parte de la infraestructura y equipamiento [9].

Dentro de los servicios de salud, la capacidad de los prestadores de servicios de hacer juicios confiables, es de hecho, una habilidad esencial y crítica [10], por lo cual las mediciones de la presión arterial, debe identificar las condiciones reales de los pacientes, para que los diagnósticos generados estén en concordancia con el estado de salud de los pacientes.

### 5. METODOLOGÍA

Para lograr los objetivos de la investigación desarrollada se determinaron las condiciones metrológicas de los esfigmomanómetros utilizados para la medición de la presión arterial, en las diferentes áreas de un centro médico, mediante la siguiente herramienta de auditoría.

### 5.1 Auditoria de instrumentos de medición

A fin de adquirir la información de interés se realizó una auditoria de los instrumentos de medición de la presión arterial existentes dentro de las instalaciones del centro médico, verificando el cumplimiento con las características metrológicas establecidas en la guía de verificación, Ver figura 2.

TIPO INSTRUMENTO:	_____		
MARCA:	_____	MODELO:	_____
SERIE:	_____	CALIBRACION:	<input type="checkbox"/> SI <input type="checkbox"/> NO
FECHA DE PUESTO EN SERVICIO:	_____	CONDICION:	_____
FECHA CALIBRACION:	_____	EMPRESA:	_____
UBICACION:	_____	# MEDICIONES(Día):	_____
DIMENSION DE MANGUITO (cm):	_____	ANCHO	_____ LARGO _____
LOCALIZACION:	_____	# USUARIOS:	_____
PROGRAMA DE CALIBRACION:	<input type="checkbox"/> SI <input type="checkbox"/> NO	# INSTRUMENTO:	_____

Fig. 2. Guía de verificación de auditoria

### 6. RESULTADOS

A continuación se muestran los resultados obtenidos mediante la aplicación de la auditoria de los instrumentos en el centro médico, durante el desarrollo de la investigación; se utilizó la Estadística Descriptiva como herramienta para el análisis de los datos por medio de la generación de gráficas, por ser una forma más rápidas y eficiente para la realización de los análisis correspondientes.

El centro médico nos proporcionó el inventario de instrumentos de medición con los que cuentan en cada área especificada De acuerdo a este inventario proporcionado, que da un total de 50 instrumentos de medición, se realizó una auditoria de 20 instrumentos (40 %) de tipo monitor. Ver figura 3.

AREAS	CANTIDAD DE INSTRUMENTOS
URGENCIAS	6
UCI ADULTOS	2
UTI ADULTOS	4
GINECOLOGIA	2
PEDIATRIA	13
MEDICINA	6
CIRUGIA	8
UCIP	3
UCIN	6

Fig. 3. Inventario de instrumentos de medición de la presión arterial por ubicación

Además de los instrumentos inventariados, se localizaron otros en las áreas mencionadas de tipo aneroides de pedestal y empotrados en la pared no inventariados, dando un cantidad de 17 instrumentos de medición, de igual manera se les aplicó la herramienta correspondiente.

No se auditaron todos los instrumentos por encontrarse localizados en áreas de acceso controlado o por las condiciones de salud de los pacientes a los cuales se les realizaba las mediciones.

Se presentan los resultados obtenidos a partir de la aplicación de la auditoria en donde se agrupó la información específicamente en dos características metrologías normalizadas que deben cumplir los instrumentos de medición correspondientes a la trazabilidad de la mediciones (sistema de calibración de los instrumentos) y dimensiones de los manguitos (brazalete) por consiguiente la obtención de la información que nos permitiera un análisis de los resultados más precisa y una mejor determinación de las conclusiones y recomendaciones, obteniéndose la siguiente información, correspondiente a los datos requeridos por la herramienta y se pueden observar a continuación.

**6.1 Resultado 1. Sistema de calibración**

Se encontró que los 20 instrumentos tipo monitor y los 17 tipo aneroide no contaban con ninguna referencia física (etiqueta de calibración) que demostraran que los instrumentos habían sido calibrados interna o externamente.

Por consiguiente no contaban con la fecha de calibración, nombre laboratorio de calibración utilizado, así como tampoco un programa de calibración autorizado e implementado.

La totalidad de los instrumentos auditados no contaban con ninguna información visible que demostrara la trazabilidad de las mediciones realizadas lo que demuestra que los datos obtenidos no son confiables.

**6.2 Resultado 2. Dimensión de manguito**

Se encontraron una gran diversidad de dimensiones de los manguitos, en las diferentes áreas auditadas que van desde 14.5 x 27 cm que son los de

dimensiones más grandes hasta de 2.5 x 7 cm los cuales son los más pequeños, se pueden ver en figura 4.

Comparando las dimensiones de los manguitos encontrados con las especificaciones establecidas con respecto al tipo de paciente o dimensiones del brazo establecido en figura 5, para que los resultados obtenidos por las mediciones sean confiables,



Fig. 4. Dimensiones de manguitos

Unas diferencias entre el tamaño del manguito y la dimensión del brazo pueden generar errores falso positivos o falso negativos según sea el caso. Como se indica en punto 3

Tipo de paciente	Circunferencia de brazo (cm)	Manguito	
		Ancho (cm)	Largo (cm)
Neonato	5 – 7.5	3	5
Preescolar	7.5 - 13	5	8
Escolar	13 – 20	8	12
Adulto	24 – 32	13	24
Adulto	32 – 42	17	32
grande Muslo	42 -50	20	43

Fig. 5. Tamaños de manguitos. CENETEC

No se observaron manguitos con las dimensiones exactas establecidas, las que más se acerca son los manguitos de 13 X 23 cm y 14 x 25 para ser utilizados por pacientes adultos con dimensiones del brazo entre 24 – 32 cm que fueron un total de 12 instrumentos (32%) y 15 instrumentos (40 %) respectivamente, utilizados en las áreas de urgencias, medicina, cirugía y pediatría, los demás manguitos (28 %) se encuentran fuera de

especificaciones establecidas por el centro nacional de excelencia tecnológicas de salud (CENETEC) por lo cual pueden presentar datos no confiables.

## 7. CONCLUSIONES

La aplicación de la metodología tiene como objetivo demostrar si las decisiones tomadas por el personal de salud en el diagnóstico y tratamientos proporcionados a los pacientes, son realizadas mediante el uso de instrumentos con características metrológicas confiables.

Los resultados muestran, a partir de la aplicación de las herramientas, que existe suficiente evidencia obtenida a partir de la estadística descriptiva utilizada para el análisis de los datos obtenidos que las mediciones no son confiables, los instrumentos auditados no proporcionan datos metrológicamente válidos, no se encontró evidencia de que los instrumentos se encuentran calibrados, lo cual es una condición para demostrar que los instrumentos nos pueden proporcionar datos reales de este parámetro de salud, es importante considerar que las conclusiones son establecidas desde un punto de vista metrológico y no médico.

No se tiene un programa de calibración, se observaron instrumentos que no tenían número de serie, este es proporcionado por el fabricante ni identificación única lo cual dificulta conocer la rastreabilidad del instrumento cuando se considera importante, no se encontró información que indicara cuándo fueron puestos en servicio, ni el número de mediciones realizadas por cada instrumento, por lo cual no se podría determinar la deriva del mismo, en general todos los instrumentos tienen una condición buena en sus características físicas, se encontraron instrumentos fijos en la pared entre dos camas los cuales no se utilizan por no tener accesorios apropiados para la distancia entre el paciente y el instrumento, colocados en pedestales y no fijos lo cual pueden sufrir daños por el manejo inapropiado.

Se encontraron dimensiones de manguitos de los instrumentos diferentes a las especificaciones establecidas por el Centro nacional de excelencia tecnológica en salud (CENETEC) que es el organismo responsable, dependiente de la secretaria de salud en México, del control de uso de este tipo de instrumentos de medición.

## 8. RECOMENDACIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos y a las conclusiones se recomienda diseñar un sistema de calibración con respecto a los instrumentos de medición, donde se elabore:

- Un procedimiento de calibración aplicable para todos los tipos de instrumentos utilizados, donde se asegure la trazabilidad de los patrones utilizados. Se tiene que considerar que se cuenta en el centro médico con un instrumento patrón que se puede utilizar para la calibración de los instrumentos, previa calibración correspondiente, validación del procedimiento de calibración interno, acondicionamiento del espacio físico y capacitación de personal específico para el aseguramiento de calibraciones por desarrollar, así como el diseño de un programa de calibración interna donde se encuentren incluidos todos los instrumentos utilizados en todas las áreas donde se utilicen.
- Un procedimiento de identificación única de cada instrumento lo cual nos permita rastrear el uso de cada instrumento y poder determinar sus estatus de confiabilidad de los datos proporcionados en las mediciones, así como el número de mediciones realizadas por cada instrumento los cuales se pueden utilizar como indicativo para determinar la fecha de próxima calibración.
- Un procedimiento técnico mediante la comparación de los resultados obtenidos por las mediciones de instrumentos de medición de diferentes marcas y modelos, lo cual nos permita identificar los instrumentos más robustos y confiables, es decir que no presenten errores de medición significativos, lo cual pueda influir en la medida de lo posible, en la adquisición de nuevos instrumentos requeridos por las diferentes áreas, mediante el establecimiento de criterios técnicos de aceptación y no precisamente por criterios administrativos.

## 9. BIBLIOGRAFÍA

- [1] PLAN NACIONAL DE SALUD (PNS). 2007-2012. Secretaria de Salud.
- [2] Avolio Alberto P, Butlin Mark and Walsh Andrew 2009, Arterial blood pressure measurement and pulse wave analysis—their role in enhancing

- cardiovascular assessment, physiological measurement, Meas. 31 pag. R1–R47
- [3] CENAM-IMSS, Foro de Metrología para el Sector Salud, (FMSS) <http://www.simet.gob.mx/fss/publico/presentaciones.htm>; noviembre, 2006.
- [4] Wan Edura Wan Rashid, Hj. Kamaruzaman Jusoff, 2008. Service quality in health care setting. International Journal of Health Care Quality Assurance Vol. 22 No. 5, 2009 pp. 471-482
- [5] Jiménez J. Comparación de métodos cuantitativos de medida. FMC; 1: 404-410. 1994
- [6] Centro nacional de excelencia tecnologías en salud, 2007 CENENETC, Manual de calibración y mantenimiento de esfigmomanómetros.
- [7] Sistema Nacional de Información de Salud, SINAIS, 2008
- [8] Vijayaraghavan M, He G, Stoddard P, Schillinger D. Blood pressure control, hypertension, awareness, and treatment in adults with diabetes in the United States-Mexico border region. Revista Panamericana de Salud Publica. 2010;28(3):164–173.
- [9] NOM-178-SSA1-1998, Que establece los requisitos mínimos de infraestructura y equipamiento de establecimientos para la atención medica de pacientes ambulatorios.
- [10] Greenfield David, Marjorie Pawsey, Naylor Justine, Braithwaite Jeffrey, 2008, Are accreditation surveys reliable, International Journal of Health Care Quality Assurance Vol. 22 No. 2 pp. 105-116

# INCERTIDUMBRE A CUADROS

Carlos Antonio Rivera Orozco, María del Rosario Rodríguez Báez  
 Bufete de ingenieros industriales, S.C.  
 Francisco Pimentel 4104 B Col. Las Granjas. Chihuahua, Chih. C.P. 31100  
 Teléfono: 614- 419 3700; correo electrónico: info@bii.com.mx

**Resumen:** Este trabajo expone dos algoritmos para construir gráficos de áreas que representen la contribución de las incertidumbres en un modelo dado, como apoyo didáctico en un proceso inicial de enseñanza aprendizaje sobre incertidumbres de medida, aplicable cuando son nulas las correlaciones entre las magnitudes de entrada. Esta herramienta tiene el beneficio de presentar con mayor naturalidad la naturaleza geométrica en la combinación de las incertidumbres.

## 1. INTRODUCCIÓN

Existe abundante bibliografía sobre métodos y criterios de aplicación para estimar la incertidumbre de medida en diferentes magnitudes, prácticamente todas las publicaciones bajo el formato de guía incluyen una tabla analítica, algunas la complementan con un gráfico de barras que ilustra la contribución de cada fuente con respecto al total calculado.

Este trabajo propone construir gráficos de cuadros para expresar las contribuciones de incertidumbre con el objetivo de proveer una herramienta que facilite la explicación del concepto, e ilustre la interacción de las fuentes y su expresión analítica. Los algoritmos que se exponen tienen como entrada cálculos de la incertidumbre estándar combinada desarrollados bajo la metodología GUM.

## 2. EL GRÁFICO DE CUADROS

En este apartado se exponen los fundamentos para la creación del gráfico de cuadros, también se exponen los algoritmos para desarrollarlo. Los ejemplos de aplicación se muestran en el apartado 3.

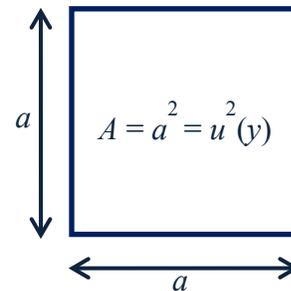
### 2.1. Fundamentos

La GUM [1] establece que las incertidumbres de un proceso de medida se combinan de forma geométrica, la **ecuación 1** muestra la expresión simplificada en la ecuación 11a de la GUM cuando son nulas todas las correlaciones entre las magnitudes de entrada.

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^N [c_i u(x_i)]^2 \equiv \sum_{i=1}^N u_i^2(y) \quad (1)$$

Donde  $c_i \equiv \partial f / \partial x_i$ ,  $u(y) \equiv |c|u(x)$ .

Considerando que  $u^2(y) = a^2(y) = a^2$ , el elemento unitario del gráfico es un polígono regular de cuatro lados idénticos de longitud  $a$ , cuya área  $A = a^2$ ; como se muestra en la **figura 1**.



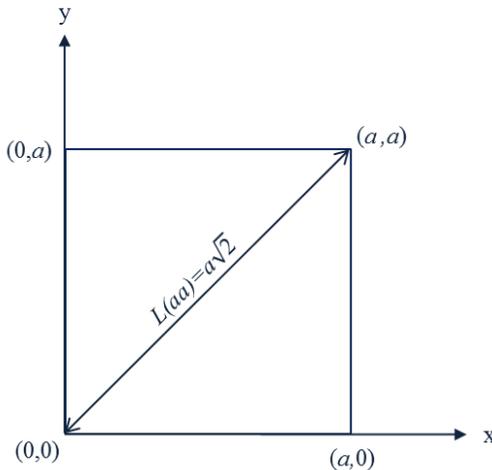
**Fig. 1.** Cuadro elemental para representar varianzas de forma gráfica

La **figura 2** ubica el cuadro elemental en un plano cartesiano, considerando que el origen (0,0) corresponde al valor del mensurando y con incertidumbre  $\pm a$ , que puede descomponerse en los trazos  $L(y-a)$  y  $L(y+a)$ ; el primero comprendido por las coordenadas (0,0) y (0,a) el segundo por las coordenadas (0,0) y (a,0); el cálculo de longitud de cada trazo se realiza con la **ecuación 2** de donde se deduce que  $L(y+a) = L(y-a) = a$ .

Utilizando la **ecuación 2** también se conoce que la línea entre el origen y (a,a) tiene una longitud  $L(aa) = a\sqrt{2}$  lo que permite deducir el cálculo de área del cuadro elemental con la **ecuación 3**. Todo lo anterior ya se conocía por la información gráfica de la **figura 1**.

$$L = [(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2]^{1/2} \quad (2)$$

$$A = \frac{\left[ \left[ (a-0)^2 + (a-0)^2 \right]^{1/2} \right]^2}{2} \Rightarrow \frac{[a\sqrt{2}]^2}{2} = a^2 \quad (3)$$



**Fig. 2.** El cuadro elemental en el plano cartesiano

Considerando lo anterior se tiene: (1) que la expresión gráfica de una varianza corresponde a las unidades de área en un plano, (2) que las áreas se pueden trazar desde el origen y (3) que las propiedades aditivas de las áreas se puede traducir a las varianzas; esto último se presenta en la **ecuación 4** y en la **figura 3**.

$$u_c^2(y) \equiv \sum_{i=1}^N A_i \quad (4)$$

La **ecuación 4** expresa la **ecuación 1** en términos de áreas.

$$u_c^2(y) = \boxed{A_1} + \boxed{A_2} + \dots + \boxed{A_N}$$

**Fig. 3.** Propiedad aditiva de las varianzas

**2.2. Algoritmo de cuadros anidados**

Este algoritmo ordena las actividades para producir un gráfico de cuadros que permita comunicar la aportación proporcional de las fuentes de incertidumbre en el resultado combinado.

- a\_ Confirmar que se cuenta con la ecuación que representa la combinación de las incertidumbres para un mensurando.
- b\_ Calcular el valor del mensurando (y) y la incertidumbre combinada  $u_c(y)$ , considerando  $k = 1$ .

- c\_ Identificar las fuentes de incertidumbre expresadas como  $u_i(y)$ .
- d\_ Ordenar las incertidumbres  $u_i(y)$  en forma ascendente, incluyendo  $u_c(y)$ .
- e\_ Trazar el plano cuidando que cada eje tenga una longitud igual o mayor al valor  $u_c(y)$ .
- f\_ Asignar a cada eje las unidades de medida del mensurando.
- g\_ Etiquetar el origen del plano como el valor del mensurando y.
- h\_ Partir del origen para trazar los cuadros de área para cada  $u_i(y)$ , empezando con el valor más pequeño.
- i\_ Partir del origen para trazar el cuadro de área que corresponde a  $u_c^2(y)$ .
- j\_ Etiquetar cada área con la fuente de incertidumbre que le corresponda.

El producto es un gráfico de cuadros anidados, convergentes en el origen, donde el área de cada uno representa la contribución individual de incertidumbres y el área  $u_c^2(y)$  representa el total. Las **figuras 4 y 5** muestran éste gráfico.

**3. EJEMPLOS DE APLICACIÓN**

Este apartado muestra la aplicación del algoritmo propuesto en el apartado anterior; los modelos de incertidumbre (relativamente sencillos), fueron ajustados en sus valores para ilustrar la aplicación propuesta, sin embargo el algoritmo sigue siendo válido para construir gráficos con ecuaciones más complejas.

**3.1. Ejemplo 1**

Se considera la expresión de la incertidumbre en la medición de densidad por medio del cociente de la masa y el volumen de una solución acuosa; la **ecuación 5** expresa el modelo matemático del mensurando, las **ecuaciones 6.1 a 6.3** expresan la ecuación de la incertidumbre estándar combinada y sus coeficientes de sensibilidad, la **tabla 1** presenta los valores para el ejercicio, la **figura 4** presenta el gráfico de cuadros anidados para este ejercicio.

$$\rho = \frac{m}{v} \quad (5)$$

Donde  $\rho$  es la densidad,  $m$  es la masa de la solución acuosa medida en gramos,  $v$  es el volumen de la solución acuosa medida en mililitros.

$$u_c^2(\rho) = \left[ \frac{\partial \rho}{\partial m} \cdot u(m) \right]^2 + \left[ \frac{\partial \rho}{\partial v} \cdot u(v) \right]^2 \tag{6.1}$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial m} = \frac{1}{v} = c_1 \tag{6.2}$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial m} = \frac{-m}{v^2} = c_2 \tag{6.3}$$

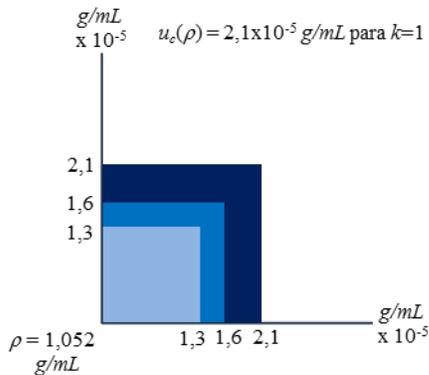
La solución acuosa tiene masa de 100 g y volumen de 95 mL, por lo tanto la alícuota tiene una densidad  $\rho = 1,052 \text{ g/mL}$

**Tabla 1.** Valores para graficar

Fuente	$u_i \times 10^{-3}$	$c_i \times 10^{-2}$	$u_i(\rho) \text{ g/mL}$
Masa	1,5 g	1,053 mL <sup>-1</sup>	$1,6 \times 10^{-5}$
Volumen	1,2 mL	-1,108 g·mL <sup>-2</sup>	$-1,3 \times 10^{-5}$

En la cuarta columna y la tercera fila se observa un producto negativo, resultado de la derivada parcial para el coeficiente de sensibilidad de la **ecuación 6.3**; como la suma es geométrica el signo no tiene efecto en la adición de incertidumbres.

Con los valores de la **tabla 1** se aplica el algoritmo del apartado 2.2 para obtener la **figura 4**; donde el cuadro en color azul bajo corresponde a la incertidumbre que aporta la medición de volumen, el cuadro en color azul medio corresponde a la incertidumbre que aporta la medición de masa y el cuadro en color azul fuerte corresponde a la incertidumbre combinada. Todas las áreas están expresadas con un nivel de confianza que corresponde al factor de cobertura  $k=1$ .



**Fig. 4.** Gráfico de cuadros anidados, ejemplo 1

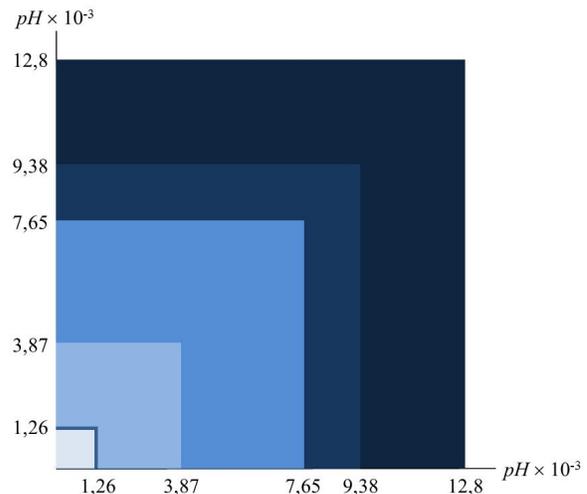
### 3.2. Ejemplo 2

En este subapartado se utilizan los datos del ejemplo del anexo A en la norma NMX-CH-166-IMNC-2010 [2] los valores en la **tabla 2** fueron recalculados para agregar cifras significativas. Se omite incluir el modelo de incertidumbre y sus cálculos.

**Tabla 2.** Calculado con datos del anexo A en la norma NMX-CH-166-IMNC-2010.

Fuente	$u_i$	$c_i$	$u_i(\text{pH}) \times 10^{-3}$
MRC S1	0,0025 [pH]	0,505 [-]	1,26 [pH]
MRC S2	0,0025 [pH]	0,495 [-]	1,24 [pH]
Lect. S1	0,43 [mV]	0,009 [-]	3,87 [pH]
Lect. S2	0,85 [mV]	0,009 [pH·mV <sup>-1</sup> ]	7,65 [pH]
Lect. Muestra	0,51 [mV]	-0,0184 [pH·mV <sup>-1</sup> ]	-9,38 [pH]

La **figura 5** presenta los cuadros anidados de las fuentes de incertidumbre, el tono más oscuro corresponde a la incertidumbre estándar combinada con valor de 0,0128 unidades de pH considerando  $k=1$ ; para un mensurando<sup>1</sup> de 5,44 unidades de pH.



**Fig. 5.** Gráfico de cuadros anidados, ejemplo 2

<sup>1</sup> La norma no presenta este resultado, pero es posible calcularlo con la ecuación 5, teniendo cuidado de corregir el error aritmético en que incurre ya que a  $\text{pH}(S_1)$  se le debe sumar el valor interpolado y no restarlo como lo indica la publicación.

### 3.3. Ejemplos con gráficos de barras

Este subapartado presenta la aplicación de los gráficos de barras para los ejemplos 1 y 2; no se desarrollan los algoritmos completos porque no es práctico.

La **figura 6** muestra la aplicación del gráfico de barras para representar las aportaciones de las incertidumbres del ejemplo 1, la **figura 7** corresponde a la aplicación para el ejemplo 2.

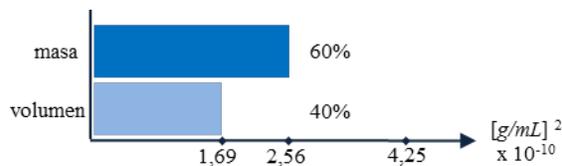


Fig. 6. Gráfico de barras, ejemplo 1

Estas aplicaciones tienen dos características comunes; primero, los gráficos de barras sólo representan valores en una dimensión (el eje de las abscisas); segundo, los valores deben presentarse en unidades cuadradas o en valores relativos.



Fig. 7. Gráfico de barras, ejemplo 2

## 4. DISCUSIÓN

Esta propuesta está alineada a la idea clásica de simetría de las incertidumbres, sin embargo se requieren ajustes menores para expresar las contribuciones en casos donde esta condición no prevalece, en estos casos los gráficos producirán rectángulos en lugar de cuadros.

En la actualidad hace falta desarrollar una aplicación ad hoc. para el «gráfico de cuadros anidados», de realizarse sería bajo licencia de software libre que permita su difusión entre la comunidad metrología. Por otra parte, quedan abiertas líneas de trabajo que profundicen aplicaciones de geometría analítica para resolver asuntos como los que siguen: (1) qué ocurre gráficamente con las áreas que obtienen signo negativo; (2) cómo interactúan los cuadrantes 2º, 3º y 4º del plano cartesiano; (3) qué efecto tiene involucrar como tercera dimensión la distribución de probabilidad de cada fuente de incertidumbre.

## 5. CONCLUSIONES

Las posibilidades didácticas de este enfoque son muy ricas para presentarse a usuarios que tienen

contacto por primera vez con el concepto de incertidumbre y a quienes puede resultar complejo aprender las propiedades geométricas de la propagación de las incertidumbres<sup>2</sup>.

El «gráfico de cuadros anidados» se ajusta a la naturaleza de las incertidumbres de mejor forma que otras herramientas ampliamente difundidas, (como los gráficos de barras); entre los atractivos de esta propuesta se pueden contar aspectos didácticos, propietarios y estéticos.

En lo didáctico se encuentra una herramienta que facilita la comunicación de la aditividad geométrica de las varianzas (por la suma de cuadros) a usuarios no expertos.

En lo propietario se tiene un gráfico de incertidumbre pensado para metrologos (no requiere correcciones) a diferencia del gráfico de barras que por su diseño en una dimensión obliga a corregir las magnitudes al cuadrado.

<sup>2</sup> Un estudio realizado por ILAC en 2003 muestra que la incertidumbre de medición es el tema en que los laboratorios acreditados bajo ISO/IEC 17025 reportan mayores problemas de aplicación [3].

En lo estético se tiene un gráfico que se distingue por su belleza en el arreglo y sus proporciones.

## 6. REFERENCIAS

- [1] JCGM 100:2008 GUM 1995 with minor corrections (Evaluation of measurement data — Guide to the expression of uncertainty in measurement) First edition 2008, corrected version 2010. Cláusula 5.1.3, p. 19.
- [2] Norma Mexicana NMX-CH-166-IMCN-2010 Trazabilidad y estimación de la incertidumbre de la medición de pH – Medidores de pH calibrados en dos puntos empleando materiales de referencia certificados (MRC), México: 2010, pp. 3, 5, 6 y 7.
- [3] McNAIR, Bryce (Survey Co-ordinator); ILAC Laboratory Survey on Conversion to ISO/IEC 17025, [http://www.cala.ca/ia\\_standards.html](http://www.cala.ca/ia_standards.html), 2012-05-02, figuras 1 y 5, tabla 5.

## APLICACIÓN PRÁCTICA PARA ESTIMAR LA INCERTIDUMBRE DE MEDICIÓN DE pH EN UN INSTRUMENTO MULTIFUNCIONES

Carlos Antonio Rivera Orozco <sup>(1)</sup>, Sandra Luz Suastes Acosta <sup>(2)</sup>, María del Rosario Rodríguez Báez <sup>(1)</sup>,  
(1) Bufete de ingenieros industriales, S.C. Francisco Pimentel 4104 B Chihuahua Chih. C.P. 31100  
Teléfono 614- 419 3700; correo electrónico: info@bii.com.mx  
(2) Instituto de Estudios Superiores de Tamaulipas, A.C. Av. Dr. Burton E. Grossman No. 501 Pte  
Col. Tampico – Altamira, Sector 1, Altamira Tamaulipas C.P. 89605  
Teléfono 833- 230 2561; correo electrónico: citsa@iest.edu.mx

**Resumen:** Los medidores de pH multifunciones se ajustan y se calibran por medio de la lectura directa de los valores convencionales en materiales de referencia; las mediciones de pH se realizan, también, por lectura directa del dispositivo indicador. Esta tecnología permite renovar el enfoque para estimar la incertidumbre de la medición de pH considerando que el modelo matemático es una acumulación directa de las incertidumbres de los materiales de referencia, repetibilidad y resolución del instrumento (en la calibración); y resolución y repetibilidad (en la medición).

### 1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad existen en el mercado instrumentos multifunciones con capacidad para medir potencial eléctrico [mV], oxígeno disuelto [O<sub>2</sub>]; conductividad [mS/m]; temperatura [°C] y unidades de pH; con respecto a esta última magnitud, los sistemas de medida incluyen la función de ajustarse por medio de la lectura directa de un MRC<sup>1</sup> en uno<sup>2</sup>, dos y tres puntos, la mayoría de los instrumentos tienen integrado el compensador de temperatura que se alimentan con la señal que reciben del sensor instalado en el electrodo integrado.

La calibración se realiza con el instrumento ajustado, por medición directa del valor convencional de pH en un MRC.

El método B de la norma ASTM D1293<sup>3</sup> [1] incluye los siguientes requisitos para el ajuste y calibración de los medidores de pH: (i) ajuste del instrumento en dos puntos que abarquen el valor de medida; (ii) calibración del instrumento en dos puntos que abarquen el valor de medida; (iii) la lectura de calibración por punto es aceptable cuando el rango de dos lecturas consecutivas es menor o igual a 0,02 unidades de pH; (iv) el equipo califica para su

uso cuando el promedio de las dos lecturas en un punto se observa dentro del error tolerado del MRC. El método también incluye el requisito de ajustar la temperatura del MRC a  $\pm 2^\circ\text{C}$  de la muestra problema y obtener un rango menor o igual a 0,05 unidades de pH en dos lecturas consecutivas realizadas a la muestra problema.

Este trabajo considera un enfoque de medición directa para estimar la incertidumbre de la calibración en el medidor de pH dónde las especificaciones del procedimiento de medición aporta las fuentes de incertidumbre: error tolerado del MRC  $E_i$ <sup>4</sup>, rango tolerado de la repetibilidad  $T_i$ , la resolución del instrumento  $R_i$ .

### 2. ESTIMACIÓN DE LAS INCERTIDUMBRES

Se considera que el resultado de medición de pH corresponde a la interpolación que hace el instrumento entre los valores de los MRC utilizados, esta relación “no requiere que la respuesta del electrodo de vidrio obedezca a la ley de Nerst”<sup>5</sup> [2], por esta razón se descarta esta fuente de incertidumbre. Por otra parte, se puede considerar

<sup>1</sup> MRC se refiere a los materiales de referencia certificados.

<sup>2</sup> Esto se logra con la interpolación lineal entre el valor conocido y el origen. Algunos instrumentos permiten manipular la pendiente de la calibración en un valor deseado.

<sup>3</sup> Se seleccionó esta norma porque es explícita en señalar las condiciones operativas para la calificación metrológica del medidor de pH.

que la temperatura de la calibración y la medición se mantiene constante, “por lo tanto, su contribución a la incertidumbre combinada es despreciable” [3].

La **tabla 1** presenta las variables del modelo de incertidumbre bajo los criterios de esta aplicación donde se considera que la incertidumbre de la resolución interviene tres veces porque se trata de eventos de lectura independientes: calibración en punto uno, calibración en punto dos y medición de la muestra.

**Tabla 1.** Fuentes de incertidumbre, todas las variables se presentan en unidades de pH.

Fuente	Tipo	Var.	Distribución
Rango tolerado de repetibilidad MRC1	B	T1	Triangular
Resolución del instrumento, lectura del MRC1	B	R1	Rectangular
Error tolerado MRC1	B	E1	Rectangular
Rango tolerado de repetibilidad MRC2	B	T2	Triangular
Resolución del instrumento, lectura del MRC2	B	R2	Rectangular
Error tolerado MRC2	B	E2	Rectangular
Resolución del instrumento, lectura de la muestra	B	Rm	Rectangular
Error tolerado en la muestra	B	Em	Triangular

Bajo el enfoque de medición directa el resultado de medición se obtiene de un proceso donde no existe una relación funcional entre las variables presentadas en la **tabla 1**, por lo tanto el modelo del mensurando que se presenta en la **ecuación 1** representa la propiedad aditiva de las fuentes de incertidumbre de cada magnitud involucrada; este planteamiento es coherente con la aclaración de la cláusula 4.1.2 de la GUM que ante la complejidad de hacer explícita la relación entre las magnitudes de una medición directa, prevé utilizar el modelo matemático en un ‘contexto amplio’ [4].

$$pH = T1 + R1 + E1 + T2 + R2 + E2 + Rm + Em \quad (1)$$

La **tabla 1** presenta –para esta aplicación– que todas las incertidumbres son tipo B, los valores que alimentan la repetibilidad de las mediciones en la

calibración de cada punto se toman del rango tolerado proporcionado por la norma ASTM D1293 y se asocia a una distribución de probabilidad triangular por el criterio tomado de la GUM [5], considerando que el rango es móvil centrado en el promedio de las lecturas de la calibración, por ejemplo el rango de 0,02 unidades de pH está integrado por dos semi-intervalos de ± 0,01; para este caso la incertidumbre estándar se calcula  $u(T_i) = 0,02 \cdot 24^{-1/2}$  (como se muestra en la **tabla 2**) que es lo mismo que  $u(T_i) = 0,01 \cdot 6^{-1/2}$  (como aparece con frecuencia en la literatura sobre el tema). Los valores de resolución del instrumento son asociados a la distribución rectangular por el criterio de la GUM [6], los valores del error tolerado del MRC son asociados a la distribución rectangular por el criterio tomado de la guía EURACHEM [7].

La incertidumbre estándar combinada de esta aplicación se representa en la **ecuación 2**.

$$u^2(pH) = \left[ \frac{\partial pH}{\partial T1} \cdot T1 \right]^2 + \left[ \frac{\partial pH}{\partial R1} \cdot R1 \right]^2 + \left[ \frac{\partial pH}{\partial E1} \cdot E1 \right]^2 + \left[ \frac{\partial pH}{\partial T2} \cdot T2 \right]^2 + \left[ \frac{\partial pH}{\partial R2} \cdot R2 \right]^2 + \left[ \frac{\partial pH}{\partial E2} \cdot E2 \right]^2 + \left[ \frac{\partial pH}{\partial Rm} \cdot Rm \right]^2 + \left[ \frac{\partial pH}{\partial Em} \cdot Em \right]^2 \quad (2)$$

La serie de **ecuaciones 3** muestra los coeficientes de sensibilidad que se obtienen al calcular las derivadas parciales en el modelo matemático de la **ecuación 1**; cabe recordar que en estos cálculos las variables que no son de interés se consideran constantes y su derivada es cero de allí que los valores para cada coeficiente sea 1.

$$\frac{\partial pH}{\partial T1} = 1 + 0 + 0 + 0 + 0 + 0 + 0 + 0 = 1$$

$$\frac{\partial pH}{\partial R1} = 0 + 1 + 0 + 0 + 0 + 0 + 0 + 0 = 1$$

$$\frac{\partial pH}{\partial E1} = 0 + 0 + 1 + 0 + 0 + 0 + 0 + 0 = 1$$

$$\frac{\partial pH}{\partial T2} = 0 + 0 + 0 + 1 + 0 + 0 + 0 + 0 = 1$$

$$\frac{\partial pH}{\partial R2} = 0 + 0 + 0 + 0 + 1 + 0 + 0 + 0 = 1$$

$$\frac{\partial pH}{\partial E2} = 0$$

$$\frac{\partial pH}{\partial Rm} = 0+0+0+0+0+0+1+0=1 \tag{3.g}$$

$$\frac{\partial pH}{\partial Em} = 0+0+0+0+0+0+0+1=1 \tag{3.h}$$

La incertidumbre estándar combinada de esta aplicación se calcula con la **ecuación 4** que presenta la sustitución de los coeficientes de sensibilidad de las **ecuaciones 3** en la **ecuación 2**.

$$u^2(pH) = u^2(T1) + u^2(R1) + u^2(E1) + u^2(T2) + u^2(R2) + u^2(E2) + u^2(Rm) + u^2(Em) \tag{4}$$

La **tabla 2** presenta los valores de las incertidumbres tomados de los requisitos para el método B de la norma ASTM D1293, además se considera un medidor de pH con resolución 0,01 y 0,01 *unidades de pH* del error tolerado del MRC por ser éste un valor típico encontrado en soluciones buffer de clase comercial.

**Tabla 2.** Valores de las incertidumbres

Variables	Información	Valor	$u_i(y)$
T1	D1293	0,02	$0,02 \cdot 24^{-1/2}$
R1	Instrumento	0,01	$0,01 \cdot 3^{-1/2}$
E1	MRC	0,01	$0,01 \cdot 3^{-1/2}$
T2	D1293	0,02	$0,02 \cdot 24^{-1/2}$
R2	Instrumento	0,01	$0,01 \cdot 3^{-1/2}$
E2	MRC	0,01	$0,01 \cdot 3^{-1/2}$
Rm	Instrumento	0,01	$0,01 \cdot 3^{-1/2}$
Em	D1293	0,05	$0,05 \cdot 24^{-1/2}$

### 3. RESULTADOS DE LA APLICACIÓN

Al sustituir los valores de la **tabla 2** en la **ecuación 4** se obtienen los resultados que siguen:

$$u^2(pH) = 3,04 \times 10^{-4} \text{ unidades de pH}$$

$$u(pH) = 0,017 \text{ unidades de pH}$$

Se considera  $k=2$  para un nivel de cobertura aproximado del 95%, entonces el resultado de la incertidumbre expandida es:

$$U(pH) = u(pH) \cdot k$$

$$U(pH) = 0,017 \cdot 2 = 0,034 \text{ unidades de pH}$$

#### 3.1 Validación de la aplicación – ilustrativo

Para ilustrar que la aplicación produce un resultado razonablemente adecuado se propone una prueba de homogeneidad de varianzas por medio de la

distribución *F* con el objetivo de demostrar que el valor obtenido no presenta diferencia significativa con el resultado  $u(NMX) = 0,013$  que se presenta en el anexo A de la norma NMX-CH-166-IMNC-2010.

Se considera que esta prueba es apropiada porque se cumplen los supuestos de normalidad de la distribución de datos e independencia de las muestras bajo los criterios que siguen. Primero, cada incertidumbre proviene de distribuciones aproximadamente normales por el Teorema del Límite Central que implica que las distribuciones transformadas convergen hacia la distribución normal en la medida que el número de aportaciones a la varianza aumenta, esto es válido, inclusive, en los casos de distribución rectangular con incertidumbre tipo B [8]. Segundo, la prueba se plantea para dos métodos de cálculo de incertidumbre diferentes para el mismo mensurando, esto permite suponer la independencia de las muestras<sup>6</sup>.

#### 3.1.1 Construcción de la varianza muestral

Considerando lo anterior, cada varianza muestral se construye considerando  $u^2(y) = s^2(y)$ ; asociada a los grados efectivos de libertad  $v_{eff}(y)$  que se calculan con la ecuación Welch–Satterthwaite que se muestra en la **ecuación 5** [10].

$$v_{eff} = \frac{u_c^A(y)}{\sum_{i=1}^N \frac{u_i^A(y)}{v_i}} \tag{5}$$

Para el caso de las incertidumbres tipo B, los valores  $v_i$  tienden a infinito, por lo tanto  $v_{eff}(pH) = \infty$ . Por otra parte, el anexo A de la norma NMX-CH-166 muestra  $v_{eff}(NMX) = 23$ .

#### 3.1.2 Prueba de hipótesis

Las pruebas de hipótesis quedan como siguen:

$H_0$ : Si  $F_{exp} > F_{crit}$  existe diferencia significativa con el criterio seleccionado.

$H_1$ : Si  $F_{exp} \leq F_{crit}$  no existe diferencia significativa con el criterio seleccionado.

Se calcula  $F_{\text{exp}} = u^2(\text{pH}) \cdot u^2(\text{NMX})$ ; para el valor  $F_{\text{crit}}$  se considera  $\alpha = 0,05$ ;  $v_1 = \infty$  y  $v_2 = 23$ ; los resultados de la prueba son los que siguen:

$$F_{\text{exp}} = 1,71 \quad F_{\text{crit}} = 1,76 \quad H_0 = \text{Falsa}$$

La prueba de hipótesis ilustra que el resultado de la aplicación no es muy diferente al ejemplo de la norma NMX-CH-166, aún y cuando se trata de un enfoque diferente al que se presenta en este trabajo.

#### 4. DISCUSIÓN

Esta aplicación fija la incertidumbre de calibración en las condiciones operativas del procedimiento ASTM D1293, sin embargo es posible mantener este enfoque para la aplicación general en laboratorios que miden pH al sustituir los errores tolerados de repetibilidad por intervalos propios.

Se puede observar que la **ecuación 4** aporta un valor de incertidumbre que permanece fijo sin importar el resultado de medida, esto se observa porque las repetibilidades se alinearon a los rangos de error tolerado que dicta el proceso, esto puede resultar muy práctico para laboratorios que no realizan mediciones de alta exactitud pero que requieren mantener y demostrar la trazabilidad de sus mediciones.

Esta aplicación refleja de mejor forma el proceso de medición de las lecturas directas del valor de pH en el instrumento multifunciones, a diferencia de la propuesta por la referencia [2] que tiene como premisa leer el diferencial de potencial eléctrico en la muestra e interpolarlo en una línea recta.

#### 5. CONCLUSIONES

Esta aplicación puede resultar práctica para laboratorios que no realizan mediciones de alta exactitud y utilizan instrumentos multifunciones para lectura directa de los valores de pH pero que requieren mantener y demostrar la trazabilidad de sus mediciones.

#### 6. REFERENCIAS

- [1] ASTM D1293 – 12 Standard Test Methods for pH of Water, USA: 2012, pp.6 – 8 (Test Method B – Routine or Continuous Measurement of pH).
- [2] Norma Mexicana NMX-CH-166-IMCN-2010 Trazabilidad y estimación de la incertidumbre

de la medición de pH – Medidores de pH calibrados en dos puntos empleando materiales de referencia certificados (MRC), México: 2010; cláusula 5.1.f, p.4

- [3] Ibídem, cláusula 6.2, p.5
- [4] JCGM (Working Group) JCGM 100: 2008 GUM 1995 With minor corrections. Evaluation of measurement data – Guide to the Expression of uncertainty in measurement. First Edition. France: 2008, BIPM, subcláusula 4.1.2 en p.9
- [5] Ibídem, subcláusula 4.3.9 en p.14 y figura 2.b en p.17
- [6] Ibídem, subcláusula 4.3.7 en p. 13 y figura 2.a en p.17
- [7] ELLISON & WILLIAMS (Editors) Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. Third Edition. UK: 2012, EURACHEM/CITAC Guide CG4, p.129
- [8] GUM 1995 With minor corrections; Op.cit.; anexo G.2.2, p.71
- [9] Norma Mexicana NMX-CH-5725-6-IMCN-2006 Exactitud (veracidad y precisión) de resultados y métodos de medición – Parte 6: Utilización en la práctica de los valores de exactitud, México: 2006; cláusula 8.4.9.2.2, p.53
- [10] GUM 1995 With minor corrections; Op.cit.; anexo G.4, ecuación G.2b, p.71

# ESTIMACIÓN DE INCERTIDUMBRE EXPANDIDA POR DISTRIBUCIONES DE PROBABILIDAD LAPLACE-GAUSS, RECTANGULARES Y FUNCIONES DE ONDA: CALIBRACIÓN DE PESÓMETROS CON BASTIDOR NUCLEAR

Juan C. Echaurren  
 Codelco Chile División Chuquicamata  
 Bilbao 796, Calama, Chile  
 56-09-68369636, [jecha001@codelco.cl](mailto:jecha001@codelco.cl)

**Resumen:** El planteamiento de modelos matemáticos a través de los cuales realizar cálculos predictivos de incertidumbre expandida, basados también en cálculos predictivos de componentes de incertidumbre tipo B, y distribuciones de probabilidad tratadas como funciones de onda, han sido aplicados en este trabajo para obtener la incertidumbre de medición asociada a la calibración de pesómetros con bastidor nuclear. Las componentes de varianza  $\mu^2(x_i)$  [1], son obtenidas a partir de densidades de probabilidad distribuidas en volúmenes de confinamiento que varían en el tiempo. El flujo másico medido corresponde a material granulado del tipo ripio sobre correas transportadoras.

## 1. INTRODUCCIÓN

En este trabajo se describen brevemente dos métodos para la estimación de la incertidumbre expandida de medición como resultado de la calibración de pesómetros con bastidor nuclear. Básicamente el sistema de pesaje dinámico con bastidor nuclear, se compone de un elemento emisor principal que generalmente corresponde a un isótopo radiactivo de cesio, Cs137. Este elemento emisor se encontraría situado en dirección ortogonal al flujo másico granular sometido a medición, este flujo recibe un haz cónico colimado de radiación gama, cuyo vértice coincide con la ubicación de la fuente radiactiva del elemento emisor, siendo el ángulo de apertura de este vértice cercano a los 90°. El segundo componente de este sistema de pesaje dinámico, es el detector de intensidad de radiación que logra atravesar el flujo másico y cinta transportadora. Este detector ubicado a una pulgada por debajo de la cinta transportadora, genera una señal de corriente inversamente proporcional a la cantidad de masa transportada. Esta corriente unida a la señal de velocidad de cinta es usada para reproducir el flujo másico a medir. La importancia de este trabajo radica en dos aspectos principales: 1. Mostrar los formalismos matemáticos disponibles para estimar la incertidumbre expandida de medición asociada al flujo másico granular sobre cintas transportadoras, considerando además las magnitudes de influencia involucradas; 2. La gran mayoría de los documentos presentes en la literatura abordan el caso de la medición de flujo

másico para líquidos, quedando un grado de vacío por ejemplo para los procesos de molienda presentes en la minería a gran escala, en donde se realiza bastante medición de flujo másico granular a través de sistemas de pesaje dinámico que involucra implícitamente el uso de pesómetros.

## 2. FORMALISMO MATEMÁTICO UTILIZADO

### 2.1. Caso I: Modelamiento matemático a través de funciones de onda.

En este caso el modelamiento se basa en un análisis preliminar de los estimadores  $x_i$  de los argumentos de nuestra función mensurando “y”, que son expresados como funciones de onda [2-3] sometidas a determinados grados de entropía, los cuales son estimados a partir de integraciones matemáticas sobre volúmenes de confinamiento diferenciales. Se definen las unidades y naturaleza de los estimadores  $x_i$ , luego se evalúan sus influencias las cuales crean una fuente de incertidumbre sobre el comportamiento de la variable medida ó mensurando “y”, que es el mejor estimador de la función total “Y”. Por tanto las varianzas  $\mu^2(x_i)$  de cada  $x_i$  son evaluadas individualmente para obtener la incertidumbre combinada  $\mu_c(y)$ , y posteriormente la incertidumbre expandida  $U_P$  para el mejor nivel de confianza  $P$ . Entonces la función mensurando [1] es definida como,

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

y su estimador [1] definido como,

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (2)$$

donde el estimador “y” posee unidades de flujo másico: toneladas métricas hora, (TMH). Luego la variabilidad en el tiempo de este estimador, estará determinada por un conjunto de factores influyentes  $x_i$  que individualmente contribuirán un elemento de incertidumbre, siendo su combinación equivalente a una incertidumbre estándar combinada  $\mu_c$ . El estimador en cuestión no será expuesto como una relación explícita de los  $x_i$ , sino como una relación funcional no explícita a fin de eliminar los elementos de covarianza y correlación, es decir,

$$y = f(x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, x_6, x_7, x_8, x_9, x_{10}, x_{11}, x_{12}) \quad (3)$$

donde los argumentos  $x_i$  son del tipo no correlacionados y con distribuciones de probabilidad tipo A y B a priori, siendo el Modelo de Medición asociado a los flujos másicos involucrados, el siguiente:

$$TMH_{emp} = (60/1000)x_2 x_3 = (0,06) x_2 x_3, \quad (4)$$

$$TMH_{ind-p} = x_{10} \quad (5)$$

donde,  $TMH_{emp}$  = “toneladas métricas hora empíricas, por muestreo de material”, y  $TMH_{ind-p}$  = “toneladas métricas hora en indicador digital de pesómetro”. El porcentaje diferencia,  $\%_{dif}$ , tomando a  $TMH_{emp}$  como valor de referencia, con inclusión de componentes de incertidumbre expresadas en porcentaje, es:

$$\begin{aligned} \%_{dif} = & [100 \times (x_{10} / 0,06 x_2 x_3) - 100] \pm k_p [100 \times (0,01f) \int_{t_1}^{t_2} \psi_{x_1} |^2 dt \cdot \\ & \cdot dV + 0,01f \int_{t_1}^{t_2} \psi_{x_2} |^2 dt dV + 0,01f \int_{t_1}^{t_2} \psi_{x_3} |^2 dt dV + 0,01f \int_{t_1}^{t_2} \psi_{x_{10}} |^2 dt \cdot \\ & \cdot dV + 0,01f \int_{t_1}^{t_2} \psi_{x_{11}} |^2 dt dV + 0,01f \int_{t_1}^{t_2} \psi_{x_{12}} |^2 dt dV + 100 \times (0,01f) \int_{t_1}^{t_2} \\ & \psi_{x_4} |^2 dt dV + 0,01f \int_{t_1}^{t_2} \psi_{x_5} |^2 dt dV + 0,01f \int_{t_1}^{t_2} \psi_{x_6} |^2 dt dV + 0,01f \int_{t_1}^{t_2} \\ & \psi_{x_7} |^2 dt dV + 0,01f \int_{t_1}^{t_2} \psi_{x_8} |^2 dt dV + 0,01f \int_{t_1}^{t_2} \psi_{x_9} |^2 dt dV] \quad (6) \end{aligned}$$

donde  $x_1, x_2, x_3, x_{10}, x_{11}$ , y  $x_{12}$ , son magnitudes de influencia asociadas a la medición empírica y a la indicación en el pesómetro, y  $x_4, x_5, x_6, x_7, x_8$ , y  $x_9$ , son magnitudes de influencia asociadas al entorno de medición,  $k_p$ , será estimado más adelante, y  $t_1$  y  $t_2$  son el periodo de integración equivalente a un día. La descripción de cada  $x_i$ , junto a sus unidades de medida se muestran a continuación:

1. Distribución de probabilidad Laplace-Gauss [1] para muestras empíricas de flujo másico (TMH),  $x_1$ , donde  $\mu(x_1)$  es la desviación típica de la distribución de valores asociados a estas muestras de flujo:

$$|\psi_{x_1}(t)|^2 dt = [1/\mu(x_1)(2\pi)^{0,5}] e^{-0,5(t,24)^2/(\mu(x_1))^2} \quad (7)$$

donde  $|\psi_{x_1}(t)|^2 dt$ , es la densidad de probabilidad de encontrar el mejor estimador de  $x_1$  alrededor de  $t$  [2-3], y en presencia del elemento de volumen  $dV = B(t)dt$ .

2. Distribución de probabilidad Laplace-Gauss [1] para muestras empíricas de velocidad de cinta transportadora (m/s),  $x_2$ , donde  $\mu(x_2)$  es la desviación típica de la distribución de valores asociados a estas muestras de velocidad de cinta:

$$|\psi_{x_2}(t)|^2 dt = [1/\mu(x_2)(2\pi)^{0,5}] e^{-0,5(t,24)^2/(\mu(x_2))^2} \quad (8)$$

donde  $|\psi_{x_2}(t)|^2 dt$ , es la densidad de probabilidad de encontrar el mejor estimador de  $x_2$  alrededor de  $t$  [2-3], y en presencia del elemento de volumen  $dV = B(t)dt$ .

3. Distribución de probabilidad Laplace-Gauss [1] para muestras empíricas de densidad lineal sobre cinta transportadora (kg/m),  $x_3$ , donde  $\mu(x_3)$  es la desviación típica de la distribución de valores asociados a la densidad lineal de estas muestras:

$$|\psi_{x_3}(t)|^2 dt = [1/\mu(x_3)(2\pi)^{0,5}] e^{-0,5(t,24)^2/(\mu(x_3))^2} \quad (9)$$

donde  $|\psi_{x_3}(t)|^2 dt$ , es la densidad de probabilidad de encontrar el mejor estimador de  $x_3$  alrededor de  $t$  [2-3], y en presencia del elemento de volumen  $dV = B(t)dt$ .

4. Distribución de probabilidad Laplace-Gauss [1] para variaciones de tamaño de grano medidas en pulgadas,  $x_4$ , donde  $\mu(x_4)$  es la desviación típica de la distribución de valores asociados al tamaño de grano de material transportado:

$$|\psi_{x_4}(t)|^2 dt = [1/\mu(x_4)(2\pi)^{0,5}] e^{-0,5(t,24)^2/(\mu(x_4))^2} \quad (10)$$

donde  $|\psi_{x_4}(t)|^2 dt$ , es la densidad de probabilidad de encontrar el mejor estimador de  $x_4$  alrededor de  $t$  [2-3], y en presencia del elemento de volumen  $dV = B(t)dt$ .

5. Distribución de probabilidad rectangular simétrica [1] para variaciones de ángulo de inclinación de correa transportadora,  $x_5$ , con límite inferior  $a$ . y

límite superior  $a_+$ , la densidad de probabilidad para  $x_5$  se define como:

$$\int \psi_{x_5}(t) \int^2 dt = 0,5; \text{ para, } a_+ \leq \psi_{x_5}(t) \leq a_+, \\ \int \psi_{x_5}(t) \int^2 dt = 0; \text{ para el resto de los casos} \quad (11)$$

donde  $\int \psi_{x_5}(t) \int^2 dt$ , es la densidad de probabilidad de encontrar el mejor estimador de  $x_5$  alrededor de  $t$  [2-3], y en presencia del elemento de volumen  $dV = B(t)dt$ .

6. Distribución de probabilidad Laplace-Gauss [1] para variaciones en la humedad interna de material transportado (%),  $x_6$ , donde  $\mu(x_6)$  es la desviación típica de la distribución de valores asociados a la humedad interna de material transportado:

$$\int \psi_{x_6}(t) \int^2 dt = [1/\mu(x_6)(2\pi)^{0,5}] e^{-0,5(t,24)^2/(\mu(x_6))^2} \quad (12)$$

donde  $\int \psi_{x_6}(t) \int^2 dt$ , es la densidad de probabilidad de encontrar el mejor estimador de  $x_6$  alrededor de  $t$  [2-3], y en presencia del elemento de volumen  $dV = B(t)dt$ .

7. Distribución de probabilidad Laplace-Gauss [1] para variaciones en temperatura ambiente (°C),  $x_7$ , en planta industrial, donde  $\mu(x_7)$  es la desviación típica de la distribución de valores asociados a esta temperatura ambiente:

$$\int \psi_{x_7}(t) \int^2 dt = [1/\mu(x_7)(2\pi)^{0,5}] e^{-0,5(t,24)^2/(\mu(x_7))^2} \quad (13)$$

donde  $\int \psi_{x_7}(t) \int^2 dt$ , es la densidad de probabilidad de encontrar el mejor estimador de  $x_7$  alrededor de  $t$  [2-3], y en presencia del elemento de volumen  $dV = B(t)dt$ .

8. Distribución de probabilidad Laplace-Gauss [1] para variaciones en humedad relativa ambiente (%),  $x_8$ , en planta industrial, donde  $\mu(x_8)$  es la desviación típica de la distribución de valores asociados a esta humedad relativa:

$$\int \psi_{x_8}(t) \int^2 dt = [1/\mu(x_8)(2\pi)^{0,5}] e^{-0,5(t,24)^2/(\mu(x_8))^2} \quad (14)$$

donde  $\int \psi_{x_8}(t) \int^2 dt$ , es la densidad de probabilidad de encontrar el mejor estimador de  $x_8$  alrededor de  $t$  [2-3], y en presencia del elemento de volumen  $dV = B(t)dt$ .

9. Distribución de probabilidad rectangular simétrica [1] para variaciones de polvo sobre detector nuclear de sistema de pesaje (kg),  $x_9$ , con límite inferior  $a_-$  y

límite superior  $a_+$ , la densidad de probabilidad para  $\psi_9(t)$  se define como:

$$\int \psi_{x_9}(t) \int^2 dt = 0,5; \text{ para, } a_- \leq \psi_{x_9}(t) \leq a_+, \\ \int \psi_{x_9}(t) \int^2 dt = 0; \text{ para el resto de los casos} \quad (15)$$

donde  $\int \psi_{x_9}(t) \int^2 dt$ , es la densidad de probabilidad de encontrar el mejor estimador de  $x_9$  alrededor de  $t$  [2-3], y en presencia del elemento de volumen  $dV = B(t)dt$ .

10. Distribución de probabilidad Laplace-Gauss [1] para indicación digital de flujo másico (TMH),  $x_{10}$ , donde  $\mu(x_{10})$  es la desviación típica de la distribución de valores asociados a esta indicación de flujo:

$$\int \psi_{x_{10}}(t) \int^2 dt = [1/\mu(x_{10})(2\pi)^{0,5}] e^{-0,5(t,24)^2/(\mu(x_{10}))^2} \quad (16)$$

donde  $\int \psi_{x_{10}}(t) \int^2 dt$ , es la densidad de probabilidad de encontrar el mejor estimador de  $x_{10}$  alrededor de  $t$  [2-3], y en presencia del elemento de volumen  $dV = B(t)dt$ .

11. Distribución de probabilidad Laplace-Gauss [1] para indicación digital de velocidad de cinta transportadora (m/s),  $x_{11}$ , donde  $\mu(x_{11})$  es la desviación típica de la distribución de valores asociados a esta indicación de velocidad de cinta:

$$\int \psi_{x_{11}}(t) \int^2 dt = [1/\mu(x_{11})(2\pi)^{0,5}] e^{-0,5(t,24)^2/(\mu(x_{11}))^2} \quad (17)$$

donde  $\int \psi_{x_{11}}(t) \int^2 dt$ , es la densidad de probabilidad de encontrar el mejor estimador de  $x_{11}$  alrededor de  $t$  [2-3], y en presencia del elemento de volumen  $dV = B(t)dt$ .

12. Distribución de probabilidad Laplace-Gauss [1] para indicación digital de densidad lineal de material transportado (kg/m),  $x_{12}$ , donde  $\mu(x_{12})$  es la desviación típica de la distribución de valores asociados a esta indicación de velocidad de cinta:

$$\int \psi_{x_{12}}(t) \int^2 dt = [1/\mu(x_{12})(2\pi)^{0,5}] e^{-0,5(t,24)^2/(\mu(x_{12}))^2} \quad (18)$$

donde  $\int \psi_{x_{12}}(t) \int^2 dt$ , es la densidad de probabilidad de encontrar el mejor estimador de  $x_{12}$  alrededor de  $t$  [2-3], y en presencia del elemento de volumen  $dV = B(t)dt$ .

Luego la incertidumbre estándar combinada equivalente  $\mu_c(y)$ , esta dada por la incorporación de las densidades de probabilidad [2-3] asociadas a las funciones de onda descritas, y extendidas al volumen de confinamiento, donde cada término de

la suma es expresado directamente en porcentaje como sigue:

$$\mu_c(y) = 100 \times [(1/100) \int_{t_1}^{t_2} |\psi_{x_1}(t)|^2 dt dV + \dots + (1/100) \times \int_{t_1}^{t_2} |\psi_{x_{12}}|^2 dt dV] \quad (19)$$

donde  $dV = B(t)dt$ , y  $t_1, t_2$  es el lapso de un día medido en horas. Las integrales son resueltas convirtiendo las densidades de probabilidad  $|\psi_{x_i}(t)|^2 dt$ , en sus respectivas funciones ya definidas, las cuales al estar expresadas en función del tiempo, pueden ser integradas a través de cálculo numérico cuando se anexa el termino  $dV$ . El resultado total puede ser escrito en una forma equivalente más simple:

$$\mu_c(y) = 100 \times [(1/100) \mu(\psi_{x_1}) + \dots + (1/100) \mu(\psi_{x_{12}})] \quad (20)$$

donde  $\int |\psi_{x_i}|^2 dt dV$  y  $\mu(\psi_{x_i})$  se suponen equivalentes, las integrales evaluadas para períodos diarios, y extendidas sobre cada componente de incertidumbre, y sobre volúmenes de confinamiento en coordenadas esféricas, dentro de los cuales operan las respectivas distribuciones de probabilidad para formar densidades de probabilidad. Las incertidumbres  $\mu(\psi_{x_i})$  son tratadas individualmente y luego expresadas en unidades de incertidumbre relativa. Luego los resultados individuales son incorporados a la ecuación (21) como porcentajes. El siguiente paso es el cálculo de la incertidumbre expandida  $U_P = k_P \mu_c(y)$ , a partir de la fórmula de Welch-Satterthwaite dada por:

$$v_{\text{eff}} = \frac{N}{\sum_{i=1}^N \{\mu_i(y)\}^4 / v_i} \quad (21)$$

en donde es fijado un nivel de confianza ó probabilidad de cobertura apropiado,  $P$ . Finalmente el resultado de  $U_P$  puede ser aplicado convenientemente a "y" para determinar el intervalo dentro del cual podemos encontrar al mensurando "Y" con un cierto nivel de confianza. La estructura en coordenadas esféricas para el diferencial de volumen de confinamiento,  $B(t)dt$ , se obtiene como sigue, sean las coordenadas:

$$x = r(\text{sen}\theta)(\text{cos}\varphi); y = r(\text{sen}\theta)(\text{sen}\varphi); z = r(\text{cos}\theta) \quad (22)$$

$$\Rightarrow r = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}, \text{ y } V = r^3 \text{sen}\theta \text{cos}\theta \text{sen}\varphi \text{cos}\varphi, \quad (23)$$

se definen nuevas coordenadas en función del tiempo:

$$x(t) = (e^{-1/1000t} + x - 1); y(t) = (e^{-1/1000t} + y - 1); z(t) = (e^{-1/1000t} + z - 1),$$

$$\Rightarrow dV/dt = B(t) = \text{sen}^2 \theta \text{cos}\theta \text{sen}\varphi \text{cos}\varphi d[x^2(t) + y^2(t) + z^2(t)]^{3/2} / dt,$$

haciendo  $A = \text{sen}^2 \theta \text{cos}\theta \text{sen}\varphi \text{cos}\varphi$ , se obtiene:

$$B(t) = (3A/2) [(e^{-1/1000t} + x - 1)^2 + (e^{-1/1000t} + y - 1)^2 + (e^{-1/1000t} + z - 1)^2]^{1/2} d[(e^{-1/1000t} + x - 1)^2 + (e^{-1/1000t} + y - 1)^2 + (e^{-1/1000t} + z - 1)^2] / dt,$$

$$B(t) = (3A/2) [(e^{-1/1000t} + x - 1)^2 + (e^{-1/1000t} + y - 1)^2 + (e^{-1/1000t} + z - 1)^2]^{1/2} [2(e^{-1/1000t} + x - 1)(e^{-1/1000t} / 1000t^2) + 2(e^{-1/1000t} + y - 1)(e^{-1/1000t} / 1000t^2) + 2(e^{-1/1000t} + z - 1)(e^{-1/1000t} / 1000t^2)],$$

$$B(t) = (3A/2) [(e^{-1/1000t} + x - 1)^2 + (e^{-1/1000t} + y - 1)^2 + (e^{-1/1000t} + z - 1)^2]^{1/2} 2(e^{-1/1000t} / 1000t^2) (3e^{-1/1000t} + x + y + z - 3),$$

reemplazando  $A$ , se obtiene:

$$B(t)dt = (3/1000) \text{sen}^2 \theta \text{cos}\theta \text{sen}\varphi \text{cos}\varphi [(e^{-1/1000t} + x - 1)^2 + (e^{-1/1000t} + y - 1)^2 + (e^{-1/1000t} + z - 1)^2]^{1/2} (e^{-1/1000t} / t^2) (3e^{-1/1000t} + x + y + z - 3) dt = dV \quad (24)$$

en donde las coordenadas  $(r, \theta, \varphi)$  representan el radio, el ángulo polar y el ángulo azimutal respectivamente, y están definidas como:

$$r = (x^2 + y^2 + z^2)^{0.5}, \quad 0 \leq r < \infty \quad (25)$$

$$\theta = \text{arc cos}(z/r), \quad 0 \leq \theta \leq \pi \quad (26)$$

$$\varphi = \text{arc tg}(y/x), \quad 0 \leq \varphi < 2\pi \quad (27)$$

El diferencial de volumen de confinamiento,  $B(t)dt$ , representa el sistema cerrado dentro del cual los pesómetros operan en régimen dinámico, y su dependencia del tiempo permite absorber numéricamente sus alteraciones físicas en terreno.

## 2.2. Caso II: Modelamiento matemático a través de argumentos correlacionados y ley de propagación de incertidumbres.

Utilizando el mismo estimador "y", de nuestra función mensurando,

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (28)$$

los argumentos  $x_i$  se suponen con un cierto grado de correlación (hipotéticamente), y la incertidumbre estándar combinada  $\mu_c(y)$  es obtenida a partir de la Ley de Propagación de Incertidumbres [1],

$$\mu^2 y = \sum_{i=1}^N [\partial f / \partial x_i]^2 \mu_i^2 + 2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N (\partial f / \partial w_j) (\partial f / \partial w_i) \mu_i \mu_j r_{ij} \quad (29)$$

dado que  $x_i$  puede estar expresado en función de  $t_i$  ó  $z_i$ , y siendo además los  $x_i$  evaluados a partir de sus distribuciones  $\psi_{x_i}$  obtenemos,

$$\mu^2 y = \sum_{i=1}^N [\partial \psi_{x_i} / \partial t_i]^2 \mu^2(x_i) + 2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N (\partial \psi_{x_i} / \partial t_i) (\partial \psi_{x_j} / \partial t_j) \cdot \mu(x_i) \mu(x_j) r_{ij} \quad (30)$$

ó,

$$\mu^2 y = \sum_{i=1}^N [\partial \psi_{x_i} / \partial z_i]^2 \mu^2(x_i) + 2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N (\partial \psi_{x_i} / \partial z_i) (\partial \psi_{x_j} / \partial z_j) \cdot \mu(x_i) \mu(x_j) r_{ij} \quad (31)$$

luego la incertidumbre estándar combinada  $\mu_c(y)$  [1] puede obtenerse de,

$$\mu_c^2(y) = \sum_{i=1}^N [\partial \psi_{x_i} / \partial t_i]^2 \mu^2(x_i) (\psi_{x_i}) + 2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N (\partial \psi_{x_i} / \partial t_i) (\partial \psi_{x_j} / \partial t_j) \mu(x_i) (\psi_{x_i}) \mu(x_j) (\psi_{x_j}) r_{ij} \quad (32)$$

ó,

$$\mu_c^2(y) = \sum_{i=1}^N [\partial \psi_{x_i} / \partial z_i]^2 \mu^2(x_i) (\psi_{x_i}) + 2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N (\partial \psi_{x_i} / \partial z_i) (\partial \psi_{x_j} / \partial z_j) \mu(x_i) (\psi_{x_i}) \mu(x_j) (\psi_{x_j}) r_{ij} \quad (33)$$

donde las distribuciones de probabilidad son idénticas a las ya descritas en caso I, siendo  $r_{ij}$  el coeficiente de correlación. Los coeficientes de sensibilidad  $\partial \psi_{x_i} / \partial t_i$  y  $\partial \psi_{x_j} / \partial t_j$  son determinados individualmente. Los resultados obtenidos para  $\mu_c^2(y)$ , son utilizados entonces para el cálculo de incertidumbre expandida  $U_p$ , de manera idéntica al Caso I a través de la fórmula de Welch-Satterthwaite [1] para los grados efectivos de libertad,  $\nu_{eff}$ .

### 3. EJEMPLO NUMÉRICO Y RESULTADOS

Aplicando condiciones de terreno al modelo descrito en Caso I, y utilizando la fórmula de Welch-Satterthwaite para la estimación de los grados efectivos de libertad,  $\nu_{eff}$  [1], se expone un breve ejemplo numérico para el argumento  $x_i =$  "muestras empíricas de flujo másico, en toneladas métricas hora (TMH)":

3.1 Muestras de flujo másico: Se obtienen 4 muestras utilizando la ecuación (4), como sigue:

$$(x_i)_i = 108,78 \text{ TMH} ; (x_i)_{ii} = 109,16 \text{ TMH} ; (x_i)_{iii} = 109,02 \text{ TMH} ; (x_i)_{iv} = 108,84 \text{ TMH}.$$

3.2 Desviación típica experimental  $\mu(x_i) = 0,17 \text{ TMH}$ .

3.3 Distribución de probabilidad Laplace-Gauss asociada: De acuerdo a la ecuación (7) se obtiene:

$$|\psi_{x_i}(t)|^2 dt = [1/0,17(2\pi)^{0,5}] e^{[-0,5(t-24)/(0,17)^2]}.$$

3.4 Diferencial de volumen de confinamiento: Los parámetros del entorno físico obtenidos en terreno y de acuerdo a las ecuaciones (22) a la (27), son:

$$x = 2 \text{ m} ; y = 6 \text{ m} ; z = 3 \text{ m} ; r = 7 \text{ m} ; \theta = 64,62^\circ ; \varphi = 71,56^\circ.$$

$$B(t) dt = 3,31 \times 10^{-4} [(e^{-1/1000t} + 1)^2 + (e^{-1/1000t} + 5)^2 + (e^{-1/1000t} + 2)^2]^{1/2} (e^{-1/1000t}/t^2) (3e^{-1/1000t} + 8) dt = dV.$$

3.5 Componente de incertidumbre para  $x_i$  en unidades de incertidumbre relativa, a través de la extensión al espacio ó volumen de confinamiento, de la densidad de probabilidad  $|\psi_{x_i}(t)|^2 dt$  asociada, para un periodo de integración de 24 horas:

$$100 \times [0,01 \mu(\psi_{x_i})] = 100 \times \int_{t=0}^{t=24} [|\psi_{x_i}(t)|^2 dt] B(t) dt, \\ = 2,24 \times 10^{-5} \%$$

3.6 Obtención de los grados efectivos de libertad, ( $\nu_{eff}$ ): Repitiendo los puntos 3.1 a 3.5 para los  $x_i$  restantes, y aplicando éstos a la ecuación (21) se obtiene, ( $\nu_{eff}$ ) = 8,07. Al buscar en la tabla G.2 del GUM, el valor de  $t_p(\nu_{eff})$  para una fracción  $P$  de 95,45 %, se encuentra que  $t_{95,45}(8,07) = 2,366 \sim 2,37$ , el cual es el parámetro  $k_p$  mencionado en la ecuación (6).

Luego, los resultados finales encontrados se muestran a continuación:

a. Siendo,  $U_p = k_p \mu_c(y) = t_p(\nu_{eff}) \mu_c(y)$  [1], se encuentra que el valor de  $t_p$  es:

$$t_p(\nu_{eff}) = t_{95,45}(8,07) = 2,37 \quad (29)$$

b. La incertidumbre expandida por día para un nivel de confianza aproximado de 95,45 %, es estimada en:

$$U_{95,45} = \pm 0,19 \% \quad (30)$$

c. La incertidumbre expandida cada 15 días, es decir, para calibraciones quincenales, para el mismo nivel de confianza aproximado de 95,45 %, es estimada en:

$$U_{95,45} = \pm 2,85 \% \quad (34)$$

d. La incertidumbre expandida cada 30 días, es decir, para calibraciones mensuales, para el mismo nivel de confianza aproximado de 95,45 %, es estimada en:

$$U_{95,45} = \pm 5,70 \% \quad (35)$$

e. La media aritmética de la incertidumbre expandida dentro del mes, para el mismo nivel de confianza aproximado de 95,45 %, es estimada en:

$$\bar{U}_{95,45} = \pm 2,91 \% \quad (36)$$

Siendo este resultado bastante representativo de los valores encontrados para pesómetros nucleares, que miden flujo másico granulado en plantas de molienda de minería a gran escala. Aquí la media aritmética es tratada como un observable clásico [2-3], que resulta de la interacción mutua de las incertidumbres estimadas en b, c y d. Aunque el modelo utilizado para el Caso II, no ofrece variaciones significativas para las incertidumbres expandidas estimadas en el Caso I, la complejidad se eleva notablemente debido a la estimación adicional de los coeficientes de correlación  $r_{ij}$  y los coeficientes de sensibilidad  $\partial\psi_{xi}/\partial t_i$  y  $\partial\psi_{xj}/\partial t_j$ , donde los  $\psi_{xi}$  y  $\psi_{xj}$  representan distribuciones de probabilidad ligadas por coeficientes de correlación  $r_{ij}$  entre ellas, es decir, entre  $\psi_{x1}$  y  $\psi_{x2}$ , entre  $\psi_{x1}$  y  $\psi_{x3}, \dots$ , y entre  $\psi_{x1}$  y  $\psi_{x12}$ , siendo estas distribuciones definidas por las funciones ya descritas en el Caso I.

#### 4. DISCUSIÓN

El modelo de el Caso I incorpora el concepto de volumen de confinamiento que varía en el tiempo, y es expresado en coordenadas esféricas. Este volumen representa el sistema cerrado de una planta industrial, dentro de la cual un instrumento realiza la función de medir una variable física, la cual en nuestro caso corresponde al flujo másico de masa granulada, donde el método de detección de masa en movimiento consiste de un sistema nuclear, constituido por un elemento emisor y un elemento receptor, que cumplen la tarea de interpretar la presencia de una porción de masa de acuerdo a la cantidad de radiación absorbida por esta. La validez de esta detección de masa en el tiempo se ve afectada por un conjunto de magnitudes de influencia, que en nuestro caso se resumieron a "I2", y al igual que el volumen de confinamiento son también dependientes del tiempo. Se estiman las densidades de probabilidad en el tiempo dentro de este volumen para cada magnitud de influencia, y se estima la incertidumbre expandida por día, extendiéndose la estimación a 15 y 30 días. Dado que estas magnitudes varían de manera aleatoria diariamente, la incertidumbre expandida estimada no puede mantenerse constante dentro de este periodo, y aumenta con el

tiempo, fenómeno que es comprobado en terreno y cuyo valor promedio concuerda con el obtenido mediante este modelo. La ventaja de este modelo radica en la consideración de los volúmenes de confinamiento del entorno en donde se realizan las mediciones, cuyas variaciones en el tiempo pueden ser imperceptibles, o visibles físicamente cuando se realizan cambios imprevistos en el entorno. El Caso II aunque es igualmente un modelo válido, ofrece la desventaja de no incluir las variaciones en los volúmenes de entorno, que indirectamente influyen en las magnitudes de influencia, que afectan al proceso de medición y a sus incertidumbres. Esta dificultad es adicional a los coeficientes de correlación y sensibilidad ya mencionados, que aumentan la complejidad del modelo cuando el número de magnitudes de influencia se eleva.

#### 5. CONCLUSIONES

En función de los resultados obtenidos con el modelo descrito en Caso I, se observa la utilidad de incluir un elemento de volumen en función de la variable tiempo, además de considerar a los argumentos como funciones de onda que describen una distribución de probabilidad específica también dependiente del tiempo. Las densidades de probabilidad asociadas han sido debidamente adecuadas al formalismo cuántico [2-3] y estadístico [1], con el propósito de lograr cierto grado de control, sobre la aleatoriedad y entropía que gobiernan a un número específico de magnitudes de influencia dentro de un volumen variable. El propósito se logra al concordar las estimaciones con los observables manejados al interior de una planta industrial. En lo referente a la estimación de la incertidumbre expandida asociada a la medición de flujo másico granular, el formalismo utilizado al modelar el Caso I se constituye en una herramienta alternativa y efectiva, que puede ser utilizada en la calibración empírica de pesómetros nucleares obteniéndose resultados representativos.

#### REFERENCIAS

- [1] Guía para la expresión de incertidumbres de medición, Instituto Nacional de Tecnología Industrial, INTI, 1999.
- [2] F. Ynduraín, Mecánica Cuántica, Alianza Editorial S.A., pag. 23-36, 1988.
- [3] J. Arthur, "Harmonic analysis and group representations", Notices of the American Mathematical Society, vol. 47, N° 1, pag. 26-34, Enero 2000.

# TIEMPOS DE ESTABILIZACIÓN EN PESAS, DESPUÉS DE UNA PESADA HIDROSTÁTICA

Ing. Gabriela Martínez Lugo

INSCO de México, S. A. de C. V.

Escape 3 A Local 2 Fraccionamiento Industrial Alce Blanco 53370 Naucalpan, Edo. De México

55 53 59 00 88 masa@inscomex.com

**Resumen:** El presente trabajo aborda la importancia de respetar los tiempos de estabilización para las pesas clase E2, después de tener contacto con el agua, ya sea por una limpieza o después de la determinación de volumen por pesada hidrostática.

## 1. INTRODUCCIÓN

Los tiempos de ambientación después de una limpieza de pesas son establecidos en la recomendación Internacional OIML R 111 [1], sin embargo nada se menciona para la ambientación de las pesas después de ser sumergidas en el agua para la determinación del volumen por pesada hidrostática, si se revisa el anexo B de la recomendación encontramos en el punto B.4.2 los tiempos que se dan para la estabilización de las pesas por clase de exactitud y por solvente utilizado para la limpieza; la determinación de volumen por pesada hidrostática implica que las pesas son sumergidas dentro del agua o algún otro fluido volumétrico que no contamine las pesas, si bien este proceso no se considera una limpieza, las pesas se encuentran en contacto con el fluido durante un periodo de tiempo aun más prolongado que en un proceso de limpieza, por ende después de una determinación de volumen por pesada hidrostática también se deben respetar los tiempos de estabilización indicados en la tabla B.1 [1].

La altitud y los cambios en la densidad del aire pueden afectar el error en la medición cuando se usa la masa convencional de la pesa, por ello se usa la corrección por empuje indicada en el punto 10.2.1 de la recomendación internacional R111-1, la cual requiere se conozca la densidad de la pesa [1]. El punto B.7 de la recomendación internacional R111-1 presenta diferentes métodos para la determinación de la densidad.

El presente trabajo se realizó para pesas con la forma correspondiente con la recomendación R111-1 con diferentes valores nominales, clase E<sub>2</sub>; determinando la masa convencional de cada una de las pesas, previa a su determinación de volumen por pesada hidrostática, posteriormente se realizó una determinación de masa convencional a diferentes tiempos de estabilización, con la finalidad de observar el cambio del valor de masa de cada pesa con respecto al tiempo.

## 2. TIEMPOS DE ESTABILIZACIÓN DESPUÉS DE UNA LIMPIEZA DE ACUERDO A LA RECOMENDACIÓN OIML R111-1.

Cuando las pesas son sometidas a un proceso de limpieza este debe ser antes de realizar mediciones, ya que el proceso de limpieza puede cambiar la masa de la pesa. Este proceso no debe retirar cantidades significativas del material de la pesa. Antes de la calibración solo se debe eliminar polvo y partículas extrañas. Se debe tener cuidado de no cambiar las propiedades superficiales de la pesa. Si una pesa contiene cantidades significativas de mugre que no se pueden eliminar con una brocha de pelo suave, la pesa puede limpiarse con alcohol, agua destilada u otros solventes cuando este proceso es llevado a cabo, la recomendación internacional anexo B, indica los tiempos de estabilización para las pesas, tabla B.1.

Tiempos de estabilización después de una limpieza

Clase de la pesa	E <sub>1</sub>	E <sub>2</sub>	F <sub>1</sub>	F <sub>2</sub> a M <sub>3</sub>
Después de limpiar con alcohol	7 - 10 días	3 - 6 días	1 - 2 días	1 hora
Después de limpiar con agua destilada	4 - 6 días	2 - 3 días	1 día	1 hora

Tabla 1

Es importante no confundir los tiempos de estabilización después de una limpieza con los tiempos de estabilización térmica, indicados en el punto B.4.3 de la recomendación [1], ya que este punto hace referencia que antes de cualquier calibración, las pesas deben ser aclimatadas a las condiciones ambientales del laboratorio, en particular las pesas clase E<sub>1</sub>, E<sub>2</sub> y F<sub>1</sub>; las cuales deben estar lo más cerca posible de la balanza donde se realiza su calibración. Esta tabla contiene los tiempos mínimos obligatorios requeridos para la estabilización de la temperatura (dependiendo del tamaño de la pesa, clase, la diferencia entre la temperatura inicial de la pesa y la temperatura ambiente en el laboratorio).

### 3. DETERMINACIÓN DE VOLUMEN POR PESADA HIDROSTÁTICA.

El método empleado para la estimación del volumen es el de pesada hidrostática, correspondiente al método A1 (pesando con dos pesas de referencia diferentes en el aire) del punto B.7.4 de la recomendación internacional R111-1; el cual se realiza comparando la pesa muestra con la pesa de referencia en el aire y posteriormente se compara la pesa muestra en el líquido con una segunda pesa de referencia en el aire, se tomando en cuenta las condiciones ambientales para determinar la densidad del aire obtenida con la ecuación del CIPM [2]. El líquido utilizado es el agua y su densidad se determina con la ecuación de Tanaka [3].

El volumen de la pesa desconocida se determino mediante la ecuación (1).

$$V_x = \frac{(m_a - \rho_a V_{p1}) - (m_l - \rho_a V_{p2}) + \Delta m_1 - \Delta m_2}{\rho_l - \rho_a} \quad (1)$$

donde:

V<sub>x</sub> es la densidad de la pesa muestra cm<sup>3</sup>

ρ<sub>l</sub> es la densidad del liquido en g/cm<sup>3</sup>

ρ<sub>a</sub> densidad del aire en g/cm<sup>3</sup>

m<sub>a</sub> masa de la pesa de referencia en el aire en g

m<sub>l</sub> masa de la pesa de referencia en el agua en g

V<sub>p1</sub> volumen de la pesa de referencia en el aire cm<sup>3</sup>

V<sub>p2</sub> volumen de la pesa de referencia en el agua en cm<sup>3</sup>

Δm<sub>1</sub> diferencia de la indicación entre la pesa muestra y el pesa de referencia en el aire en g

Δm<sub>2</sub> diferencia de la indicación entre la pesa muestra en el agua y el pesa de referencia en el aire en g

La densidad de la pesa se obtiene con la ecuación (2)

$$\rho_x = \frac{m}{V_x} \quad (2)$$

donde :

ρ<sub>x</sub> densidad de la pesa muestra en g/cm<sup>3</sup>

m masa de la pesa muestra en g

V<sub>x</sub> volumen de la pesa muestra en cm<sup>3</sup>

### 4. MEDICIÓN DE LA MASA CONVENCIONAL DE LAS PESAS.

El método utilizado para la determinación de la masa convencional de las pesas es por lo general el método ABBA, el método consiste en colocar una pesa patrón (A) sobre el plato de la balanza de igual valor nominal que la pesa desconocida (B) con la finalidad de obtener una diferencia de lecturas entre ambas pesas. Las balanzas presentan una deriva a corto plazo cuyo efecto se disminuye con la secuencia de calibración ABBA, además de permitir colocar una pesa de sensibilidad que permite determinar como su nombre lo indica la sensibilidad de la balanza en la parte óptica de la balanza que se esta trabajando en el momento de la calibración[4].

Modelo matemático para la determinación del valor de masa convencional de una pesa (3).

$$m_x^c = m_p^c - (\rho_a - 1,2)(V_p - V_x) + \Delta LSb \quad (3)$$

$m_x^c$  es la masa convencional de la pesa desconocida en mg

$m_p^c$  es la masa convencional de la pesa patrón en mg

$\rho_a$  es la densidad de aire en el laboratorio en  $\text{mg}/\text{cm}^3$

1,2 es la densidad del aire convencional en  $\text{mg}/\text{cm}^3$

$V_p$  es el volumen de la pesa patrón en  $\text{cm}^3$

$V_x$  es el volumen de la pesa desconocida en  $\text{cm}^3$

$\Delta L$  es el promedio de las lecturas de la balanza en divisiones div

Sb es la sensibilidad inversa de la balanza en  $\text{mg}/\text{div}$

En referencia a la incertidumbre declarada para cada una de las pesas, se reporta un tercio del EMP sin embargo se obtuvo una incertidumbre menor en cada calibración realizada.

### 5. DESARROLLO

Las pesas que se utilizaron en este ejercicio fueron de valores nominales de 2 g, 20 g, 100 g y 2 kg, clase E2.

Inicialmente las pesas fueron sometidas a un proceso de limpieza con agua bidestilada eliminando todas las impurezas visibles; después de la limpieza las pesas fueron ambientadas dentro del laboratorio en condiciones ambientales controladas, durante 5 días. Después de este tiempo se realizó una determinación de masa convencional, los resultados obtenidos se muestran en la tabla 2, la densidad del aire promedio durante la determinación de masa fue de  $0,9153 \text{ kg}/\text{m}^3$  con una incertidumbre de  $\pm 0,0018 \text{ kg}/\text{m}^3$  con  $k=2$ .

Resultados de las pesas previo a la determinación de volumen

Valor Nominal	Error (mg)	Incertidumbre (mg)
2 g	-0,006	0,013
20 g	-0,006	0,027
100 g	0,102	0,053
2 kg	-2,1	1,0

Tabla 2

pesas, se ambientaron durante dos días para iniciar la determinación de volumen. Como ya se menciono anteriormente, el método utilizado fue el de pesada hidrostática por debajo de la balanza; se realizaron tres mediciones de las pesas muestras en el aire comparándolas con un patrón del mismo valor nominal que la pesa muestra, las pesas fueron sumergidas dentro del recipiente con agua bidestilada durante 48 horas, en este tiempo se realizó las mediciones en el agua, los resultados de volumen se indican en la tabla 3.

Volumen de las pesas a 20 °C

Valor Nominal	Volumen a 20 °C ( $\text{cm}^3$ )	Incertidumbre ( $\text{cm}^3$ )
2 g	0,249 59	0,000 15
20 g	2,495 9	0,001 5
100 g	12,559 2	0,007 5
2 kg	253,96	0,15

Tabla 3

Una vez obtenidas las mediciones, las pesas se retiraron del agua, se secaron con un papel libre de pelusa y se dejaron ambientar durante periodos establecidos de tiempo.

Transcurridos los tiempos de ambientación se determinó la masa convencional para cada una de las pesas por el método ABBA, los resultados obtenidos son reportados en la tabla 4 con una incertidumbre de 1/3 de EMP.

Resultados para las pesas después de la determinación de volumen

Valor Nominal	Error en mg, con un tiempo de ambientación después de ser retiradas del agua de:						Incertidumbre (mg)
	1 Hora	1 Día	2 Días	3 Días	4 Días	7 Días	
2 g	-0,004	-0,001	-0,005	-0,007	-0,007	-0,006	0,013
20 g	-0,011	-0,012	-0,012	-0,012	-0,015	-0,018	0,027
100 g	-0,013	-0,010	0,003	0,002	0,047	0,026	0,053
2 kg	-2,2	-2,5	-2,3	-2,2	-2,2	-2,2	1,0

Tabla 4

En los valores de masa convencional que se obtuvieron en la calibración de la pesa de 2 g, se observa que comienzan a estabilizarse a partir del tercer día, punto 4. Ver Fig. 1.

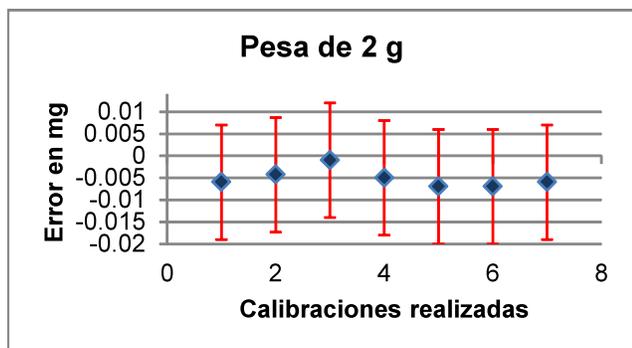


Fig. 1

En la Fig. 2 se observa la gráfica para la pesa de 20 g, donde la diferencia máxima encontrada en este tiempo fue de 0,007 mg, entre la primera hora después de sacar la pesa del agua y el séptimo día de estabilización.

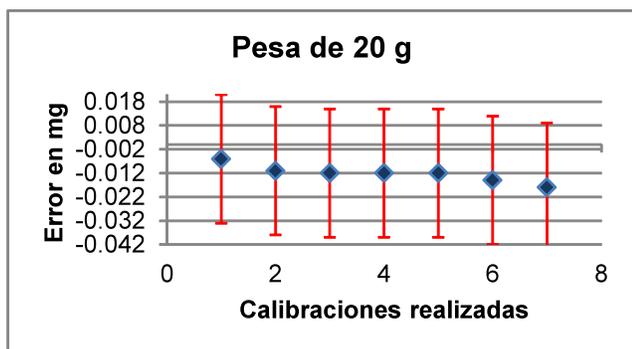


Fig. 2

En la Fig. 3, se graficaron los resultados obtenidos para la pesa de 100 g, sin embargo entre la primera determinación de masa convencional y las posteriores existe una diferencia que no es cubierta por la incertidumbre declarada en la primera calibración. El comportamiento de esta pesa tiende a variar con respecto al tiempo, sin motivo alguno.

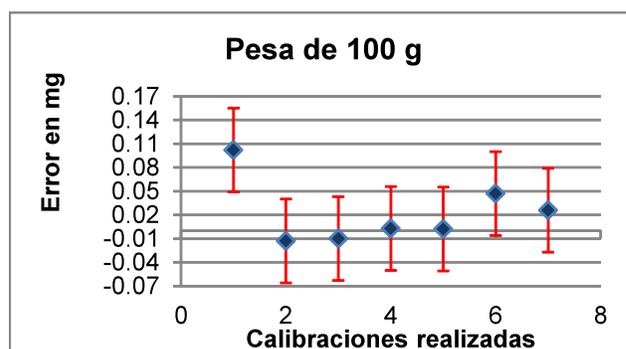


Fig. 3

Con referencia a la Fig. 4 se observa que los resultados para la pesa de 2 kg, a partir del tercer día de ser calibrada comienzan a estabilizarse.

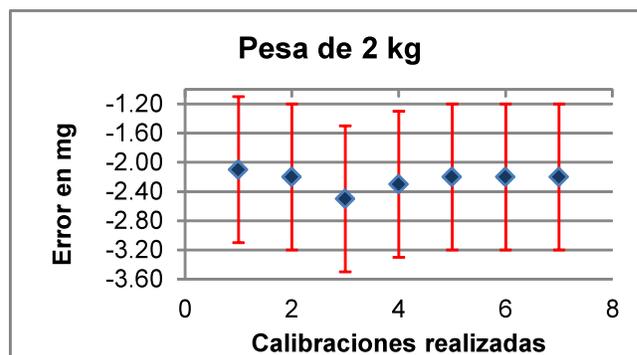


Fig. 4

## 6. CONCLUSIONES

Ya que no se pudo establecer un comportamiento de la masa convencional con respecto a diferentes tiempos de estabilización, después de que las pesas tienen contacto con el agua, los tiempos marcados en la tabla B.1 de la recomendación internacional deben ser respetados, si bien los resultados aquí presentados no exceden la incertidumbre reportada entre cada calibración, excepto para la pesa de 100 g entre la primera calibración y la segunda lo cual se puede deber a una limpieza inadecuada, no se logró justificar tiempos menores, ya que para tres pesas la masa convencional comienza a estabilizarse a partir del tercer día, tiempo mínimo indicado en la tabla B.1 de la recomendación R111-1.

## REFERENCIAS

- [1] OIML R-111-1 Weights of classes E1, E2, F1, F2, M1, M1-2, M2, M2-3, and M3- Part 1: Metrological and technical requirements. Edition 2004.
- [2] A. Picard, R S Davis, M Gläser and K. Fujii, "Revised formula for the density of moist air (CIPM-2007)", *Metrología* 45 (2008), 149-155
- [3] 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, *Metrología*, Vol. 38, 2001, 301-309
- [4] L. O. Becerra, J. Nava, Incertidumbre en la calibración de pesas por el método ABBA, CENAM, 2004.

# DESARROLLO Y CERTIFICACIÓN DE UN PLASMIDO CALIBRANTE PARA LA MEDICIÓN DE UN EVENTO DE MODIFICACIÓN GENÉTICA EN MAÍZ

Melina Pérez Urquiza<sup>1</sup>, Beatriz Xoconostle Cázares<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Centro Nacional de Metrología  
Km 4.5 Carretera a los Cues, Mpio del Marques Querétaro  
Tel. 442 2110500 x 3920, [meperez@cenam.mx](mailto:meperez@cenam.mx)

<sup>2</sup> CINVESTAV IPN  
Av. IPN 2508 Zacatenco  
México D.F.  
55-5747-3800 x4315  
[bxoconos@cinvestav.mx](mailto:bxoconos@cinvestav.mx)

**Resumen:** En el presente artículo se describe la clonación, preparación y certificación del DMR 485 Ila calibrante plasmídico conteniendo secuencias del evento MON 88017 y del gen de referencia hmg. El candidato a MRC se produjo en septiembre de 2011 por el Centro Nacional de Metrología y fue caracterizado de octubre a diciembre de 2011. La preparación del candidato a MR se realizó por gravimetría al nivel deseado utilizando el material (plásmido recombinante que codifica secuencias del evento MON 88017) como se recibió del CINVESTAV-IPN (líquido congelado a una alta concentración), el mismo fue diluido hasta obtener la concentración deseada. El MRC tiene como propósito de uso la validación de métodos para la detección del evento específico en maíz modificado genéticamente. La concentración del MON 88017 en el MRC fue verificada usando los métodos de detección y cuantificación de ADN por reacción de polimerización en cadena (PCR) tiempo real y PCR digital.

## 1. INTRODUCCIÓN

La detección y cuantificación de organismos genéticamente modificados ha cobrado gran importancia a nivel internacional. Para ello, el Centro Nacional de Metrología (CENAM) desarrolló y certificó, en colaboración con el Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional (CINVESTAV-IPN), un calibrante plasmídico para la medición de secuencias de un evento específico de transformación genética. El propósito del uso de dicho calibrante plasmídico es disminuir el error de detección en comparación a la detección convencional, en la cual el gen blanco se encuentra en una matriz compleja con elevada actividad de nucleasas, como la harina de maíz. A nivel internacional, diversos marcadores moleculares que codifican genes de interés biotecnológico se han insertado de manera estable

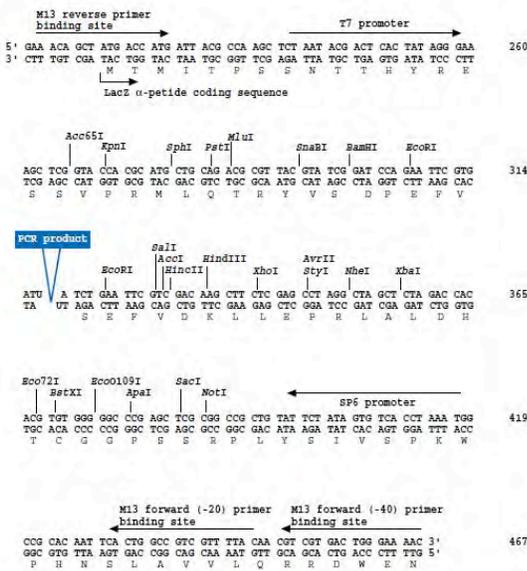
en los genomas de cultivos agrícolas, generando así organismos genéticamente modificados (OGMs). La regulación internacional mandata la detección de estos organismos vivos modificados (OVMs) para que se propaguen en áreas agrícolas permitidas; de ahí el interés de realizar detecciones precisas que verifiquen o descarten la presencia de estos OGMs y OVMs, La ventaja de poder propagar en un vector bacteriano a las secuencias de interés reside en la estabilidad de éstas al ser propagadas en una molécula de ADN extracromosómico circular como lo es un plásmido recombinante bacteriano, del cual es posible producir clones por el crecimiento de la bacteria recombinante.

Un plásmido es un elemento episómico de replicación autónoma que por tener su propio origen de replicación, es capaz de propagarse independiente del cromosoma bacteriano y tener menor degradación por su estructura circular. Este elemento sirve de vector molecular, para lo cual se

clonó un fragmento de ADN del evento MON8817, que tendrá mayor estabilidad y podrá ser empleado como calibrante.

## 2. CLONACIÓN DE UN FRAGMENTO DEL EVENTO MON8817

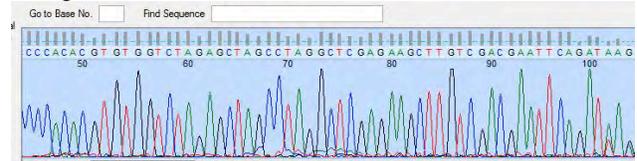
Mediante el empleo de la técnica de PCR, se realizó la amplificación del fragmento de interés por punto final, utilizando los iniciadores directo y reverso recomendados por el promovente. Se empleó la enzima Takara (Takara Inc., Japón) para amplificar el fragmento de acuerdo a las recomendaciones del fabricante. Esta enzima edita en el extremo hidroxilo 3' del ADN la base adenina (A), misma que es empleada en la posterior clonación al vector. El plásmido que se seleccionó como vector fue el pDRIVE (Qiagen, Hilden, Alemania), el cual fue preparado para contener en su extremo hidroxilo 3' a la base nitrogenada timina (T). A continuación se muestra el sitio de clonación múltiple del plásmido pDRIVE.



**Fig. 1.** Sitio donde se clona el producto de PCR (indicado con azul) que contiene al fragmento del evento MON8817. ([http://www.qiagen.com/literature/pDrive/pcr\\_cloning2\\_1.pdf](http://www.qiagen.com/literature/pDrive/pcr_cloning2_1.pdf)).

El fragmento sintetizado está flanqueado con los sitios de restricción EcoRI, por lo que se empleó esta enzima para verificar la presencia de un inserto de 107 pares de bases (pb) en el vector recombinante. El inserto del plásmido fue analizado posteriormente por secuenciación enzimática en el servicio de la Facultad

de Estudios Superiores (FES) Iztacala, obteniendo un electroferograma de alta calidad, como se observa en la figura 2.



**Fig. 2.** Electroferograma de la secuencia de ADN obtenida del evento pMON8817.

La secuencia presente entre los sitios EcoRI fue extraída y comparada con tres secuencias independientes utilizando el programa para alineación múltiple de secuencias CLUSTALW, para comprobar que el fragmento no contiene errores provocados por la amplificación in vitro.

Las secuencias obtenidas se observan en la siguiente figura 3, note que la secuencia es 100% homóloga entre clonas independientes.

```

1 AGAAATAACAGGATCCACTCAAACTAAAGTGAAGTGTGCGTGGTACCAAGCTTG 60
3 AGAAATAACAGGATCCACTCAAACTAAAGTGAAGTGTGCGTGGTACCAAGCTTG 60
2 AGAAATAACAGGATCCACTCAAACTAAAGTGAAGTGTGCGTGGTACCAAGCTTG 60
*****
1 ATATCCCTAGGGCGGCCGCTTAACAAGCTTACTCGAGGTCAATCAT 107
3 ATATCCCTAGGGCGGCCGCTTAACAAGCTTACTCGAGGTCAATCAT 107
2 ATATCCCTAGGGCGGCCGCTTAACAAGCTTACTCGAGGTCAATCAT 107
*****

```

**Fig. 3.** Comparación de tres secuencias obtenidas de plásmidos recombinantes conteniendo una secuencia de 107 pb de pMON8817. Los iniciadores utilizados como punto de partida para la replicación del ADN, están indicados con amarillo, mientras que la sonda molecular específica Taqman, utilizada para cuantificar los productos de PCR sintetizados se muestra con verde.

Una vez que se confirmó que la secuencia del plásmido recombinante fue correcta, éste fue purificado a mayor escala. El plásmido fue propagado en *Escherichia coli* Mach1 F1-R en condiciones aerobias de crecimiento, para su posterior purificación en el robot Qiacube (Qiagen). En este procedimiento, el ADN plasmídico se purifica a través del uso de una columna de afinidad, que es lavada con etanol 70% y eluida en agua grado biología molecular. La concentración del plásmido fue estimada en un espectrofotómetro Nanodrop para su posterior análisis. Para su posterior uso, el ADN fue ajustado a 100 ng/ul. El cociente de la lectura espectrométrica 260/280 nm fue de 1.78, que indica una pureza de 99%. Este material fue denominado en el CENAM como MRC 485 IIa, su caracterización se muestra a continuación.

### 3. ESTUDIOS DE HOMOGENEIDAD

El análisis de la secuencia confirmó la presencia de un solo tipo de plásmido en la preparación, sugiriendo homogeneidad en la preparación de este material de referencia. Posteriormente la homogeneidad se determinó por medición del evento de modificación genética MON 88017 por PCR tiempo real (PCR TR), así como para el gen de referencia HMG de acuerdo a los métodos reportados para la caracterización de los materiales de referencia [5-6].

Para la determinación de la homogeneidad se utilizaron los Cts de la amplificación por PCR TR. El modelo utilizado de acuerdo con la NMX-CH-165-IMNC se muestra en la figura 1. Se realizaron mediciones por triplicado para 10 unidades de un lote de 100 unidades, con la finalidad de evaluar la homogeneidad dentro de la muestra y entre muestras, para la medición del HMG, y MON 88017. Los resultados correspondientes al estadístico F se muestran en la tabla 1.



**Fig.4.** Modelo experimental utilizado para el estudio de homogeneidad.

**Tabla 1.** Resumen de valores de F calculada vs F teórica para la aceptación o rechazo de homogeneidad en el candidato a MR.

	F	Probabilidad	Valor crítico para F
MON 88017	1.22	0.33	2.4
HMG	1.17	0.36	2.4

### 4. CERTIFICACIÓN

De acuerdo a la norma mexicana NMX-CH-164-IMNC se recomiendan cuatro enfoques básicos para la caracterización y certificación de un material de referencia:

- a) medición por un solo método (primario) en un solo laboratorio;
- b) por dos o más métodos de referencia independientes en un laboratorio;
- c) medición por una red de laboratorios usando uno o más métodos de exactitud demostrable;
- d) un enfoque método-específico que proporcione solamente valores de estas propiedades, usando una red de laboratorios.

Para el caso que se presenta en este manuscrito se utilizó la opción del inciso a) Medición por un solo método (PCR digital como potencialmente primario) en un solo laboratorio. Adicionalmente para realizar los estudios de homogeneidad y estabilidad se utilizó un enfoque método-específico que proporcione solamente valores de las propiedades método-específico por PCR en tiempo real usando el modelo experimental de la figura 4. La cuantificación, por PCR digital fue realizada en 2011 por el Instituto Nacional de Metrología de Australia, y en Agosto de 2012 fue realizada en el CENAM, encontrándose valores dentro de la incertidumbre reportada en la tabla 2, con lo cual se pone de manifiesto que el material es estable a seis meses de su desarrollo y certificación.

### 5. TRAZABILIDAD

La preparación gravimétrica se realizó utilizando balanzas analíticas con trazabilidad al patrón nacional de masa No. 21. Así mismo se utilizó el método potencialmente primario de PCR digital para determinar el número de moléculas del evento específico presentes en un microlitro del calibrante plasmidico, con lo cual la trazabilidad del resultado de medición a las unidades del SI queda establecida..

### 6. RESULTADOS

La caracterización molecular del material de referencia demuestra que se trata del fragmento de interés. La evidencia de secuenciación muestra además que en clones independientes se tiene 100% de homología en la secuencia de

bases, demostrando así la homogeneidad del material referido. Adicionalmente, el análisis de los electroferogramas de la secuenciación solo muestran la secuencia esperada del evento MON88017, indicando también la homogeneidad de la muestra. La detección consistente del evento MON88017 por PCR cuantitativo (tiempo real) también demuestra que este material de referencia cumple con la característica de homogeneidad, al observarse solamente una curva de fusión.

Los resultados obtenidos para la caracterización respecto al contenido del evento en número de copias de modificación genética del MON88017 y el gen de referencia *hmg*, fue determinado por PCR digital en 2011 por el Instituto Nacional de Metrología de Australia, los cuales se muestran en la tabla 2 y corroborados en el monitoreo de estabilidad realizado en agosto de 2012 por el CENAM.

Tabla 2. Resultados obtenidos con PCR digital para el candidato a MR y valor de referencia certificado en número de copias para el MON 88017 y gen de referencia *hmg*

Analito del evento	Fracción de número de copias % copias/copias	Fracción de número de copias, Incertidumbre (±) copias/copias U (k=2)
MON 88017	119	13
Gen de referencia <i>hmg</i>	89	10
Mon 88017/ <i>hmg</i>	1.32	0.15

**7. DISCUSIÓN**

La clonación del fragmento MON88017 fue exitosa, permitiendo el desarrollo de este material de referencia como lo describe la norma mexicana NMX-CH-164-IMNC. Este plásmido recombinante denominado como MRC 485 Ila fue sujeto a estudios de homogeneidad a través de su secuenciación y análisis de curvas de fusión en

PCR en tiempo real. Su trazabilidad al SI fue lograda al determinar el número de moléculas por microlitro presentes en el calibrante y de acuerdo a los resultados obtenidos el material es estable a seis meses de su preparación. Los estudios de estabilidad se continuarán realizando semestralmente a partir de agosto de 2012, los cuales consistirán en cuantificar al material de referencia por PCR en tiempo real para determinar la eventual degradación de polímero de ADN.

**9. CONCLUSIONES**

- El MRC 485 Ila es homogéneo de acuerdo a los valores obtenidos en los ensayos de detección.
- Se realizará su monitoreo para determinar su estabilidad a largo plazo cada 6 meses a partir de Agosto de 2012
- Las contribuciones de los estudios de estabilidad a largo plazo podrían modificar la incertidumbre final de este Material de Referencia.

Se logró desarrollar y certificar un MR plasmídico cuyo utilidad será como calibrante para la validación de métodos analíticos para la medición del evento específico MON88017 en maíz genéticamente modificado.

El desarrollo del calibrante plasmídico impacta ó tiene la ventaja de disminuir el error de detección en comparación a cuando el gen blanco de referencia se encuentra en una matriz compleja con elevada actividad de nucleasas como la harina de maíz.

**AGRADECIMIENTOS**

Se agradece a la IBQ Edna Matus Cundapi por su asistencia técnica en el CENAM, a la QBP Lidia Gómez Silva por su asistencia técnica y al MC Alejandro Monsalvo por la secuenciación de ADN en la FES Iztacala.

**REFERENCIAS**

[1] ISO 24276:2006 Foodstuffs -- Methods of analysis for the detection of genetically modified organisms and derived products -- General requirements and definitions

[2] ISO 21570:2005 Foodstuffs -- Methods of analysis for the detection of genetically modified organisms and derived products -- Quantitative nucleic acid based methods

- [3] ISO 21571:2005 Foodstuffs -- Methods of analysis for the detection of genetically modified organisms and derived products -- Nucleic acid extraction
- [4] ISO 21569:2005 Foodstuffs -- Methods of analysis for the detection of genetically modified organisms and derived products -- Qualitative nucleic acid based methods
- [5] ISO Guide 34, General requirements for the competence of reference material producers, 2000. NMX-CH-164-IMNC-2006, Materiales de referencia Requisitos generales para la competencia de productores de referencia.
- [6] ISO Guide 35, Reference materials –General and statistical principles for certification, 2006

# ADECUACIÓN DE LA METODOLOGÍA PARA LA CERTIFICACIÓN DE HUMEDAD POR KARL-FISCHER VOLUMÉTRICO DEL CANDIDATO A MATERIAL DE REFERENCIA DE MIEL NATURAL DMR-492a.

Hernández, Marco A., Castro, Esther.  
Centro Nacional de Metrología, Metrología de Materiales Orgánicos.  
km 4.5 carretera a los Cués. El Marqués Querétaro.  
Teléfono: (442) 2-11-05-00 Ext. 3927; Fax: (442) 2-11-05-69  
MarcoAHdz\_@hotmail.com, ecastro@cenam.mx

## Resumen

La miel es una solución sobresaturada de azúcar (alrededor del 78 %), compuesta principalmente de glucosa, fructuosa, maltosa y sucrosa. El azúcar le confiere higroscopicidad y viscosidad a este material, el cual contiene una humedad entre 14 % y 21 % de acuerdo a la norma mexicana NMX-F-036-NORMEX-2006. El contenido de agua es un parámetro crítico de calidad para la vida de anaquel de este material, por ello la determinación de humedad es importante para establecer su calidad y comercialización. En el presente trabajo se muestran los resultados obtenidos del análisis del contenido de agua en miel por el método volumétrico de Karl Fischer, así como la comparación de resultados con la técnica de refractometría. Se presenta cómo afectan a los resultados factores como el tiempo de extracción en el análisis y la introducción de muestra.

## 1. INTRODUCCIÓN

La miel es una sustancia dulce y natural producida por la especie de abejas *Apis mellifera*. Éstas utilizan el néctar o la melaza de las flores que combinan con otras sustancias propias específicas, sin manipulación humana [1]. Es un excelente edulcorante además de ser estable y es una buena fuente de energía para los seres humanos (320 kcal/100 g). [2]. Es una solución sobresaturada de azúcar la cual le confiere higroscopicidad y viscosidad; la alta concentración de flavonoides, compuestos fenólicos y terpénicos le confieren a la miel actividad antimicrobiana, además de contener minerales, proteínas y trazas de esencias aromáticas y agua. El contenido de agua en la miel está entre 14 % y 21 % [1], lo cual es el porcentaje óptimo, ya que por debajo de este rango su manipulación es difícil, mientras que arriba puede conducir a su fermentación. El contenido de agua depende del origen botánico de la miel, de las condiciones atmosféricas, la estación del año en la que se produce, la manipulación humana y las condiciones de almacenamiento, por lo que dichos factores afectan la calidad de la misma.

La determinación de humedad en miel es importante para el aseguramiento de la calidad y para su comercialización. De acuerdo a la NMX-F-036-NORMEX-2006 [3] la humedad es un parámetro importante a determinar como lo son también el contenido de sacarosa, de glucosa, los sólidos

insolubles en agua, las cenizas y la acidez. Es necesario desarrollar y certificar este tipo Materiales de Referencia Certificados (MRC) para hacer posible que los laboratorios obtengan trazabilidad, validen su metodología y estimen la incertidumbre de sus mediciones.

México es uno de los principales exportadores de miel a nivel mundial siendo su mayor comprador la Unión Europea, hacia la cual, en el año 2011 exportó 26 887.932 toneladas [7]. Los exportadores de miel necesitan contar con laboratorios que lleven a cabo las pruebas de control de calidad necesarias para cumplir con los requisitos de los países a los que exportarán su producto.

Actualmente no existen MRC de miel para los parámetros de calidad antes mencionados, entre otros aspectos debido a que es una matriz difícil de manipular dadas sus características de densidad y a que puede presentar problemas de homogeneidad o estabilidad. Sin embargo, este material se está caracterizando y evaluando en el CENAM para que pueda ser un candidato a MRC para humedad, cenizas y contenido de azúcares y que sea utilizado por los laboratorios de prueba para establecer y validar su metodología, así como para tener procedimientos de control de calidad que aseguren los resultados de sus mediciones.

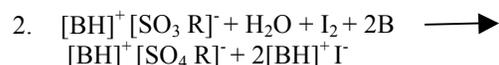
Para certificar un material de referencia existen diferentes aproximaciones, dos de las cuales se mencionan aquí a manera de ilustración. La principal es la del uso de métodos primarios como la

gravimetría, y la potenciometría; éstos métodos tienen establecidos sus principios de medición a través de ecuaciones fundamentales y las mediciones de los parámetros como cantidad de sustancia son directos. Por ejemplo, en gravimetría se puede determinar la masa directamente y en potenciometría se puede usar la ecuación de Nerst para establecer la cantidad de sustancia de especies iónicas [4]. La segunda aproximación es utilizar al menos dos técnicas analíticas de principios diferentes; por ejemplo, se puede usar la determinación cromatográfica con diferentes detectores y que éstos tengan diferentes principios de medición como el de ionización de llama o el de captura de electrones. Existen diferentes secuencias lógicas de operación para determinar la humedad en la miel, entre ellas se encuentra la técnica de refractometría (IR), la determinación gravimétrica utilizando diferencia por peso y la de Karl-Fisher. La técnica de IR es indirecta ya que consiste en estimación del contenido de los sólidos solubles a través del índice de refracción, el cual se sustituye en una fórmula empírica para determinar el porcentaje de humedad, se usa como análisis de rutina en los laboratorios de control de calidad durante la fabricación de productos como mieles, mermeladas etc. La técnica de Karl Fischer (KF) es una medición primaria ya que determina agua a través de una reacción química con una estequiometría bien definida. Dependiendo del contenido de humedad, esta técnica se puede emplear utilizando el método coulombimétrico o el volumétrico. En el método coulombimétrico los niveles de humedad detectados van de 10 µg al 0.1 % y en el método volumétrico se puede determinar humedad del 1 % hasta el 100 %. En este estudio se utilizó el método volumétrico por ser el más adecuado dado el nivel de humedad presente en la miel. El principio fundamental tanto del método volumétrico como coulombimétrico se basa en la reacción de Bunsen entre el yodo (I<sub>2</sub>) y el dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>) en un medio acuoso [5]. Karl Fischer descubrió que esta reacción se podía modificar para utilizarse en la determinación de agua en un sistema no acuoso con un exceso de dióxido de azufre. Las reacciones involucradas se dividen en 2 etapas las cuales se describen a continuación:



El dióxido de azufre reacciona con el alcohol para dar un complejo sulfoalcohólico-base B, con un valor comprendido entre 5 y 7 unidades de pH, determinante para la velocidad de la reacción.

En la segunda reacción se produce la oxidación del azufre y la reducción del yodo con el consumo de una molécula de agua.



La diferencia entre el método coulombimétrico y el volumétrico radica en la forma de generar el I<sub>2</sub>; en el caso de KF volumétrico la generación es a través de un titulante de concentración conocida, cuantificando los mL de reactivo consumido durante la valoración para determinar el contenido de agua en la muestra. En el de coulombimétrico, el I<sub>2</sub> es generado electrolíticamente, ya que durante la medición el yodo se genera de forma electroquímica mediante la oxidación del ión yoduro en el electrodo de generación, que junto con el dióxido de azufre SO<sub>2</sub>, y en presencia de un alcohol (generalmente metanol) y una base, reaccionan con el agua.

El método de KF volumétrico tiene la ventaja de poder analizar directamente compuestos sólidos o materiales de alta densidad como la miel con altos contenidos de humedad.

Dentro de su plan de trabajo para 2012, la División de Materiales Orgánicos ha propuesto el desarrollo y certificación de materiales de referencia para la detección y medición de parámetros nutrimentales en productos de origen animal como la miel. El MR de miel natural será certificado en humedad, cenizas y contenido de azúcares de acuerdo a la norma NMX-F-036.NORMEX-2006 [3], como parte del proyecto SAGARPA-2011-09-172352 "Desarrollo de Materiales de Referencia Certificados, Validación de Método y Fortalecimiento de Infraestructura de Soporte de las Redes de Laboratorios para la Inocuidad y Calidad Alimentaria".

De acuerdo a la NMX-F-036-NORMEX-2006 [3], uno de los parámetros que se consideran para evaluar la calidad de una miel es la humedad y se indica que el máximo nivel que debe contener es del 21 %. Debido a las complicaciones en la introducción de la muestra, dadas sus características de viscosidad, fue necesario adecuar el método de Karl Fischer volumétrico para esta aplicación.

En este trabajo se utilizó una medición primaria a través de la técnica de Karl-Fisher y los resultados se compararon con los obtenidos por el método de IR ya que es una de las técnicas usadas como de rutina por los laboratorios de control de calidad.

## 2. EXPERIMENTAL

El equipo Karl Fischer volumétrico empleado en las mediciones fue un TitroLine KF SCHOTT Instruments, la balanza analítica fue Mettler Toledo AT201 con un alcance de medición de 210 g y una resolución de 0.1 y 0.01 mg y se empleó un refractómetro Abbe marca Bausch & Lomb. El agua tipo 1 para la limpieza del refractómetro se tomó del sistema de purificación de agua Millipore ELIX.

### 2.1 Reactivos y materiales de laboratorio.

Se utilizó como reactivo Hydranal Composite 5 y metanol anhidrido de la marca Riedel de Haën. Se utilizaron jeringas de plástico de 1 mL, jeringa de vidrio de 5 mL Hamilton. Material de Referencia de 1-octanol saturado con 1 % de agua marca Fluka Sigma Aldrich 34828. La miel analizada fue el candidato a material de referencia de miel natural identificado como DMR-492a, que es un lote de 600 unidades de las cuales se analizaron 4 frascos por IR y uno por KF. Las unidades analizadas por IR fueron las identificadas con los números 46, 406, 192 y 303 mientras que por KF se analizó la botella 46, las cuales se seleccionaron de forma aleatoria. Cada botella se midió 3 veces para el caso del IR y 4 veces para KF; se midió en diferentes días para la extracción interna.

### 2.2 Análisis.

#### 2.2.1 Determinación del título del compuesto titulante

En la valoración volumétrica es necesario determinar el título del reactivo para lo cual se utiliza una sustancia de referencia que en este caso fue 1-octanol saturado con agua, MR de marca comercial con un contenido de humedad del 1 %. Se trabajó con el método de valoración estándar incluido en el equipo, colocando 1 mL del MR dentro de la celda. Posteriormente se valoró la alícuota inyectada dentro de la celda. Este procedimiento se realizó por triplicado, tomando el promedio de las lecturas.

#### 2.2.2 Preparación de la muestra.

Para medir el contenido de agua en un material, ésta debe ser liberada totalmente, ya que puede estar combinada de diferentes maneras, en forma de cristales, dentro de poros para el caso de sólidos o ligada a sus moléculas. Por lo que para liberar el agua se deben usar procedimientos de preparación de muestras específicos para cada caso. Para la

adecuación del método de análisis de la miel se utilizó una extracción interna la cual consiste en introducir directamente la muestra en el disolvente de reacción cuyo contenido de agua se conoce y se mide antes de introducir la muestra (el disolvente debe tener la menor cantidad de agua que sea práctico obtener < 0.01 %).

#### Extracción interna para el candidato a material de referencia DMR 492a

A partir del candidato a MR se obtuvieron alícuotas con un peso promedio de 0.1 g y se inyectaron directamente en la celda de valoración previamente acondicionada (libre de humedad) para su medición. Así mismo, se realizaron pruebas sin y con septa a diferentes tiempos de extracción (50 s y 180 s) en el equipo de KF, con la finalidad de determinar cómo afecta el tiempo de extracción. Se hicieron estas pruebas sin septa debido a la viscosidad de la muestra ya que al inyectarla con la jeringa a través de la septa quedaba una gota residual que no podía cuantificarse y ocasionaba un sesgo en la medición. Se utilizó el método identificado como "A" y cuyas especificaciones se encuentran en la tabla 1.

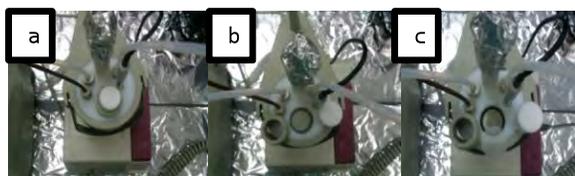
**Tabla 1.** Características del método A, utilizado en las mediciones de humedad.

Característica	Parámetro
Tiempo de Extracción:	180 y 50 s
Paro de deriva en:	µL/min
Tiempo de desconexión:	10 s
Corriente de desconexión:	10 µA
Tensión polar:	100 mV
Duración mínima de valoración:	20 s
Duración máxima de valoración:	00 s

#### Introducción de muestra

Para la extracción interna se llevaron a cabo 2 experimentos.

- Con septa. Se utilizó una jeringa sin cánula por lo que se retiraba la septa del equipo antes de introducir la muestra, una vez hecho esto se volvía a colocar la septa y el tapón del equipo (ver detalles, figura 1).
- Sin septa. en este caso no se trabajaba en ningún momento con la septa, sólo se usó el tapón.



**Figura 1.** Vista aérea de la celda de valoración. a) Equipo con tapón y septa, b) Equipo sin tapón y con septa y c) Equipo sin septa y tapón.

### Evaluación de humedad con el equipo KF sin septa

Antes de llevar a cabo estos experimentos se realizaron pruebas para determinar la humedad absorbida en el transcurso del análisis, obteniendo que el equipo absorbe en promedio 0.166 mg de agua para un lapso de tiempo de un minuto, mientras que para 5 minutos absorbe 0.974 mg, con un CV de 17.35 % y 23.14 % respectivamente

### Análisis por IR

Se llevaron a cabo mediciones en diferentes periodos de tiempo para evaluar la absorción de humedad una vez abiertas las botellas de miel por lo que se monitorearon las botellas 46 y 406, en un lapso de tiempo de 2 meses, y se observó que aumentó su humedad un 0.20 % y 0.37 %, respectivamente.

En un segundo experimento se analizaron las botellas 46, 406, 192 y 303, dejando antes de su medición que se estabilizaran a la temperatura del laboratorio (20 °C); posteriormente se colocó, con ayuda de una pipeta de plástico, una gota de miel en el prisma de refracción dentro del refractómetro, se tomó la lectura del índice de refracción y con ayuda de una ecuación empírica se determinó el porcentaje de humedad que tenían las muestras.

## 3. RESULTADOS

### Determinación del título del compuesto titulante.

Los resultados obtenidos de la concentración del titulante (hydranal composite 5), a partir del estándar de 1-octanol en promedio fueron de 5.316 mg/ml con un CV de 9.36 %. La diferencia máxima encontrada con el valor de referencia fue de -0.6377 mg/ml.

### 3.1. Extracción interna.

#### Introducción de muestra con septa y tiempo de extracción de 50 s y 180 s.

En las tablas 2 y 3 se presentan los resultados de las valoraciones de la matriz de miel natural DMR 492a de la botella 46, inyectados de manera directa, utilizando la septa. Se tomaron cuatro lecturas como se muestra en la tabla 2 y en promedio se obtuvo un porcentaje de humedad del 19.91 % con un CV del 3.41 %. Los resultados obtenidos para la misma muestra con un tiempo de extracción de 180 s con la septa fueron en promedio de 19.12 % de humedad con un CV del 5.44 %, tabla 3.

**Tabla 2.** Resultados de contenido de agua de la miel valorado con KF con septa y un tiempo de extracción de 50 s

No de análisis	Peso neto (mg)	% de humedad en la muestra
1	61.6	19.13
2	76.5	20.03
3	69.4	19.72
4	88.8	20.76

**Tabla 3.** Resultados de contenido de agua de la miel valorado con KF con septa y un tiempo de extracción de 180 s

No de análisis	Peso neto (mg)	% de humedad en la muestra
1	81.6	18.74
2	60.9	17.89
3	88.6	20.31
4	67.8	19.54

#### Introducción de muestra sin septa y tiempo de extracción de 50 s y 180 s.

En las tablas 4 y 5 se presentan los resultados de las valoraciones de la matriz de miel natural DMR 492a de la botella 46 inyectados de manera directa, sin septa. La tabla 4 presenta un tiempo de extracción de 50 s y la 5 de 180 s. En la tabla 4 se obtuvo en promedio 19.56 % de humedad con un CV de 2.12 %

**Tabla 4.** Resultados de contenido de agua de la miel valorado con KF sin septa y un tiempo de extracción de 50 s.

No de análisis	Peso neto (mg)	% de humedad en la muestra
1	155.0	19.88
2	117.0	19.70
3	61.7	19.09

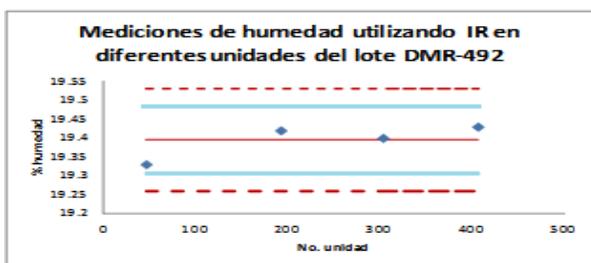
Por otro lado en la tabla 5, se tomaron 3 análisis misma muestra, obteniendo 19.88 % de humedad en promedio con un CV de 9.13 %

**Tabla 5.** Resultados de contenido de agua de la miel valorado con KF sin septa y un tiempo de extracción de 180 s.

No de análisis	Peso neto (mg)	% de humedad en la muestra
1	181.5	18.41
2	121.6	21.92
3	123.1	19.34

**3.2. IR**

De acuerdo a los análisis realizados por refractometría a las botellas 46, 406, 192 y 303 de candidato a material de referencia DMR492a, se obtuvieron los siguientes resultados, los cuales en promedio presentan un 19.33 %, 19.42 %, 19.45 % y 19.29 % de humedad para las muestras de las botellas 46, 192, 406 y 303 respectivamente con un CV máximo de 0.51 %. En la gráfica 1 se pueden observar los valores promedio para cada una de las botellas analizadas, las cuales se comparan con el valor promedio de todas ellas que es de 19.40 %. Las barras de error están en una (línea azul) y dos (línea roja) desviaciones estándar del promedio de todas las mediciones.



**Grafica 1.** Mediciones de humedad utilizando IR en las botellas 046, 192, 303 y 406 del lote DMR-492.

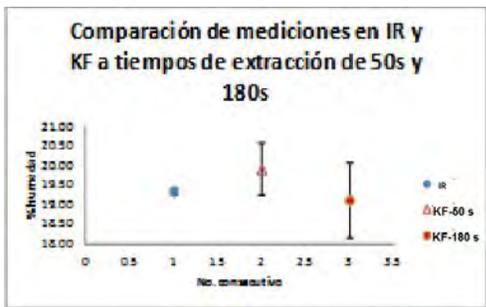
**4. DISCUSIÓN**

**4.1. Extracción interna.**

En la determinación del contenido de agua en la matriz de miel, por medio de KF volumétrico, utilizando la técnica de extracción interna, se cuantificó un porcentaje de humedad de 19.12 % a 19.91 %, de los cuales el método que tuvo mejor repetibilidad con un CV de 2.12 %, fue aquél en el cual se manejó un tiempo de extracción de 50 s, con un tamaño de muestra de 0.1 g y la valoración se realizó sin septa. Se tiene una mayor variación en los análisis de tiempos de extracción de 180 s, ya que el equipo absorbe más humedad del ambiente, provocando mayor variación en los resultados. Se seleccionó este tiempo de extracción ya que uno de los problemas que se comentan es el hecho de que a veces es complicado hacer que la miel se disuelva completamente en el medio de reacción por lo que utilizan reactivos como la formamida o tiempos de extracción largos, Sánchez et al., [8]. En este caso la configuración del equipo para la introducción de muestra no nos permite tener algún aditamento especial para la introducción de muestra por lo que el factor que más afecta los resultados de las mediciones es la absorción de humedad cuando se trabaja sin septa. La viscosidad dificulta el uso de jeringas con cánulas ya que siempre como se mencionó anteriormente se obtiene una gota residual.

**4.2. IR.**

En el caso de la determinación del contenido de agua en la miel por medio de refractometría, se obtuvo un porcentaje del 19.22 % a 19.46 % de humedad con una repetibilidad en términos de CV máxima del 0.5 %. Por lo tanto al comparar los resultados de la misma botella (046) con KF volumétrico, se obtuvo 19.56 % de humedad utilizando 50 s de extracción y sin septa y 19.33 % para el caso del IR, con una diferencia de 0.23 %. Sin embargo el equipo KF absorbe humedad en el transcurso del análisis como ya se mencionó, y es por lo que se obtiene un resultado mayor. En la gráfica 2 se presenta la comparación entre los datos obtenidos por IR y KF con 50 s y 180 s de extracción para la misma muestra.



**Grafica 2.** Comparación del promedio de las mediciones por IR y KF con tiempos de extracción de 50 s y 180 s para la botella 46.

Se realizaron las pruebas estadísticas F y t, para analizar si los resultados de los análisis de IR, KF-50 s y KF-180 s son estadísticamente diferentes donde la hipótesis nula adoptada es que las medidas obtenidas por ambos métodos sean las mismas, en la tabla 6 se resumen los resultados.

IR-KF-50 s sin septa				
t dos cosas	t crit (P=0.05)	gl		P( t  > 1.57)
1.57	2.78	4	t dos cosas < t crit	0.19
IR-KF-180 s sin septa				
t dos cosas	t crit (P=0.05)	gl		P( t  > 0.72)
0.72	4.30265273	4	t dos cosas < t crit	0.55
IR-KF-50 s sin septa				
F dos cosas	F crit (P=0.05)	gl		
3.60	39.00	2	F dos cosas < F crit	
IR-KF-180 s sin septa				
F dos cosas	F crit (P=0.05)	gl		
69.47	39.00	2	F dos cosas > F crit	

**Tabla 6.** Estadísticos de F y t para la comparación de resultados entre IR y KF con tiempos de extracción de 50 s y 180 s. para la botella 46

**5. CONCLUSIONES**

Con el método de Karl Fischer volumétrico, las mediciones del contenido de agua empleando el método de disolución interna, se obtuvieron CV menores a 9.13 %, sin embargo ajustando algunas variables durante la valoración como el tiempo de extracción y el tamaño de la muestra, se obtiene una variación menor, CV de 2.12 %. Por otro lado, la técnica de refractometría presenta mejor repetibilidad en los análisis, sin embargo este método utiliza una fórmula empírica para la cuantificación de agua. La comparación de los resultados obtenidos por IR y KF volumétrico bajo estas condiciones experimentales no presenta diferencias estadísticamente significativas de acuerdo a las pruebas estadísticas F y t ya que  $F_{cal}$

$< F_{crit}$  y  $t_{cal} < t_{crit}$  tanto para IR como para KF en un tiempo de extracción de 50 s, aceptándose por tanto la hipótesis nula. Sin embargo  $IR-KF-180 s t_{cal} < t_{crit}$  y  $F_{cal} > F_{crit}$  por lo que los resultados no difiere significativamente pero los errores aleatorios de estos 2 conjuntos sí.

Sin embargo, será necesario mejorar el proceso de introducción de muestra para evitar que la humedad del ambiente disminuya su efecto. Se llevarán a cabo estudios de estabilidad y homogeneidad para determinar el período en el que puede ser válida la certificación de humedad.

**AGRADECIMIENTOS**

Se agradece al CONACYT por el soporte financiero otorgado a través del proyecto SAGARPA-2011-09-172352 así como al Sistema de Desarrollo Profesional del CENAM.

**REFERENCIAS**

- [1]. Crane, E., Walker, P., & Day, R. (1984). Directory of important world honey sources. London: IBRA.
- [2]. White, J. W. Jr., (1975). Composition of honey. In E. Crane (Ed.), Honey a comprehensive survey (pp. 157–206). London: Heinemann.
- [3]. NMX-F-036-NORMEX-2006, Alimentos- miel especificaciones y métodos de prueba.
- [4]. Douglas and Skoog. *Fundamentos de química analítica*. México: Ed. Thomson. (2005).
- [5]. Scholz, E. *Karl Fischer Titration, Determination of water*. Berlin Heidelberg, New York Tokyo: Springer-Verlang. (1984).
- [6]. Albino Gallina, N. S. *A new simplified approach*. Food Control 21 (2010) 942-944.
- [7]. Secretaria de Economía. <http://www.economia-snci.gob.mx/siavi4/fraccion.php>
- [8]. V. Sánchez, et al., Comparison between Karl Fisher and refractometric method for determination of water content in honey. Food Control 21 (2010) 339-34.

## 9GHI 8=C 7C @56CF5HJC 7-6=C; 9A`&\$%%

Natalhie Campos-Reales<sup>1</sup>, Sol Ortiz G.<sup>1</sup>, Ariel Alvarez M.<sup>1</sup>, Melina Pérez U.<sup>2</sup>, Edna Matus C.<sup>2</sup>, Yoshito Mitani<sup>2</sup>, Héctor O. Nava J.<sup>2</sup>, Abraham Acatzi S.<sup>3</sup>, Guadalupe Barrera A.<sup>3</sup>, Silvia Rojas R.<sup>3</sup>, Octavio Carranza de Mendoza<sup>3</sup>, Norma Morales V.<sup>4</sup>, Raul Yanco M.<sup>4</sup>, Martha Rocha M.<sup>5</sup>, Alberto Mendoza H.<sup>6</sup>, Javier O. Mijangos C.<sup>7</sup>, Raúl Tapia T.<sup>7</sup>, Alberto Cortes V.<sup>7</sup>, Daisy Perez B.<sup>7</sup>, Elsa Espinosa H.<sup>8</sup>, María A. Mora A.<sup>8</sup>, Celso Cortez<sup>9</sup>, June Simpson<sup>9</sup>, Beatriz Xoconostle C.<sup>10</sup>, Benito Pereyra A.<sup>11</sup>, Claudia B. López A.<sup>11</sup>, Jessica G. Herrera G.<sup>11</sup>, Dvorak M. Condado<sup>11</sup>, Salvador Guzmán G.<sup>12</sup>, María I. Barbosa D.<sup>12</sup>, Maricarmen Quirasco B.<sup>13</sup>, Carolina Peña M.<sup>13</sup>, Amanda Galvez M.<sup>13</sup>

<sup>1</sup>CIBIOGEM

Av. San Borja 938, Colonia Del Valle, México DF 03100  
Tel. 5575.6878 Ext. 34. [ncampos@conacyt.mx](mailto:ncampos@conacyt.mx)

<sup>2</sup>CENAM

Km 4.5 Carretera a los Cues. Mpio del Marques Querétaro  
Tel. 442 2110500 ext 3920. [meperez@cenam.mx](mailto:meperez@cenam.mx)

<sup>3</sup>CNRDOGMs

<sup>4</sup>CCAYAC

<sup>5</sup>CENICA INE

<sup>6</sup>CBG-IPN

<sup>7</sup>CICY-GEMBIO

<sup>8</sup>CIRCE INIFAP

<sup>9</sup>CINVESTAV Unidad Irapuato

<sup>10</sup>CINVESTAV Unidad Zacatenco

<sup>11</sup>UANL-FCB

<sup>12</sup>Universidad de Colima FCBA

<sup>13</sup>UNAM-Fac. de Química

### Resumen:

Este segundo estudio nacional comparativo convocado por la Comisión Intersecretarial de Bioseguridad de los Organismos Genéticamente Modificados (CIBIOGEM) tuvo lugar durante el segundo semestre de 2011, con el propósito de establecer la comparabilidad de las mediciones de eventos de modificación genética disponibles en México, entre distintas organizaciones, utilizando las técnicas de medición que éstas emplean para su detección y cuantificación. Quince laboratorios fueron convocados a participar y trece laboratorios reportaron correctamente la presencia de material genéticamente modificado en las muestras desconocidas, los dos laboratorios restantes se abstuvieron de reportar resultados. De los trece laboratorios que reportaron resultados, diez pudieron realizar mediciones cuantitativas para determinar el contenido del evento MON 810 y/o el promotor p35S. Para este propósito fueron empleados tres materiales de referencia como muestras, las cuales tenían diferente contenido del evento de modificación genética MON 810 en polvo seco de maíz. Adicionalmente, se propuso evaluar el desempeño de las mismas en diferentes laboratorios, con diferentes equipos, metodologías de extracción y en algunos casos diferente metodología de amplificación, con la finalidad de armonizar los protocolos generales de cuantificación de los Organismos Genéticamente Modificados (OGMs) y validar los mismos dentro de la red de laboratorios, se les proporcionó por parte del Centro Nacional de Metrología, materiales de referencia certificados como controles positivos y negativos, así como un calibrante plasmídico del Centro de Metrología de la Comunidad Europea IRMM, analizando de esta manera parámetros de medición como: veracidad, repetibilidad, reproducibilidad, límites de detección y cuantificación e incertidumbres de medición, y obtener de esta manera información útil para apoyar en el establecimiento de la normatividad en términos de medición en la materia en nuestro país.

## 1. INTRODUCCIÓN

En esta segunda etapa de estudios colaborativos nacionales bajo la convocatoria de la CIBIOGEM, fueron convocados a participar quince laboratorios a nivel nacional, trece de los cuales reportaron correctamente la presencia de material genéticamente modificado y solo dos laboratorios se abstuvieron de reportar resultados. De los trece laboratorios que reportaron resultados, diez pudieron realizar mediciones cuantitativas para determinar el contenido del evento MON 810 y/o p35S. Para este propósito se utilizaron como muestras Materiales de Referencia previamente Certificados (MRC) por el CENAM, y se contó con la colaboración del Instituto de Metrología de la Comunidad Europea IRMM para la caracterización en número de copias de los mismos, todo esto de acuerdo a las guía NMX-CH-5725-2-IMNC-2006, empleando un esquema modular para el cual algunas etapas del proceso de análisis y detección fueron armonizadas. El CENAM determinó para cada laboratorio participante la exactitud y precisión del resultado de medición reportado respecto al valor de referencia certificado para cada material.

## 2. Estudio Nacional Comparativo Etapa II (ENC 2).

### Participantes en el Estudio Comparativo Nacional Etapa II.

En este Estudio Nacional Comparativo (ENC) en etapa II, se contó con la participación de los cuatro laboratorios de gobierno federal del nodo central, quienes están acreditados para realizar estos análisis de detección y cuantificación de OGMs, y de nueve laboratorios de reconocidas instituciones y centros de investigación pública.

### Descripción y preparación de las muestras de estudio.

Las características de las muestras que fueron distribuidas para análisis a los laboratorios participantes se muestran en la Tabla 1. Para el desarrollo del ENC 2, se envió a cada laboratorio como muestras analíticas, 3 MRC en presentación de frascos color ámbar conteniendo 1 g de polvo seco de maíz. Cada muestra tenía un contenido diferente del evento de modificación genética MON810, desconocido para el participante. Las muestras fueron etiquetadas a través de códigos de manejo a fin de garantizar un adecuado seguimiento y la confiabilidad del estudio.

**TABLA 1.** Características generales de los materiales en estudio.

CLAVE MRC CENAM	CONTENIDO DE MATERIAL GM		TAMAÑO DE PARTICULA (mm)	DESCRIPCION
	Fracción Masa (g/100g)	Fracción de numero de copias (%cp/cp)		
DMR-482	0	0	277.22	Control Negati vo
DMR-436-IIa	100		416.25	Control Positi vo
DMR-436-IIIa	0.58	0.28	280.50	Muestra en análisis
DMR-436-IVa	1.6	0.7	268.60	Muestra en análisis
DMR-436-Va	11.1	4.28	241.27	Muestra en análisis

Las muestras fueron producidas bajo la responsabilidad del CENAM, y preparadas por la mezcla de polvo seco de maíz no-GM y maíz en polvo de MON810 GM. Estos materiales fueron sometidos a todos los procesos para el desarrollo y certificación de materiales de referencia de acuerdo a la guía NMX-CH-164-IMNC-2006.

En las mezclas preparadas, se determinó el número de copias definido de la secuencia específica de ADN correspondiente a la modificación genética del evento MON810. Los materiales fueron certificados utilizando la opción del inciso d), un enfoque método específico que proporcione valores de las propiedades método específico, usando una red de laboratorios, para la caracterización de un material de la guía NMX-CH-164-IMNC-2006, a través de un estudio entre los laboratorios del Nodo Central organizado en 2009, reportándose el contenido genéticamente modificado (GM) de los mismos en fracción masa y estimado entre 100 y 20 000 copias de la secuencia blanco utilizando el método de reacción en cadena de polimerasa en tiempo real, y confirmando de esta manera su utilidad para realizar estudios de detección y cuantificación. H. Nava *et al.* SM2010-S1D-3. Adicionalmente el material fue caracterizado en número de copias a finales de 2010 con el apoyo y colaboración del IRMM. Durante el estudio de certificación, fue necesario determinar la relación en porcentaje, entre el número de copias de las dos secuencias de ADN en las muestras desconocidas:

Secuencia Objetivo 1:

5'GCCACCTTCCTTTTCCACTATCTTCACAATAAA  
GTGACAGATAGCTGGGA

ATGGCAAAGGATGTTAAACGTTAGAGTCCTTCG  
TCCTTCGA

Respectiva de un fragmento de la modificación en estudio (92 pb).

Secuencia Objetivo 2:

```
5'GCTACATAgggAgCCTTgTCCTACAATCCACACA  
AACgCACgCgTAAAACAA  
TTAATCAgCACgAgATTTCTAgTCCAA
```

Correspondiente a un fragmento del gen endógeno HmgA, acordado como gen de referencia (79 pb).

Desde su elaboración el CENAM ha dado seguimiento a la estabilidad de los materiales, demostrando ser estables a la fecha. Así mismo, se ha comprobado, que las muestras que conforman los diferentes lotes son homogéneas, mediante un muestreo aleatorio y el análisis de varianza correspondiente. El mínimo de muestra utilizada para determinar la homogeneidad de los materiales fue de 100 mg. Esta cantidad mínima de muestra fue determinada durante la validación del método de medición en el Centro Nacional de Metrología.

Para su entrega, las muestras enviadas como desconocidas fueron envasadas en atmósfera de nitrógeno y conservadas a temperatura ambiente y 4 °C con fines de estudio.

Medición del contenido de material GM en las muestras de estudio.

Para la detección específica del evento MON 810 del maíz, se recomendó a los participantes amplificar un fragmento de 92 pb de una copia de ADN de la región fronteriza de integración de la secuencia genómica y la secuencia insertada procedente del CaMV (promotor 35S), y el gen que confiere la resistencia a insectos. La amplificación de este fragmento y su visualización en gel es indicativo de la recombinación in vitro presente en el maíz modificado genéticamente (Monsanto MON 810 "YieldGuard") al implementar la reacción con cebadores específicos a la secuencia insertada y los reactivos necesarios para llevar a cabo la reacción de PCR. Cabe hacer notar que en la validación de la metodología y análisis de cuantificación adicionalmente fueron utilizadas sondas hidrolíticas para aquellos casos en que la metodología a probar contemplara el uso de PCR en tiempo real.

El gen HmgA perteneciente al grupo de alta movilidad de la proteína (HMG), fue utilizado como gen de referencia endógena, y se recomendó a los participantes realizar su amplificación usando la combinación de cebadores y sonda dirigidos hacia este gen en específico. Para la cuantificación relativa de maíz MON 810, fue necesario evidenciar el fragmento de 79pb correspondiente a este gen empleado como parámetro del taxón específico del maíz (*Zea mays*).

Además de materiales y reactivos, a los participantes se les proporcionó el calibrador ERM-AD413 (3308 pb), construcción plasmídica que contiene las secuencias blanco referidas en este estudio (IRMM, 2007) a fin de contar con un material de referencia adicional, de manera que les fuera posible informar la razón del número de copias, expresada en porcentaje, entre el contenido estimado de la modificación presente en MON810 y el gen endógeno HmgA medido en la muestra. Como control negativo, cada participante recibió el material DRM-482<sup>a</sup> polvo seco de maíz, cuyo contenido de material GM ha sido corroborado como debajo del límite de detección.

### 3. RESULTADOS

De un total de trece laboratorios participantes, el total de laboratorios reportaron resultados que ponen en evidencia la presencia de material genéticamente modificado en las muestras desconocidas a través de resultados nominales solo en tres casos, y diez laboratorios reportan haber efectuado análisis cuantitativos, nueve para la cuantificación del evento específico y/o promotor 35S y uno para la cuantificación del promotor 35S, adicionalmente dos laboratorios del nodo central realizaron mediciones tanto cualitativas como cuantitativas, tal y como se presenta en la Tabla 2. En esta tabla solo se presentan los nombres de las instituciones y en las tablas y figuras siguientes los laboratorios están representados con un código de identificación confidencial, este código seguirá vigente durante todas las etapas subsecuentes para la medición de OGMs coordinadas por el CENAM, y es de uso exclusivo de cada participante. Uno de los laboratorios del nodo central reportó resultados en fracción masa y aunque son comparables con los resultados obtenidos con el resto de laboratorios del nodo central quienes también estimaron los resultados en fracción masa, por esta razón y para fines comparativos, sus resultados no se presentan ni en las tablas ni en las figuras, ya que en estas solo se presentan los resultados reportados en fracción de número de copias, por lo tanto en las tablas y figuras mencionadas con antelación se presentan para fines comparativos los resultados obtenidos para las muestras de estudio en fracción de número de copias de 8 de los laboratorios participantes en el estudio.

**TABLA 2.** Laboratorios participantes en la segunda etapa del ENC, capacidades de detección y tipo de análisis reportado.

Laboratorio	Capacidad de Análisis	Tipo de resultado que reporta
1 <b>CNRDOGMs (Nodo central)</b>	Pruebas Inmunológicas, PCR-PF y PCR-TR	1, 2
2 <b>CENICA (Nodo central)</b>	Pruebas Inmunológicas, PCR-PF y PCR-TR	1,2
3 <b>CCAYAC (Nodo central)</b>	Pruebas Inmunológicas, PCR-PF y PCR-TR	2
4 <b>CENAM (Nodo central)</b>	PCR-TR	2
6 <b>Centro de Biotecnología Genómica, IPN (centro de Investigación)</b>	PCR-PF y PCR-TR	2
7 <b>Facultad de Ciencias Biológicas, UANL (Institución de Educación Pública Superior)</b>	PCR-PF	1
8 <b>Instituto de Biotecnología, UANL (Institución de Educación Pública Superior)</b>	Pruebas Inmunológicas, PCR-PF	1
9 <b>Laboratorio GemBio, CICY (centro de Investigación)</b>	PCR-PF	1
10 <b>PUAL – UNAM (Institución de Educación Pública Superior)</b>	Pruebas Inmunológicas, PCR-PF y PCR-TR	2
11 <b>CINVESTAV, Unidad Zacatenco (centro de Investigación)</b>	PCR-PF y PCR-TR	2
12 <b>CIRCE-INIFAP (centro de Investigación)</b>	PCR-PF y PCR-TR	2
13 <b>CINVESTAV, Unidad Irapuato (centro de Investigación)</b>	PCR-PF y PCR-TR	2
14 <b>FCBA, Universidad de Colima (Institución de Educación Pública Superior)</b>	PCR-PF y PCR-TR	2

1: Análisis Cualitativo; 2: Análisis Cuantitativo

3.1. A continuación en las Tablas 3, 4 y 5 se presentan los resultados individuales obtenidos por los nueve laboratorios que reportaron resultados cuantitativos, así mismo se presenta el coeficiente de variación y el sesgo en porcentaje para cada participante estimado por el CENAM de acuerdo a las siguientes fórmulas.

CV = desviación estándar/media x 100

Sesgo= (valor obtenido por el laboratorio X – VRC)/ VRC x100.

**Tabla 3.** Resultados obtenidos en fracción de número de copias (% cp/cp) por los laboratorios participantes para el DMR 436 IIIa en el ENC 2 utilizando el calibrante plasmídico ERM-AD413 para la medición de secuencias de MON 810.

Código	Promedio	CV estimado ó reportada	Sesgo % respecto a I V
<b>3309</b>	1.20	-	328.6
<b>3340</b>	0.7	12.4	160.3
<b>3362</b>	0.3	-	7.1
<b>3374</b>	18.85	11.3	6633.5
<b>3599</b>	0.25	36.5	11.90
<b>3626</b>	0.29	1.6	3.6
<b>3501</b>	0.25	37	-10.7

**Tabla 4.** Resultados obtenidos en fracción de número de copias (% cp/cp) por los laboratorios participantes para el DMR 436 IVa en el ENC 2 utilizando el calibrante plasmídico AD413 para la medición de secuencias de MON 810.

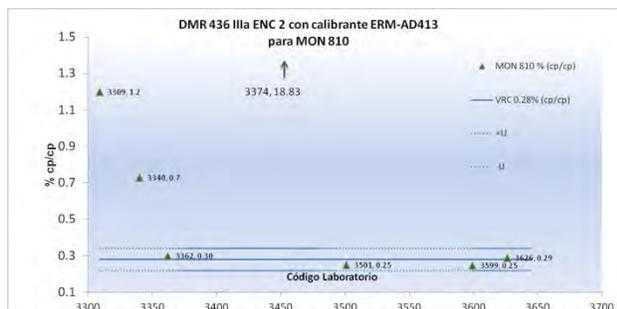
Código	Promedio	CV estimado ó reportada	Sesgo % respecto a I VR
<b>3309</b>	6.9	-	885.7
<b>3340</b>	1.90	15.5	171.5
<b>3362</b>	0.78	0.011	11.45
<b>3374</b>	38.51	17.2	5402.1
<b>3599</b>	0.74	36.29	6.19
<b>3626</b>	1.09	1.6	55.7
<b>3422</b>	0.13	9.1	-81.6
<b>3645</b>	0.74	3.7	6.3

**Tabla 5.** Resultados obtenidos en fracción de número de copias (% cp/cp) por los laboratorios participantes para el DMR 436 Va en el ENC 2 utilizando el calibrante plasmídico AD413 para la medición de secuencias de MON 810.

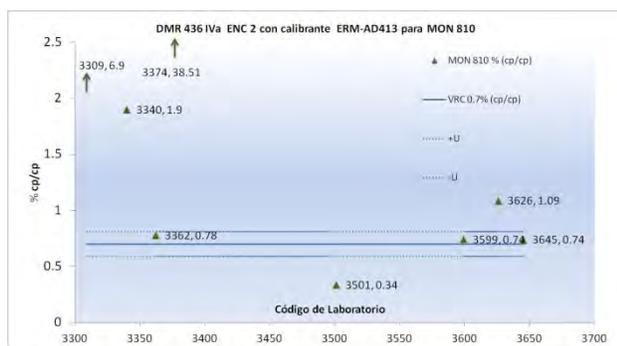
Código	Promedio	CV estimado ó reportada	Sesgo % respecto al VR
<b>3309</b>	4.6	-	7.5
<b>3340</b>	13.0	18.0	204.6
<b>3362</b>	5.0	0.008	16.6
<b>3374</b>	256.9	8.3	5902.9
<b>3599</b>	4.29	15.66	0.16
<b>3626</b>	4.52	1.6	5.6
<b>3422</b>	0.4	22.4	-91.0
<b>3645</b>	4.72	3.3	10.2

3.2. El análisis comparativo de los resultados que reportan los laboratorios por cada nivel de concentración para las muestras en estudio DMR-436-IIIa, DMR-436-IVa y DRMR-436-Va se muestra en las Figuras 1, 2 y 3 donde se presentan los

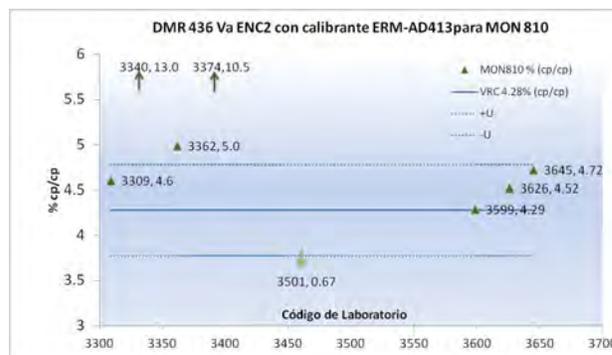
resultados cuantitativos obtenidos por los 8 laboratorios que reportaron el contenido del evento MON 810 en las muestras de estudio en fracción de número de copias, en estas no están incluidos los resultados del laboratorio 3422 que reportó resultados cuantitativos solo para el promotor 35S. Cada laboratorio participante está representado por su código y separado por una coma se indica el valor que reporta.



**Fig. 1.** Resultados obtenidos por los laboratorios participantes para el DMR 436 IIIa en el ENC 2 utilizando el calibrante plasmídico ERM-AD413 para la medición de secuencias de MON 810.



**Fig. 2.** Resultados obtenidos por los laboratorios participantes para el DMR 436 IVa en el ENC 2 utilizando el calibrante plasmídico ERM-AD413 para la medición de secuencias de MON 810.



**Fig. 3.** Resultados obtenidos por los laboratorios participantes para el DMR 436 Va en el ENC 2 utilizando el calibrante plasmídico ERM-AD413 para la medición de secuencias de MON 810.

#### 4. DISCUSIÓN

En esta segunda etapa, los laboratorios participantes fueron capaces de reportar correctamente la presencia de material GM correspondiente al evento MON 810 y/o p35S en los materiales de prueba. Las capacidades de detección y cuantificación de OGMs quedaron manifiestas, con un buen nivel analítico entre los laboratorios seleccionados participantes. Adicionalmente a los 13 laboratorios participantes en este estudio, dos laboratorios más fueron invitados y recibieron muestras de estudio, sin se abstuvieron de reportar resultados aún cuando en la primera etapa, uno de ellos demostró capacidad de medición cuantitativa. El número de participantes que registró resultados cuantitativos fue suficiente para llevar a cabo la integración y estadísticas de desempeño necesarias.

En lo general, los resultados del ENC 2 son consistentes, y de acuerdo a los comentarios de los participantes, el estudio fue útil para incorporar protocolos de análisis armonizados así como para identificar aspectos importantes sobre la metodología y limitaciones particulares.

Dos laboratorios, 3524 y 3309 reportaron resultados nominales, de estos el 3309 realizó una estimación cuantitativa en las muestras, encontrando un resultado satisfactorio para la muestra DMR 436 Va con la concentración más alta de las muestras motivo de este estudio.

Debido a las características técnicas del equipo (existencia de menos filtros) al laboratorio 3374 no le fue posible utilizar la sonda hidrolítica FAM-TAMRA proporcionada para realizar el proceso de

cuantificación y presenta un sesgo de medición considerable respecto al VR.

El laboratorio 3493 utilizó el método de cuantificación de SYBR-Green, sus resultados fueron reportados en términos de masa total de ADN objetivo en la muestra problema y para cuestiones gráficas sus resultados fueron representados como positivo.

El laboratorio 3422 presenta resultados muy alejados de los valores de referencia probablemente debidos al calibrante utilizado para la cuantificación del p35S.

El laboratorio 3340 reporta resultados en fracción de número de copias que manifiestan un sesgo constante hacia valores dos veces ó más superiores al valor de referencia.

Los laboratorios 3362, 3599, 3626, 3645 y 3501 reportaron resultados comparables al valor de referencia certificado en número de copias.

En resumen, de las Figuras 1, 2 y 3, es posible observar que aún cuando los valores reportados por los laboratorios son próximos a los valores reales, solo cuatro laboratorios reportan datos dentro del umbral de incertidumbre, lo que podría argumentar limitaciones para realizar detección a bajos niveles de concentración. En contraste, cuando se analizan los resultados para las muestras con mayor contenido de material GM, de los ocho laboratorios con capacidad para realizar análisis cuantitativo por tiempo real y cuyos resultados son presentados en este artículo, cinco obtienen resultados dentro de los límites de confianza (Figura 3), este hecho posiblemente sea adjudicable a los límites de detección y cuantificación de las metodologías utilizadas.

En este ENC 2 en que se proporcionó además de las tres muestras problema a todos los laboratorios, un calibrante plasmídico, las sondas y cebadores diseñados para amplificar regiones específicas conforme a protocolos internacionales, incrementó significativamente el número de resultados que fue posible obtener por parte de los laboratorios que colaboraron, incrementando el número de resultados cuantitativos recibidos.

## 5. CONCLUSIONES

Con los métodos de medición utilizados en este estudio se encontraron los siguientes parámetros de validación:

Límite de detección: 5 cp por microlitro son detectables

Límite de cuantificación: De 20 a 50 cp por microlitro ó 0.1 % de MON 810, HMG.

Repetibilidad del método de medición: En el intervalo de concentración estudiado se reporta de 15 a 30 %.

Reproducibilidad:  $\leq 30$  % en todo el intervalo de medición utilizado.

En esta etapa del estudio no se proporcionó calibrante para la armonización de las mediciones del promotor 35S aunque sí se proporcionaron materiales genéricos (sonda y primers correspondientes a los equipos que manejan los laboratorios participantes) para ser utilizados en la determinación del contenido GM en las muestras problema, por lo que en el caso de los laboratorios que decidieron cuantificar P35S, fueron utilizados los calibrantes disponibles en los laboratorios que reportaron resultados.

De los resultados obtenidos para el p35S comparados con los obtenidos para el evento específico, en un mismo material de referencia ó muestra problema, se observó que se reportan valores mayores al valor de referencia certificado para el evento específico en el caso de p35S, esto se debe posiblemente a la presencia de trazas de un evento adicional al específico MON 810 en las muestras de estudio.

## REFERENCIAS

- [1] ISO 24276:2006 Foodstuffs -- Methods of analysis for the detection of genetically modified organisms and derived products -- General requirements and definitions
- [2] ISO 21570:2005 Foodstuffs -- Methods of analysis for the detection of genetically modified organisms and derived products -- Quantitative nucleic acid based methods
- [3] ISO 21571:2005 Foodstuffs -- Methods of analysis for the detection of genetically modified organisms and derived products -- Nucleic acid extraction
- [4] ISO 21569:2005 Foodstuffs -- Methods of analysis for the detection of genetically modified organisms and derived products -- Qualitative nucleic acid based methods
- [5] NMX-CH-164-IMNC-2006, Materiales de referencia Requisitos generales para la competencia de productores de referencia.(Spanish version)
- [6] ISO Guide 35, Reference materials –General and statistical principles for certification, 2006. NMX-CH-165-IMNC Materiales de Referencia. Principios generales y estadísticos para certificación.

- [7] Lipp, M., Bluth, A., Eyquem, F., Kruse, L., Schimmel, H., Van den Eede, G. y Anklam, E. "Validation of a method based on polymerase chain reaction for the detection of genetically modified organisms in various processed foodstuffs". European Food Research Technology 2121,497-504, 2001.
- [8] Studer, E., I. Dahinden, J. Luthy, y P. Hübner. Nachweis des gentechnisch veränderten "Maximizer"-Mais mittels der Polymerase-Kettenreaktion (PCR). Mitteilungen aus dem Gebiet der Lebensmittel und Hygiene 88, 515-524. 1997
- [9] Nava H. et al. Certificación de materiales de referencia conteniendo mezclas de polvo seco de maíz con diferentes fracciones de masa de maíz modificado genéticamente MON 810. SM2010-S1D-3

## RETOS DE LAS MEDICIONES EN LA NANOESCALA

R. Herrera Basurto<sup>1</sup>, B. Simonet Suas<sup>1</sup>, M. Valcárcel Cases<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidad de Córdoba, Departamento de Química Analítica, Campus Rabanales Córdoba España, CP 14071. Tel.: 0034680593855, correo-e: qa2hebar@uco.es

**Resumen:** Se describen los fenómenos que ocurren en las nanodimensiones y la importancia de la Nanometrología para resolver problemas de la sociedad actual. También, se ponen de manifiesto los retos presentes y futuros que tiene la Nanometrología. Se presenta la divergencia de resultados entre técnicas de medición de la distribución de tamaño de partículas en disoluciones de nanodiamantes, como un ejemplo de los retos actuales en la Nanometrología.

### 1. UNA DESCRIPCIÓN BREVE DEL PANORAMA DE LA NANOMETROLOGIA.

En Nanometrología hay un problema básico. No se puede definir con claridad el mensurando. Esto radica principalmente en el poco conocimiento que se tiene sobre el comportamiento de la materia en la escala nano. Un mensurando común donde se cree que se fundamenta este comportamiento es el "tamaño", por ello, la mayoría de las técnicas de

medición se enfocan en la determinación de esta propiedad[1-3].

En la tabla 1, se enlistan algunos de los fenómenos que aparecen en la escala nano y la probabilidad de su aplicación en la solución de problemas actuales, por ello, se sugieren como posibles mensurandos, al menos en el sector industrial.

*Tabla 1. Posibles mensurando en la Nanometrología*

Efecto de la nanoescala (mensurando)	Aplicaciones
Alta relación entre <u>volumen y área de nanoobjetos</u> , enriquecimiento de la reactividad.	Catálisis, celdas solares, baterías, sensores para gases
Bajo nivel de percolación, <u>tamaño de poro</u> .	Conductividad de materiales, sensores
Incremento de la dureza/resistencia al desgaste con decrecimiento del <u>tamaño de grano</u> .	Recubrimientos duros, películas de protección, herramientas
Estrechamiento de la banda conductividad con la disminución del tamaño de grano.	Opto-electrónicos
Alta resistividad con <u>tamaños de grano pequeño</u> .	Electrónicos, componentes pasivos, sensores
Mejor cinética de transporte atómico.	Baterías, almacenaje de hidrógeno
Bajas temperaturas de fusión y sinterización, <u>distribución de tamaño de partícula o nanoobjetos</u> .	Procesamiento de materiales a baja temperatura, quizás con nuevas propiedades
Mejoramiento del desempeño y reducción de la fatiga	Componentes electrónicos y MEMS

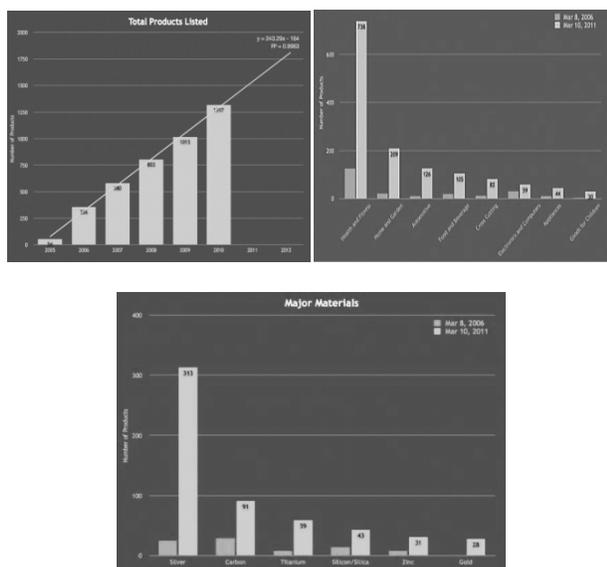
Por otro lado hay varias investigaciones[4-7] sobre la disponibilidad de técnicas para la caracterización de nanoobjetos. Los reportes señalan una amplia gama de instrumentación basada en principios de medición diversos. Estos instrumentos también tienen diferentes y múltiples fuentes de error, por lo que, la combinación de resultados es complicada.

En la figura 1, se observa el desarrollo de productos de consumo masivo que usan nanotecnología, principalmente nanopartículas. Por el sector en el

que se emplean se pueden distinguir que son empleadas en procesos químicos o bioquímicos.

Bien, en el link <http://www.nano-refmat.bam.de/en/>, se encuentra la base de datos de los materiales de referencia, materiales de control de calidad y materiales de referencia certificados disponibles para mediciones en la nanoescala. Se observan avances notables en dispositivos para Nanometrología dimensional, sin embargo, para mediciones de procesos químicos y bioquímicos, son escasos, ya que la mayoría son materiales de

referencia. En noviembre del 2011, el NIST, anunció la emisión del primer material de referencia certificado para nanoestructuras de carbono en disolución, en este caso, nanotubos de carbono de pared simple. El SRM 2483 SWCNT (raw soot)[8], tiene una certificación parcial. Los valores importantes desde el punto de vista de nanotecnología, han quedado con carácter de informativo o de referencia. Por lo que, se sigue careciendo de referencias certificadas para este tipo de nanoobjetos.



**Fig. 1.** Información sobre el crecimiento del uso de nanotecnología en productos de consumo masivo y el tipo de nanopartículas más empleadas por sector. Información obtenida desde [http://www.nanotechproject.org/inventories/consumers/analysis\\_draft](http://www.nanotechproject.org/inventories/consumers/analysis_draft)

En los sistemas reales por lo general hay una distribución de tamaño de nanoobjetos. Para los materiales policristalinos hay una distribución de tamaño de grano (DTG) y de partículas, distribución granulométrica (DTP). Esto puede ser un problema considerable cuando los efectos relacionados con nano-tamaño son estudiados. Un amplio DTP y DTG puede resultar en efectos relacionados con la nanotecnología.

Las partículas en la escala nano tienen una tendencia natural a formar agregados, por lo que, mediciones para partículas individuales es difícil. El medir partículas individuales garantizaría una caracterización apropiada. Alternativas para lograr la dispersión de las partículas requieren de un

tratamiento de muestra con la tecnología adecuada y apropiada en función de la propiedad que se medirá y de la técnica que se empleará.

En la determinación de tamaño de partícula no hay una técnica primaria. Las técnicas de microscopía son las mejor posicionadas, ya que permiten hacer mediciones directas sobre una micrografía de las partículas. Se puede determinar el diámetro o las dimensiones de la nanopartícula, sin embargo, presentan problemas intrínsecos difíciles de resolver. Uno de ellos es lo complicado por demostrar la representatividad de la muestra analizada. Otro es la determinación del daño causado en la superficie por agentes usados en la dispersión, es conocido el efecto de solventes orgánicos[9,10] en la superficie de nanopartículas, pero escapa de la resolución del microscopio. Esto supone inversiones de tiempo y dinero altos para obtener resultados fiables, por lo que, las propiedades productivas del proceso de medición son poco atractivas.

Por lo que uno de los retos actuales es el desarrollo de métodos de preparación de muestra que permitan una dispersión estable de nanopartículas, que las muestras sean representativas, que se reduzcan los tiempos y costos por determinación[5, 11-15]. Por ello, se tendrán que desarrollar métodos de preparación en polvos, en solución, inmersos en polímeros o mezclas con tensoactivos, aceites minerales o tecnologías verdes como los líquidos iónicos (LI) o agua con nanoobjetos funcionalizados.

## 2. EVALUACIÓN DE LA DISPERSIÓN Y DETERMINACIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA EN DISOLUCIONES.

Se prepararon disoluciones de nanoestructuras de carbono (nanodiamantes, nanotubos de pared simple y multiparedes), por medio de diferentes tecnologías de dispersión. En la tabla 2, se indican las dimensiones. Posteriormente se determinó la distribución de tamaño de partícula por diferentes técnicas de análisis, entre ellas, microscopía electrónica de transmisión (TEM), Luz dispersiva (DLS) y nefelometría. Las tecnologías de dispersión que se usaron fueron: solventes orgánicos, líquidos iónicos y tensoactivos. Las disoluciones se prepararon en concentraciones de  $0.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ . Las disoluciones fueron homogeneizadas por métodos de ultrasonido y purificadas con métodos de ultracentrifugado. En los tres casos se lograron disoluciones homogéneas, sobrenadante. La estabilidad de la disolución fue evaluada por

observación directa y mediciones por nefelometría. La muestra que tuvo el tiempo más corto de estabilidad fue la disolución en solventes orgánicos, 4h00, después el líquido iónico, tuvo un tiempo de estabilidad de 5 semanas y los tensoactivos tuvieron estabilidades 2 a 9 meses. No se expresa en detalle estos estudios porque no es parte de este trabajo.

**Tabla 2. Características de las disoluciones preparadas**

Tecnología para dispersión	Tipo de NP	Dimensiones nominal (nm)
Solvente orgánico: Metanol, Acetona, Benceno	Nanodiamantes (ND)	3.2 - 4
Disolución con tensoactivo: NaDBS, SDS, Triton X	Nanotubos de pared simple (SWCNT)	$d > 2$ $l = 5 - 15 \mu\text{m}$
Líquido iónico	Nanotubos multipared (MWCNT)	$d = 20 - 40$ $l = 5 - 15 \mu\text{m}$

Después las disoluciones fueron analizadas por TEM y HRTEM para conocer el grado de des-agregación. Aquí se observó que hay influencia en la generación de agregados en función de la manera en que se coloca la muestra en la rejilla. Se observó que se elimina este efecto si la rejilla se sumerge en la muestra, logrando que los nanoobjetos queden impregnados en ella. Si se usa la colocación por gota se tiende a generar más agregados que no se logra definir si son propios de la solución o por el método de colocación. Las imágenes de campo claro se realizaron en un TEM CM-10 Phillips y un HRTEM FEI - Tecnai30. La cámara es una CCD Megaview III, con resolución 1376 x 1032 píxeles. Software: Análisis v. 3.2 suave-imágenes Las imágenes fueron analizadas con el programa ImagenJ.

La nefelometría es una técnica que determina la concentración de partículas en una solución que utiliza la dispersión de la luz en un ángulo de  $90^\circ$  o  $180^\circ$ , con respecto a la fuente de luz. La fuente de luz puede ser láser o luz monocromática. La relación entre la dispersión y la concentración de partículas no es trivial. La intensidad de la dispersión de la luz es dependiente del tamaño de las partículas y también de otros parámetros como el índice de refracción entre las partículas y los medios de suspensión. La nefelometría se realizó

en el espectrómetro de fluorescencia PTI y software Felix 32. La configuración del detector fue  $90^\circ$ , la ventana de emisión y excitación de 0,5 nm, poder luz de 70 W, usamos emisión de longitud de onda de 500 nm y un intervalo de análisis de 200 nm. Las pruebas se realizaron usando cubeta de cuarzo y un volumen de muestra de 1 ml. Utilizamos el modo de escaneo de emisión para grabar datos por software Felix 32. Las mediciones por nefelometría se realizaron usando una curva de calibración. Los patrones de calibración fueron preparados en el laboratorio con nanodiamantes de tamaños de 3, 9 14 nm. Los patrones fueron preparados de manera similar a las disoluciones problemas.

DLS analiza la distribución de la velocidad de movimiento de las partículas mediante la medición de las fluctuaciones dinámicas de intensidad de la dispersión de la luz causada por el movimiento browniano de la partícula. Esta técnica proporciona un radio o el diámetro hidrodinámico, que se calcula mediante la ecuación de Stokes-Einstein partir de las mediciones anteriores. El equipo empleado fue un Nanosizer-S Malvern, con un detector a  $175^\circ$ , utiliza el software (DTS) (V4.00) para la recolección y análisis de datos. El software recopila e interpreta los datos para el tamaño de partícula. El software proporciona múltiples aspectos e interpretaciones de los datos recopilados desde la muestra: como intensidad, volumen y número, los gráficos de la distribución, así como un análisis estadístico para cada uno. El diámetro de partícula media es calculado por el software de las distribuciones de partícula medida, y el índice de polidispersidad (Pdl) es una medida de la calidad de la determinación. Este equipo fue verificación con un estándar de esferas de poliestireno en suspensión con una distribución de tamaño de  $60 \pm 4$  nm. El volumen de muestra empleado fue 1,0 ml y se usaron cubetas cuadradas desechables.

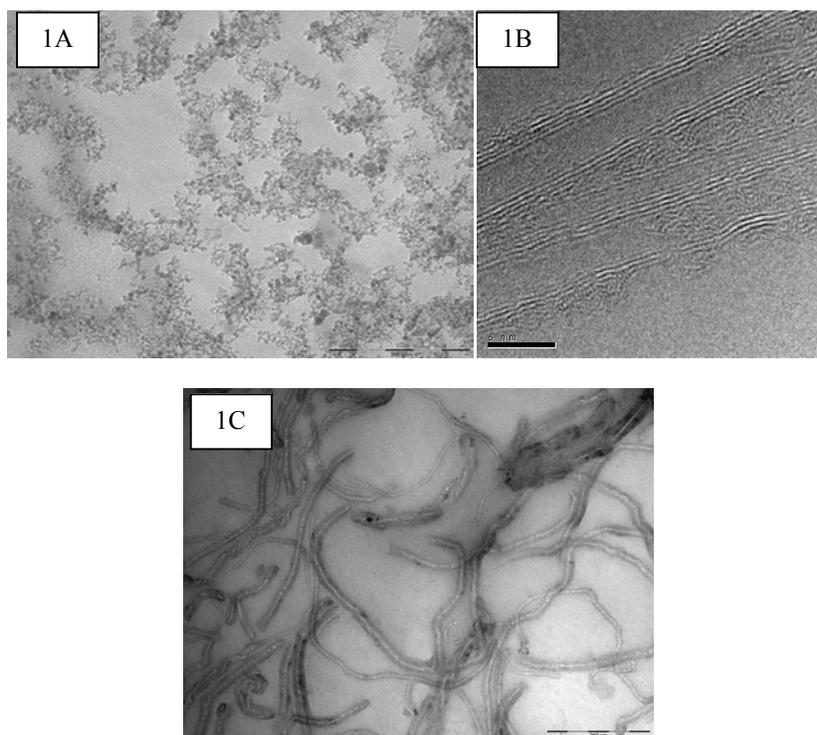
### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se presentan microfotografías de la dispersión de las nanopartículas obtenidas por cada tecnología. En la figura 2 se observa el nivel de des-agregación de cada una de las tecnologías usadas en este trabajo. En la figura 3 se hace una comparación entre tres de las técnicas de medición de tamaño de partícula más comunes por especialidad. Nefelometría se usa en procesos bioquímicos. (DLS) dispersión de luz dinámica se emplea tanto en Química Orgánica, Inorgánica y Química Física. TEM se emplea indistintamente en cualquier proceso de medición de físico o químico.

### 3.1. Resultados por Microscopía

Las imágenes de la figura 2, demuestran el grado de des-agregación que se logra con diferentes tecnologías y diferentes nanoestructuras. En la figura 1A, la muestra es ND. Estas nanoestructuras son inertes y muy estables fueron preparadas con solventes orgánicos y presentaron dispersión de tipo colonias, con pocas partículas individuales. La imagen 1B, es la imagen de SWCNT dispersados en disolución de NaBDS al 0.1% en volumen. Esta muestra es complicada de observarse por el tamaño de SWCNT y por la resolución del equipo. En la

imagen se aprecia la tendencia a la dispersión, aunque también se observan “nodos” de nanotubos. Esta muestra presentó los mejores resultados con esta disolución. La imagen 1C, es la dispersión que se logró con MWCNT en LI. En esta imagen se aprecian nanotubos casi aislados, lo que permite una caracterización de sus propiedades dimensionales. El inconveniente de la tecnología de LI es la eliminación del exceso de LI en el portamuestras que se observará en el microscopio (TEM o HRTEM)



**Fig. 2.** Microfotografía de nanoestructuras de carbono con tecnologías diferentes de dispersión

### 3.2. Resultados de distribución de tamaño

Después de analizar la información obtenida por los diferentes dispersantes, se prepararon disoluciones de ND en NaBDS, usando el método descrito en la sección 2, y se realizaron mediciones por nefelometría, DLS y microscopía con la finalidad de comparar los resultados entre técnicas que “miden la misma propiedad”, en este caso la distribución de tamaño de los ND.

En la figura 3, cada punto de la gráfica representa el valor máximo observado en la distribución de

tamaño para cada muestra en cada una de las técnicas. Las distribuciones en general tuvieron un comportamiento “normal” tipo campana. Existen diferencias notables en la amplitud de cada distribución. Por HRTEM la amplitud de la distribución fue de 1 a 100 nm, DLS de 50 a 500 nm y nefelometría de 1 a 300 nm.

Las diferencias de los resultados tiene varios orígenes. Los resultados obtenidos por nefelometría, indican la presencia de agregados en la muestra, la técnica no es capaz de observar partículas independientes. En el caso de DLS, se

observaba en algunos casos tendencias a forma distribuciones bimodales pero no se confirmo, por lo que, es posible que la técnica pudiera distinguir entre Nanodiamantes individuales y agregados de Nanodiamantes. En TEM se puede observar y medir nanopartículas individuales, por ello, los resultados son muy cercanos al valor nominal. El NaDBS genera miscelas, las cuales, también pueden agruparse y formar agregados, es posible que por nefelometría y DLS se detecte este efecto.

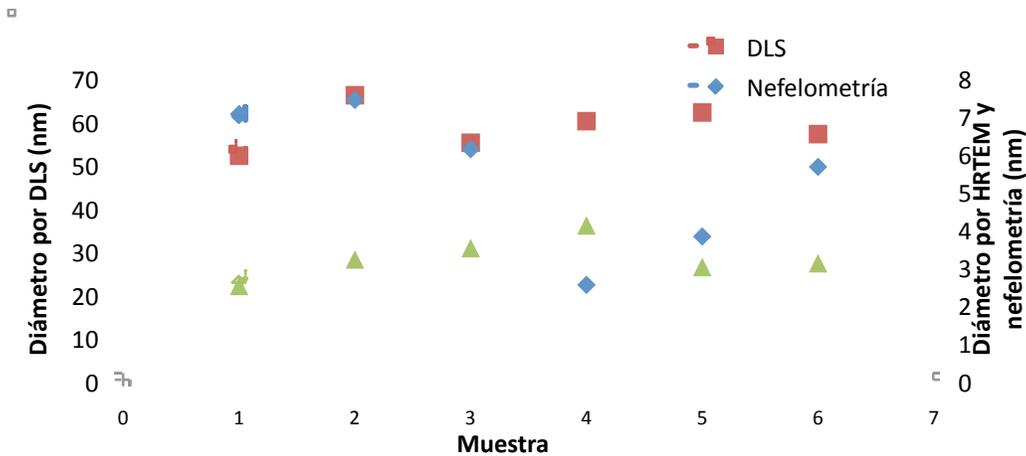
**4. CONCLUSIONES**

- a) La nanotecnología es ya un gran sector de la industria y se espera que continúe creciendo a ritmo muy rápido.
- b) El control preciso y exacto de las dimensiones de los objetos es la cuestión clave de la nanotecnología y la ciencia de la nano-objetos. Las dimensiones de estos objetos están por debajo de 100 nm y la exactitud solicitada con frecuencia es del orden de 0,1 nm. Esto requiere nuevos métodos de medición.

c) Las técnicas de medición desarrolladas para materiales convencionales en muchos casos no se puede simplemente aplicar a las nanoestructuras. Deben elaborarse protocolos especiales para nanoestructuras y nanomateriales. No respetar esto podría conducir a graves errores en la evaluación de resultados.

d) Tecnologías de dispersión de nanopartículas están permitiendo lograr eliminar la falta de solubilidad de las nanopartículas y apoyan el desarrollo de ejercicios de comparación entre diferentes técnicas que se usan en áreas del conocimiento que antes eran distantes.

e) Los resultados obtenidos nos dejan evidencia de la necesidad urgente por tener materiales de referencia y métodos apropiados para la determinación de la distribución de tamaño en estructuras de este tipo. Las cuales tiene implicaciones en industriales, salud, alimentos y toxicológicas, por citar algunas.



	Nefelometría (nm)	DLS (nm)	HRTEM (nm)
M1	7.046	52	2.5
M2	7.418	66	3.2
M3	6.115	55	3.5
M4	2.527	60	4.1
M5	3.807	62	3
M6	5.648	57	3.1
Promedio	5.42	58.7	3.22
Des. Est.	1.90	5.05	0.54

**Fig. 3.** Resultados de la distribución de tamaño por diferentes técnicas.

## AGRADECIMIENTOS

Raúl Herrera Basurto agradece al CONACyT por el apoyo económico recibido a través del registro 163961.

material producers, in (Ed: ISO), Geneve 20 Switzerland 2009.

## REFERENCIAS

- [1] R. K. Leach, et-al, Nanotechnology 2011, 22.
- [2] T. Linsinger, et-al, Trends in Analytical Chemistry 2011, 30.
- [3] P. A. Todua, Measurement Techniques 2008, 51,462.
- [4] ISO, IEC, NIST, OCDE, International workshop on documentary standard for measurement and characterization for nanotechnologies, 2008.  
[www.standardinfo.net/info/livelink/fetch/2000/148478/776082/assets/final\\_report.pdf](http://www.standardinfo.net/info/livelink/fetch/2000/148478/776082/assets/final_report.pdf), consultado Mayo 2012.
- [5] M. J. Poster, J. Small, M. T. Postek, Report final Materials Standards for Enviromental Health and Safety for Engineered Nanoscale Materials, in (Ed: NIST) 2007. [www.nano.org](http://www.nano.org), consultado Julio 2011
- [6] E. Prieto, The metrological infrastructure and the nano word, Memoria del 1° Nano Spain, 2004. [www.cem.org](http://www.cem.org), consultado Mayo 2010.
- [7] W. Lojkowski, R. Turan, A. Proykova, A. aniszewska, Nanometrology, in (Ed: Nanoforum) 2006. [www.nanoforum.org](http://www.nanoforum.org), consultado febrero 2012.
- [8] E. Lin, R. Watters, Certificate of Analysis of SRM 2483 Single-Walled Carbon Nanotubes (raw soot), in (Ed: NIST) 2011.
- [9] Kug-Seung Lee, et-al, ACS Catal., 2012, 739.
- [10] Urszula Dettlaff-Weglikowska, Jean-Michel Benoit, Po-Wen, Ralf Graupner, ergey Lebedkin, gmar Roth, Current Applied Physics 2012, 2, 497.
- [11] Towards a European Strategy for Nanotechnology, 2004.
- [12] L. S. M, H, S. Proc, SPIE, Vol, 4608 p, 116 2001, Workshop on Nanostructure Science, Metrology and Technology.
- [13] Eighth Nanoforum Report on Nanometrology, 2006.
- [14] M. Schattenburg, et-al, Meas. Sci. Technol. 2010, 18.
- [15] ISO REMCO, ISO Guide 34 General requirements for the competence of reference

# PARTICIPACIÓN EN EL ESTUDIO ROUND ROBIN PARA LA DETERMINACIÓN DE LA DISTRIBUCIÓN DEL VECTOR QUIRAL EN UNA MUESTRA DE NANOTUBOS DE CARBONO MONOCAPA

F. Martínez Suárez<sup>1</sup>, Y. Gochi Ponce<sup>2</sup>, Y. E. Perez Cano<sup>2</sup>, C. M. Gómez Cerero<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Centro Nacional de Metrología-División de Materiales Cerámicos  
km 4.5 carretera a Los Cués, El Marqués, Querétaro, C. P. 76246  
(442) 2110500 Ext.3327, [fmartine@cenam.mx](mailto:fmartine@cenam.mx)

<sup>2</sup>Instituto Tecnológico de Oaxaca-Departamento de Ingeniería Química  
Av. Ing. Victor Bravo Ahuja #125 esq. Clz. Tecnológico, C. P. 68030  
(951) 5015016 Ext.224, [yadira.gochi@itoaxaca.edu.mx](mailto:yadira.gochi@itoaxaca.edu.mx)

**Resumen:** Los nanotubos de carbono monocapa o de una sola pared (NTCSP) son un tipo de material con una gran proyección en el futuro. Para cada proceso de producción de nanotubos de carbono, una distribución particular de diámetros de nanotubos es obtenida. El control de estos diámetros es importante, debido a que sus propiedades eléctricas, ópticas, mecánicas, etc, están estrechamente relacionadas con su valor. La organización VAMAS soporta el comercio mundial en productos dependientes de tecnologías de materiales avanzados, a través de proyectos internacionales colaborativos con el objetivo de proveer las bases técnicas para mediciones, ensayos, especificaciones y normas armonizadas. En este trabajo describimos la técnica de espectroscopía Raman utilizada para la medición de la distribución del vector quiral en una muestra de NTCSP. De acuerdo con los espectros Raman obtenidos, el efecto resonante del Modo de Respiración Radial (RBM) es más intenso con la línea láser de 633 nm y la señal RBM más intensa se visualizó a un valor de corrimiento Raman de  $283 \text{ cm}^{-1}$ . Este valor está relacionado con un diámetro de nanotubo de 0.86 nm, y de características semiconductoras con una estructura zigzag.

## 1. INTRODUCCIÓN

El uso de nanotubos de carbono en productos y aplicaciones está creciendo rápidamente [1]. Los diferentes campos de aplicación de estos materiales incluyen mercancías de uso diario, energía, tecnologías de la información y telecomunicaciones, medicina e ingeniería de precisión [2-4]. Lo anterior estimula el desarrollo de metodologías para su caracterización. Las actividades en el grupo de trabajo TWA34 de la organización VAMAS, Proyecto Versailles en Materiales Avanzados y Normas, se enfocan en la medición de la población de nanopartículas (NP's) tales como nanoalambres de metales, NTCSP, nanopartículas magnéticas, nanopulvos y puntos cuánticos [5]. El enfoque de los grupos de trabajo TWA es la normalización e intercomparación de técnicas de medición para la determinación de las características dimensionales, electrónicas, químicas, ópticas, o magnéticas de las nanopartículas. En el caso particular de los NTCSP el "Project 1: Single-Wall Carbon Nanotube Chiral Vector Distribution Determination" recién se ha completado. El objetivo del estudio Round Robin fue proveer las bases para la comparación entre diferentes metodologías, tipos de medición e implementaciones en laboratorios, de la

determinación de la quiralidad para una muestra dada. Algunas técnicas para caracterizar nanotubos de carbono son las siguientes: termogravimetría, espectroscopía NIR, espectroscopía Raman, microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido, microscopía electrónica de transmisión, microscopía electrónica de efecto túnel y de fuerza atómica [6]. El presente trabajo se enfoca en el estudio relacionado a la técnica de espectroscopía Raman.

## 2. EXPERIMENTACIÓN

### Materiales ensayados

#### Muestra VAMAS

La muestra es una solución de nanotubos de carbono en 1% v/v de desoxicolato de sodio. En la figura 1, presentamos la muestra en la condición tal cual fue recibida, está contenida en una botella de vidrio de 1.5 cm de diámetro y 4.8 cm de altura. El volumen de muestra fue de  $\approx 2.5 \text{ mL}$ .

#### Muestra de control

Se utilizó como muestra de control en el proceso de medición un material comercial en forma de polvo, de la marca Carbolex AP-Grade, producido por el método de descarga de arco eléctrico [7]. La especificación del diámetro es de 1.2 a 1.5 nm y 2.5  $\mu\text{m}$  de longitud. El material original es un polvo negro contenido en una botella de vidrio ambar. A partir de éste se preparó una solución de 0.1 mg/L en dimetilformamida (DMF).



**Fig. 1.** Imagen de la muestra VAMAS, tal como se recibió. Consiste de una solución de NTCSP en 1 % v/v de desoxicolato de sodio.

### Preparación de la muestra

Inicialmente no se requirió preparación de la muestra VAMAS. La muestra se analizó directamente en la botella de vidrio que la contenía. La figura 2 muestra el accesorio *Raman Macro sampler Simplex Scientific LLC 208-9001-01* empleado para el análisis.

Posteriormente, la preparación de la muestra consistió en tomar una gota de la misma y colocarla sobre la superficie de una placa de cobre o vidrio. En la figura 3 se puede apreciar esta condición experimental.



**Fig. 2.** Imagen del accesorio *Raman Macro sampler Simplex Scientific LLC 208-9001-01* insertado en el objetivo del espectrómetro Raman DXR.



**Fig. 3.** Imagen de la platina del espectrómetro Horiba Jobin Yvon. Una gota de la muestra se colocó sobre la superficie de una placa de vidrio.

### Instrumentos para la caracterización

Se utilizaron tres instrumentos, con las siguientes condiciones de medición:

1) Microscopio Raman Thermo Fischer Scientific modelo DXR.

Láser 532 nm, rejilla 900 líneas/mm, potencia 4 mW, objetivo 10X.

Láser 780 nm, rejilla 400 líneas/mm, potencia 1 mW, objetivo 10X.

2) Microscopio Raman Dilor modelo Labram 1.

Láser 488 nm, rejilla 1800 líneas/mm, potencia 30 mW, objetivo 10X.

Láser 632.8 nm, rejilla 1800 líneas/mm, potencia 5 mW, objetivo 10X.

3) Microscopio Raman Horiba Jobin Yvon.

Láser 520 nm, rejilla 1800 líneas/mm, potencia 0.1 mW, objetivo 10X.

Láser 633 nm, rejilla 1800 líneas/mm, potencia 4.3 mW, objetivo 10X.

Láser 785 nm, rejilla 1800 líneas/mm, potencia 1 mW, objetivo 10X,

### Método aplicado

El espectro Raman de la muestra VAMAS, se obtuvo al analizar la muestra en la condición tal cual fue recibida, directamente en el equipo Thermo Fischer DXR, utilizando el accesorio Raman Macro Sampler Simplex LLC 208-9001-01, ver figura 2. En el caso del espectrómetro Dilor, una gota de la muestra se colocó sobre una placa de cobre. Para el espectrómetro Horiba, una gota más pequeña se colocó sobre la placa de vidrio (caja Petri).

Los espectros obtenidos se analizaron con el programa OMNIC. El valor del corrimiento Raman ( $\text{cm}^{-1}$ ) y la intensidad (cps) para cada señal Raman identificada fueron medidos.

Los valores del diámetro de nanotubos de carbono se calcularon con el valor del corrimiento Raman, utilizando la ecuación 1, que es aplicada para nanotubos en conjunto:

$$d_t = 234/(\omega_{RBM} - 10) \dots\dots\dots (1)$$

Donde:

$d_t$  es el diámetro del nanotubo en nm.  
 $\omega_{RBM}$  es el valor de corrimiento Raman para la señal RBM en  $\text{cm}^{-1}$ .

Es posible calcular el diámetro, ángulo quiral, propiedades electrónicas (semiconductor o metálico) y el tipo (zigzag, sillón, o quiral) para cada nanotubo con índices  $n, m$ , [8,9].

Las siguientes ecuaciones se utilizaron para clasificar los nanotubos en la muestra VAMAS:

Diámetro del nanotubo ( $d_t$ ) en nm

$$d_t = \frac{a}{10\pi} \sqrt{n^2 + m^2 + nm} \dots\dots\dots (2)$$

Ángulo quiral en grados

$$\theta = \tan^{-1} \left( \frac{\sqrt{3}m}{m+2n} \right) \dots\dots\dots (3)$$

Tipo de nanotubo

$$n-m=3q \dots\dots\dots (4)$$

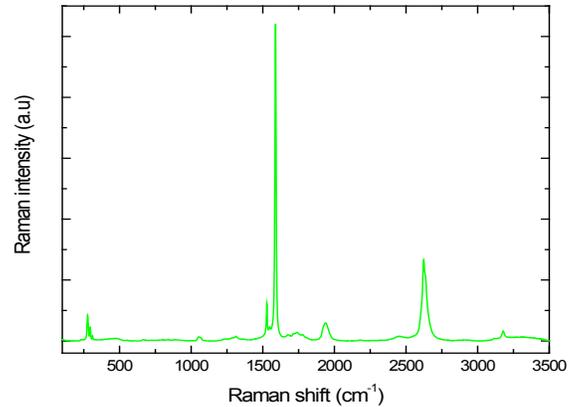
$q$  es un entero, si  $n-m$  es un entero múltiplo de 3 entonces el tubo es metálico, en el otro caso es semiconductor.

### 3. RESULTADOS

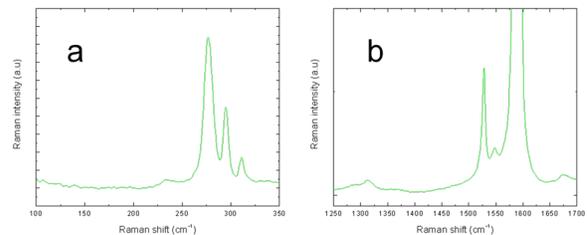
#### 3.1. Resultados para láseres de 532 y 780 nm (baja resolución).

La muestra VAMAS en la condición tal cual fue recibida se midió con el  $\mu$ Raman DXR (Thermo Fischer Scientific). La figura 4 presenta el espectro Raman obtenido con la línea láser de 532 nm. Las condiciones de medición fueron 4 mW, apertura 25  $\mu\text{m}$ , 15 barridos. En la figura 5 a) se presenta la región de los modos RBM y en la 5 b) la región de los modos de vibración para las bandas D y G. Por

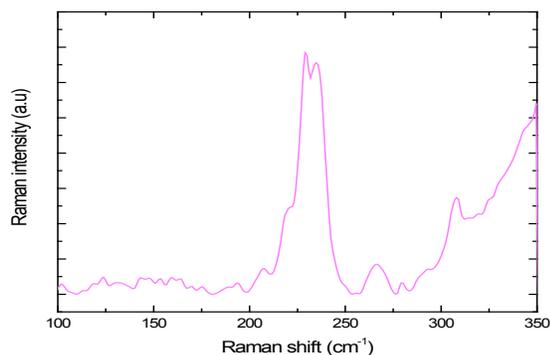
otra parte, en la figura 6 se puede observar el espectro obtenido con la línea láser de 780 nm. En estos espectros se pueden identificar señales Raman para los modos RBM (276, 295 y 311  $\text{cm}^{-1}$ ), banda D (1313  $\text{cm}^{-1}$ ), banda G (1528-1589  $\text{cm}^{-1}$ ), iTOLA (1939  $\text{cm}^{-1}$ ), banda G' (2623  $\text{cm}^{-1}$ ) y sobretono G (3177  $\text{cm}^{-1}$ ).



**Fig. 4.** Espectro Raman de la muestra VAMAS obtenido con el accesorio Sampler Simplex Scientific LLC 208-9001-01 acoplado al espectrómetro Thermo Fischer DXR y utilizando la línea láser de 532 nm.



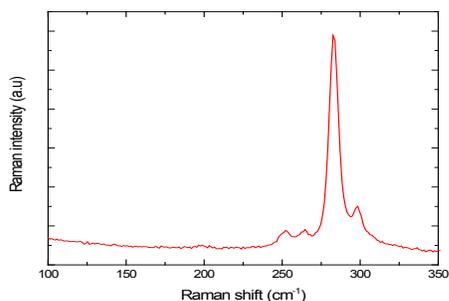
**Fig. 5.** Espectro Raman de la muestra VAMAS obtenido con la línea láser 532 nm en el espectrometro Thermo Fischer DXR. a) región de los modos RBM. b) región de los modos de vibración para las bandas D y G.



**Fig. 6.** Espectro Raman de la muestra VAMAS obtenido en el espectrómetro Thermo Fischer DXR utilizando la línea láser de 780 nm. Se presenta la región de los modos de vibración RBM.

### 3.2. Resultados para láser de 632.8 nm (alta resolución).

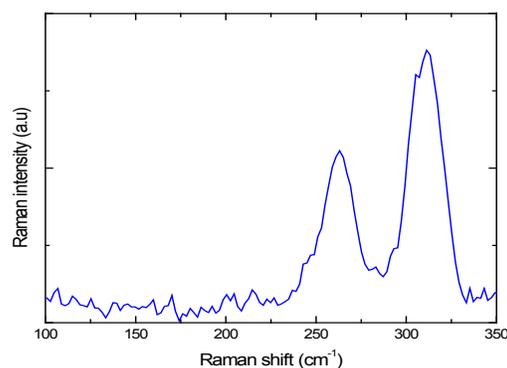
Las mediciones realizadas con la línea láser de 632.8 nm se realizaron en el espectrómetro Dilor modelo Labram II. Las condiciones de medición empleadas fueron  $\approx 5$  mW, rejilla de 1800 líneas/mm, objetivo 50X, 120 s de integración. El espectro en la región entre 100 a  $350\text{ cm}^{-1}$  puede visualizarse en la figura 7.



**Fig. 7.** Espectro Raman de la muestra VAMAS, obtenido en el espectrómetro Dilor, Labram II, utilizando la línea láser de 632.8 nm. Se presenta la región de los modos de vibración RBM.

### 3.3. Resultados para láser de 488 nm (alta resolución).

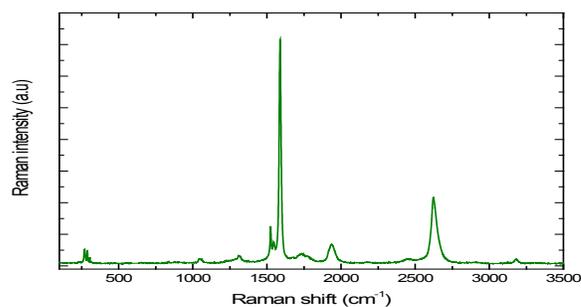
El espectro Raman obtenido en el espectrómetro Dilor Labram II, utilizando las condiciones de medición  $\approx 30\ \mu\text{m}$ , rejilla de 1800 líneas/mm, 60s de tiempo de integración, se puede visualizar en la figura 8.



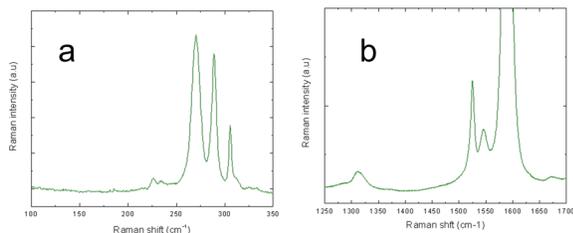
**Fig. 8.** Espectro Raman de la muestra VAMAS, obtenido con la línea de 488 nm en el espectrómetro Dilor Labram II. La región de los modos de vibración RBM puede ser visualizada.

### 3.4. Resultados para láser de 520 nm (alta resolución).

El espectro Raman adquirido en el espectrómetro Horiba Jobin Yvon, puede visualizarse en las figuras 9 y 10.



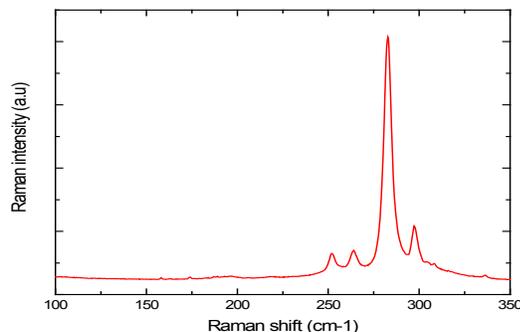
**Fig. 9.** Espectro Raman de la muestra VAMAS adquirida con la línea láser de 520 nm. Las señales Raman para NTCSF en un intervalo más completo pueden visualizarse.



**Fig. 10.** Detalle del espectro Raman de la Figura 9, se presenta a) la región correspondiente a los modos de vibración RBM y b) de los modos D y G .

### 3.5. Resultados para láser de 633 nm (alta resolución).

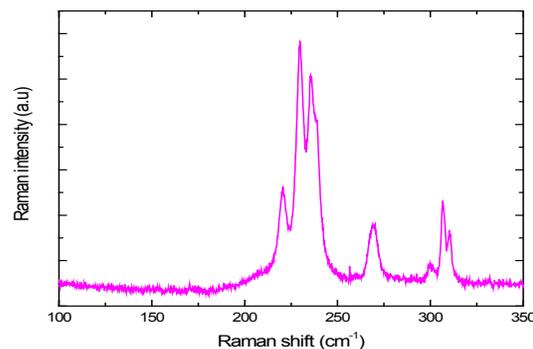
En la figura 11 se presenta el espectro Raman de la muestra VAMAS, obtenido en el espectrómetro Horiba Jobin Ybon y utilizando un láser de 633 nm.



**Fig. 11.** Espectro Raman de la muestra VAMAS obtenido con la línea láser de 633 nm en el espectrometro Horiba Jobin Ybon. Se presenta la región de los modos de vibración RBM.

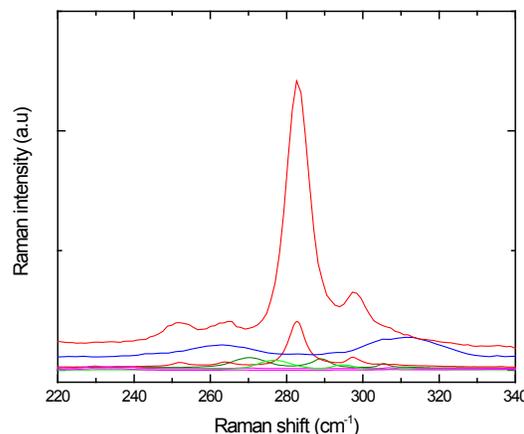
### 3.6. Resultados para láser de 785 nm (alta resolución).

El espectro Raman adquirido en el espectrómetro Horiba Jobin Ybon, utilizando el láser de 785 nm, es presentado en la figura 12.



**Fig. 12.** Espectro Raman de la muestra VAMAS obtenido con la línea láser de 780 nm. Se presenta la región correspondiente a los modos de vibración RBM.

A manera de resumen, en la figura 13 se pueden visualizar los espectros para la muestra VAMAS adquiridos en cada equipo. Se presenta la región de corrimiento Raman entre 220 a 340 cm<sup>-1</sup>, correspondiente a los modos de vibración RBM y que es la región de interés para este trabajo.



**Fig. 13.** Imagen con los espectros Raman para la muestra VAMAS adquiridos para cada línea láser: Azul-láser de 488 nm; Verde-láser de 532 nm; Rojo-láser de 633 nm, Magenta-láser 780nm. Se presentan en una misma escala de intensidad (cps).

El programa OMNIC se utilizó para medir los valores del corrimiento Raman y la intensidad de las señales Raman identificadas en los espectros mostrados en la Figura 13. La ecuación 1 y los valores de corrimiento Raman, fueron utilizados para calcular el diámetro de los nanotubos. Estos

valores se compararon con la bibliografía, los índices  $n,m$  se establecieron mediante las ecuaciones 2-4 y se asignaron el ángulo quiral, así como el tipo de nanotubo. En la tabla 1 se presentan estos valores para cada nanotubo identificado.

**Aseguramiento de la calidad de las mediciones**

Se utilizaron dos muestras, una de silicio de alta pureza y otra de nanotubos de carbono en solución, para cubrir este aspecto.

**Muestra de silicio**

La escala de corrimiento Raman de cada espectrómetro se verificó con una muestra de silicio de alta pureza. En la tabla 2 se presentan los valores obtenidos con los diferentes instrumentos utilizados.

**Tabla 2.** Valores de corrimiento Raman para la muestra de silicio de alta pureza.

Instrumento	Valor de corrimiento Raman (cm <sup>-1</sup> )
Thermo Fischer DXR	520.89 (láser 532 nm)
	520.81
	520.76 (láser 780 nm)
Labram II, Dilor	519.17
	520.3 (láser 514.5 nm)
Horiba Jobin Ybon	525.21 (láser 632.8 nm)
	520.4 (láser 633 nm)
	520.6

**Muestra de control**

Una muestra de control se utilizó en forma de polvo y en solución. La solución se preparó en una concentración de 0.1 mg/mL de dimetilformamida (DMF). La especificación para este material indica un diámetro de 1.2-1.5 nm. Los resultados del diámetro de nanotubo, obtenidos con la metodología descrita anteriormente son presentados en la Tabla 3.

**4. DISCUSIÓN**

La espectroscopía Raman es una técnica de caracterización de materiales, que permite de manera ágil y sencilla obtener información relacionada a la estructura molecular de ellos. En el caso de los materiales a base de carbono, entre

ellos los denominados nanotubos de carbono, como se puede apreciar en las Figuras 4 y 9 se puede obtener su “huella molecular”. En dichas Figuras y de acuerdo a la bibliografía se pueden apreciar señales, características a los siguientes valores de corrimiento Raman:

- 240-320 cm<sup>-1</sup> (modos RBM),
- 1300-1600 cm<sup>-1</sup> (modos D and G),
- 1939 cm<sup>-1</sup> (modo iTOLA),
- 2623 cm<sup>-1</sup> (banda G’),
- 3177 cm<sup>-1</sup> (sobretono G).

La facilidad del análisis es apreciable por el uso del accesorio respectivo, que nos permite analizar la muestra en la condición tal cual llega al laboratorio, lo que se puede reflejar en una disminución en el tiempo de análisis.

El análisis de nanotubos de carbono por espectroscopía Raman involucra una señal de gran relevancia para discernir entre nanotubos de una sola capa o multicapa, que es la derivada del fenómeno del modo de vibración de respiración radial, conocidos como modos RBM’s y que se encuentran en la región comprendida entre 50-350 cm<sup>-1</sup>. Estas señales se identifican claramente en los espectros de las muestras VAMAS y de control.

Uno de los puntos relevantes en la metodología para la medición del diámetro de los nanotubos de carbono es el establecimiento de los factores de la ecuación 1. Diferentes grupos han propuesto o estimado estos factores de acuerdo a principios fundamentales [8,9]. Otra alternativa ha sido aislar nanotubos con quiralidades muy específicas. En nuestro caso empleamos la relación proporcionada por el fabricante del instrumento [10,11]. Y es que, por otra parte, se carece de materiales de referencia certificados para este fin. Recientemente el Instituto Metrológico de E.E.U.A. ha liberado un material de referencia que puede ser útil para este tipo de mediciones [12].

De acuerdo a los resultados obtenidos para la muestra de control y que nos indican que el diámetro determinado, 1.441-1.534 nm, se encuentra dentro de las especificaciones indicadas, 1.2-1.5 nm, consideramos la metodología validada para aplicarla a la muestra VAMAS.

Las señales identificadas en los espectros Raman de la muestra VAMAS nos indican valores de diámetro de nanotubos de una sola pared en el

intervalo de 0.818-1.067 nm. Y la señal con mayor intensidad corresponde a un diámetro de 0.862 nm.

Uno de los factores a evaluar con más detalle es el uso y tipo de dispersantes para tener a la muestra en solución. En este caso se emplearon DMF para la muestra de control y desoxicolato de sodio para la muestra VAMAS.

Hasta el momento está pendiente el informe final del estudio Round Robin para poder determinar la exactitud de nuestras mediciones.

## 5. CONCLUSIONES

El accesorio Raman Macro Sampler Simplex para muestras líquidas permite reducir significativamente el tiempo de medición y el deterioro de la muestra por espectroscopía Raman.

En concordancia con las Figuras 4-11, las señales Raman típicas para muestras que contienen nanotubos de carbono de una sola pared se identificaron en la muestra VAMAS:

240-320  $\text{cm}^{-1}$  (modos RBM),  
1300-1600  $\text{cm}^{-1}$  (modos D and G),  
1939  $\text{cm}^{-1}$  (modo iTOLA),  
2623  $\text{cm}^{-1}$  (banda G'),  
3177  $\text{cm}^{-1}$  (sobretono G).

El efecto Raman resonante del modo de vibración radial es más intenso con la línea láser de 633 nm y la señal Raman más intensa se identificó a un valor de corrimiento Raman de 283  $\text{cm}^{-1}$ . Este valor se relaciona con un diámetro de nanotubo de una sola pared de 0.86 nm, de tipo semiconductor, y con estructura zigzag.

Otras señales Raman identificadas tienen una correlación con nanotubos:

(7,5)  
(11,0)  
(7,6)  
(13,0)  
(11,9)  
(12,3)

Estos nanotubos están en el intervalo de 0.81-1.08 nm de diámetro y la mayoría son de tipo semiconductor.

## AGRADECIMIENTOS

Martinez-Suarez F. agradece el apoyo otorgado por el CINVSTAV-Unidad Querétaro y el IPN-CNMN

para facilitar los espectrómetros Raman de alta resolución. Gomez-Cerero C. M. y Perez Cano Y. E. agradecen la beca del programa SIDEPRO otorgada por el CENAM.

## REFERENCIAS

- [1] Global Carbon Nanotubes Market to Reach US\$7.72 Billion by 2015. According to a New Report by Global Industry Analysts, Inc. [http://www.prweb.com/releases/carbon\\_nanotubes/nanotechnology/prweb4482634.htm](http://www.prweb.com/releases/carbon_nanotubes/nanotechnology/prweb4482634.htm), 14 de agosto de 2012.
- [2] M.A.J. Veld y colaboradores, The Wondrous World of Carbon Nanotubes, Eindhoven University of Technology, 23 de febrero de 2003,
- [3] Nanotechnology Products and Applications, <http://www.nanowerk.com/products/products.php>, 14 de agosto de 2012.
- [4] F. Zhou, D. Xing, Z. Ou, B. Wu, D. Resasco, W. R. Chen Cancer photothermal therapy in the near-infrared region by using single-walled carbon nanotubes. *Journal of Biomedical Optics* 14(2), 021009 (March/April 2009).
- [5] VAMAS TWA34 Nanoparticle populations. <http://www.vamas.org/twa34/index.html>
- [6] S. Freiman, S. Hooker, K. Migler, S. Arepalli, Measurements Issues in Single Wall Carbon Nanotubes, NIST SP96-19, March 2008.
- [7] Carbon nanotube, single-walled, 519308 Aldrich. <http://www.sigmaaldrich.com/mexico.html>. 14 de agosto de 2012.
- [8] G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, P. Avouris, Edts. Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties and Applications, Springer-Verlag, Berlin año 2001 pages 723-840.
- [9] Chirality and symmetry of Nanotube. <http://www.photon.t.u-tokyo.ac.jp/~maruyama/kataura/chirality.html>
- [10] Dr. Gary Ellis. Introducción a la espectroscopía Raman para el estudio de materiales de carbono. 2006 Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, CSIC, Madrid.
- [11] DXR Raman Microscope. Carbon Nanotubes [http://www.thermoscientific.com/ecomm/servlet/productsdetail\\_11152\\_L11148\\_91245\\_119617\\_05\\_-1](http://www.thermoscientific.com/ecomm/servlet/productsdetail_11152_L11148_91245_119617_05_-1)
- [12] SRM 2483 Single-Wall Carbon Nanotubes (Raw Soot). [https://www-s.nist.gov/srmors/view\\_detail.cfm?srm=2483](https://www-s.nist.gov/srmors/view_detail.cfm?srm=2483), 13 de agosto de 2012.

**Tabla 1.** Valores calculados para diámetro, ángulo quiral y tipo de nanotubo, estimados a partir de las señales Raman de los espectros de la muestra VAMAS.

(n,m)	$d_t$ (nm)	$\theta$ (grad)	n-m=3q	Tipo	cps
(7,5)	0.818	24.5°	semiconductor	quiral	218
<b>(11,0)</b>	<b>0.862</b>	<b>0°</b>	<b>semiconductor</b>	<b>zigzag</b>	<b>1887</b>
(7,6)	0.882	24.46°	semiconductor	chiral	488
(13,0)	1.018	0°	semiconductor	zigzag	71
(11,4)	1.045	14.92°	semiconductor	quiral	91
(12,3)	1.067	10.89°	metálico	quiral	107

**Tabla 3.** Valores del diámetro de nanotubos obtenidos para la muestra de control.

Instrumento	Diámetro del nanotubo (nm)	Comentarios
Thermo Fischer DXR	1.441 (532 nm)	Muestra líquida, NTCSP en DMF
	1.521 (780 nm)	
Horiba Jobin Ybon	1.471 (532 nm)	Muestra en polvo
	1.481 (633 nm)	
	1.534 (783 nm)	

# EFFECT OF SPARK PLASMA SINTERING TEMPERATURE IN A MCrAlY ALLOY

Jonathan C. Sánchez G.<sup>1</sup>, Fernando Juárez L.<sup>1</sup>, Ricardo Escalona<sup>1</sup>, José. M. Juárez G.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Instituto Politécnico Nacional-CIITEC, Cerrada Cecati s/n Col. Santa Catarina, México D.F. C.P. 02250,

<sup>2</sup>Centro Nacional de Metrología-CENAM, km 4.5 carretera a Los Cués, El Marqués, Qro. México C.P. 76246.

tel. 57296000 ext. 68306. jcsg80@hotmail.com

**Abstract:** MCrAlY alloys are subjected to extensive research efforts to develop applications in gas turbine due to their high specific young's modulus and strength, and to their good oxidation and corrosion resistances. However, such alloys suffer from limited ductility at room temperature and creep resistance at service temperature (950- 1100° C). From a technological point of view, the current limitations are due to a large scattering in mechanical properties resulting from correlated chemical and structural heterogeneities, to manufacturing difficulties and high costs. In the present study, the spark plasma sintering technique is used to densify commercial alloy MCrAlY. Such powder was sintered at temperatures ranging between 900 and 1050° C to yield various microstructures. Microstructural and porosity evaluation was investigated by using scanning electron microscopy and chemical analysis. SPS process appears to be a promising route to produce MCrAlY alloys for Aircraft applications.

## 1. INTRODUCTION

Spark plasma sintering (SPS) [5] is found to compact powder satisfactorily through the simultaneous application of direct current pulsed of high intensity and of uniaxial pressure. Assisted by the applied pressure, such an electric current induces a temperature elevation within the sample by joule's effect, at least in metallic materials, thus leading to powder sintering.

The emerging theme from the large majority of investigations of current activated sintering is that it has decided advantages over conventional methods including pressureless sintering, hot-pressing, and others. These advantages include: lower sintering temperature, shorter holding time, and marked comparative improvements in properties of materials consolidated by this method [6].

The present work is devoted to the sintering of MCrAlY superalloy powders by SPS. The use of the SPS technique to optimize superalloys for high temperature application has been little documented. [7-10]. Thus, the present work shows pre treatment results of the MCrAlY powder sintering to be stable the parameters into SPS system.

In the following, the MCrAlY powder characteristics are first introduced, and the SPS sintering process is then presented. The pressure (charge), time (duration of experience) and temperature were

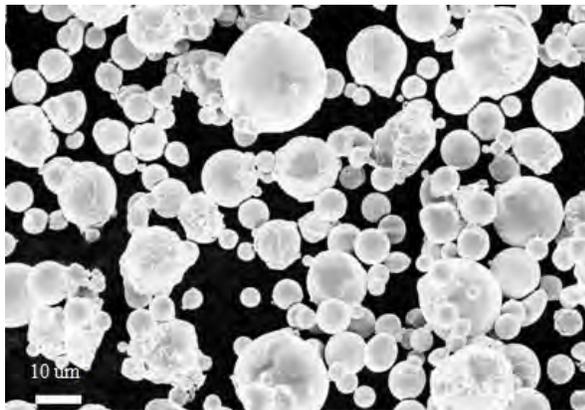
stabled to obtainer samples free of porosity. Scanning electron microscopy (SEM) was carried out to determinate the morphology of specimens sintered. Finally, micro Vickers tests were carried out on the sintered specimens.

## 2. EXPERIMENTAL

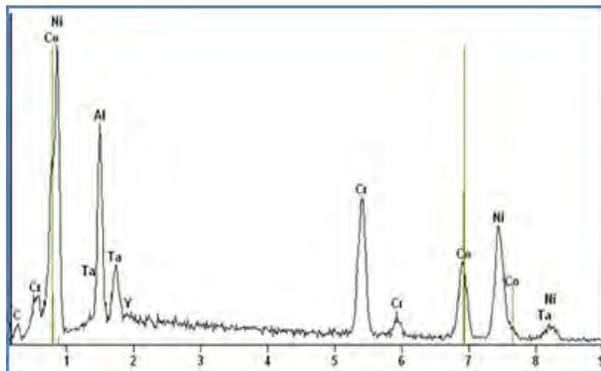
### A. MCrAlY characteristics.

MCrAlY is a prealloyed material, which is mainly composed of Ni with additions of Co (21 wt.%), Cr (19 wt.%), Al (8 wt.%), Ta (5 wt.%) and Y (1 wt.%). Figures 1-2, present a SEM micrograph and the EDS analysis of the as received powder illustrating the spherical shape of the particles. Their skeleton density is 7700 kg/m<sup>3</sup>, while the apparent untapped density of the powder equals 4300 kg/m<sup>3</sup>. Specific surface area was computed from the N<sub>2</sub> adsorption isotherms (recorded at 77K with a Micrometrics Flowsorb II2300), using the BET method and was found to be 0.83 m<sup>2</sup>/g.

This low value is characteristic of a non porous material. Size distribution was determined with a Malvern Mastersizer laser diffractometer. It was found that mean size distribution of the particles is 23 µm, with minimum 0.05 µm and maximum 556 µm.



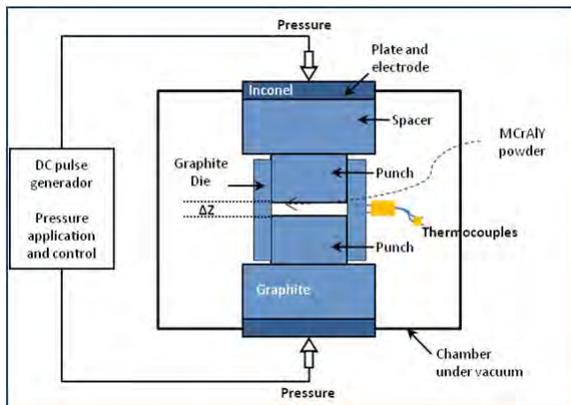
**Fig. 1** Micrograph of the as received powder illustrating the spherical shape of the particles.



**Fig. 2** EDS analysis of the powders

**B. Spark plasma sintering**

The SPS experiments were carried out on a commercial Dr Sinter Sumitomo 1050 apparatus (Sumitomo Coal Mining Co., Japan).



**Fig. 3** Schematic illustration of the SPS technique.

This equipment can supply a direct current of 5000 Amp of intensity under a maximum voltage of 5V. The powder was filled into a graphite die set with a

20 mm wall thickness, placed between two graphite punches of 20 mm diameter. Elements of graphite play both the role of electrodes and plates imparting the pressure. The sinter chamber is kept under vacuum ( $10^{-2}$  Pa) along the experiments, (Figure 3).

**3. RESULTS**

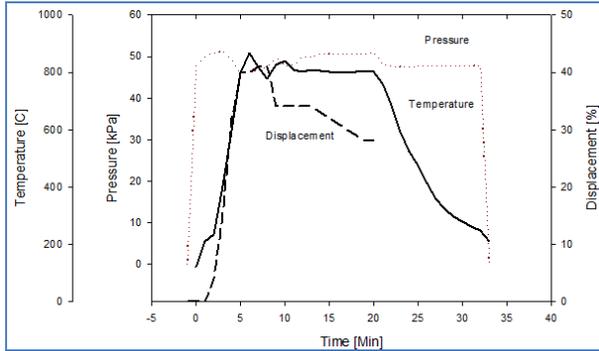
Figures 4-5 show an experimental record of the SPS-processing parameters, i.e. temperature, applied pressure and relative displacement of the punches, as a function of time and the MCrAlY specimen. The relative displacement of the punches is expressed in percentage of the maximum displacement attainable. The temperature curve displays the variation measured by the internal pyrometer. For this illustration, the selected holding temperature was 900°C. The pressure and the current pulses are applied simultaneously. The set pressure was 50 KPa and was applied into the powder in about 3 min.

A heating rate of 150°C/min was programmed, in such a way that the sintering temperature was reached in about 9 minutes. After 15 minutes of holding time at the maximum temperature, the pressure and vacuum are then removed. This results in a pressure which falls quickly, whereas the temperature reduction lasts 7 min to reach 600 °C. The initial temperature drop from 900 to 600°C occurs at a rate of 90°C/min. The figure 3 shows three main steps for the displacement variation, which should be interpreted as follows.

During the initial pressure increase (2.5min), the powder is compressed as a green body. This is followed by a plateau-like stage. Sintering occurs in the final stage as the temperature reaches about 750°C under 50 KN. For this condition, the pressure (applied load) exceeds the yield stress at a temperature above the brittle-ductile transition. Sintering begins taking place in less than 2 min. which means that full densification is achieved at a temperature of 950°C, namely before the holding temperature is reached. The following decrease of the relative displacement is interpreted as a result of the system dilation.

MCrAlY alloy powder was consolidated at temperatures ranging from 800 °C to 1000 °C, charge 15 KN and time maxima 30 minutes. To avoid grain coarsening of the microstructure of sintered specimen, SPS was conducted below the gamma prime temperature, which is about 1140 °C [11].

With the above experimental parameters set, in less than 15 minutes, the sintering of a tablet-like specimen of 20 mm diameter and 3 mm thick was accomplished (Figure 5). No subsequent thermal treatment was applied to the tablets, in such a way that the final microstructure was obtained by one single step.



**Fig. 4** Experimental record of the temperature, applied pressure and relative displacement of the punches as a function of time for one experimental performed at 950 °C in the case of the MCrAlY powders sintering by SPS.

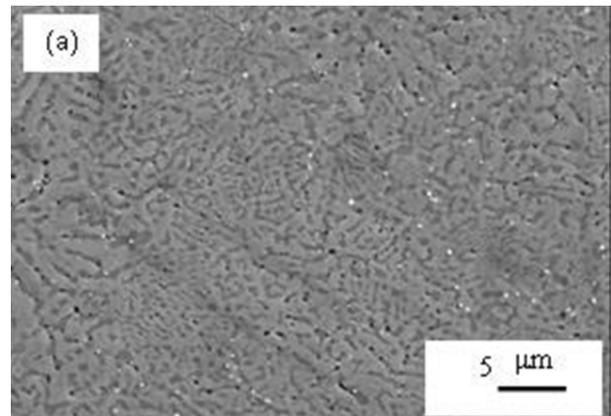


**Fig. 5** MCrAlY specimen like to a tablet.

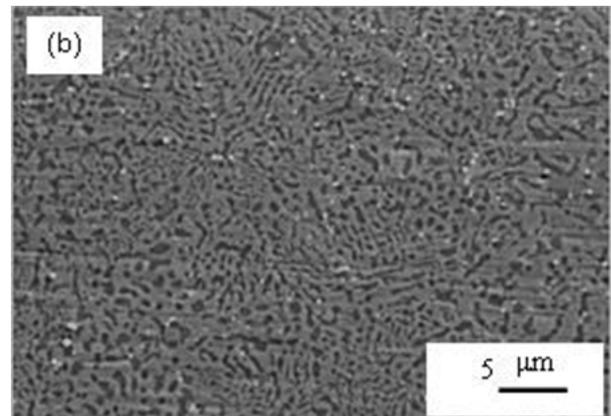
Figures 6-7 displays the microstructures of the MCrAlY alloys sintered at temperature of 900, and 950 °C. SEM analyses of polished surfaces not reveal porosity for the samples sintered at 950 °C, which confirms the major compaction

Figure 6 shows a surface of sintered samples at 900 °C. At this temperature the resulting microstructure still shows characteristics from original structure and is only observed one plastic deformation of the powders.

For all temperatures, the microstructure is mainly composed of two phases, a gray and darkness. EDS qualitative analysis on the samples sintered was possible to identify these areas; the dark gray area with high aluminum content would correspond to a beta phase (NiAl<sub>3</sub>), and the gray area rich in nickel and chromium which would correspond to a gamma phase, finally some rich precipitates in Tantalum would correspond at carbide TaC. The latter is shown in the analysis by energy dispersion spectrometry.



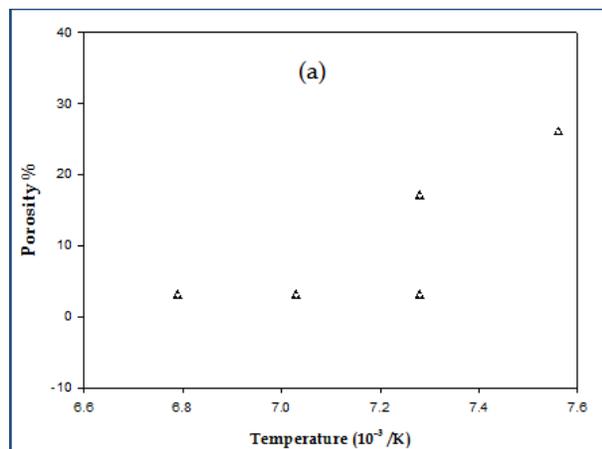
**Fig. 6** Electron micrographs of MCrAlY powder sintered by setting SPS at 900 °C.



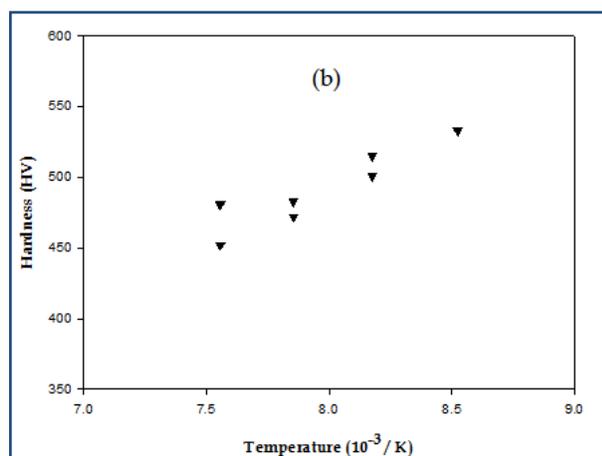
**Fig. 7** Electron micrographs of MCrAlY powder sintered by setting SPS at 950 °C.

C. Vickers hardness of the MCrAlY alloy sintered by SPS.

Figure 8 shows the percent in porosity of samples sintered for the temperatures from 800 to 1000 °C. A significant reduction in porosity is observed when increasing sintering temperature. The Figure 9 shows as microstructural evolution and Vickers hardness increasing with temperature.



**Fig. 8** Analysis of MCrAlY samples sintered by SPS for range of temperatures 800 to 1000 °C: Porosity



**Fig. 9** Analysis of MCrAlY samples sintered by SPS for range of temperatures 800 to 1000 °C: Hardness Vickers

It is clearly observed a decreasing in porosity with increasing sintering treatment temperature. An analysis of the hardness in the sintered samples by SPS, shows a rise in Vickers hardness with respect to the sintering temperature. However, at temperature of 1050 °C it is observed a diminution of hardness and an increased of the porosity that could be associated with the start of the melting components.

#### 4. DISCUSSION

The Figure 4 shows experimental record of a number of SPS-parameters such as the densification of MCrAlY powders as function of time. The measurement of the relative displacement of the punches (Fig. 3) indicates that the compaction can be completed at 900 °C. Thus, as long as a transus

temperature is not reached, quite similar microstructures are generated. A short-time holding also help reducing the microstructural evolutions resulting of diffusion controlled by phase transformations. The transus for the MCrAlY alloys have been measured at 854 °C, cf. [12], indicating that these alloys are satisfactorily described by a Ni-Al binary diagram with only a slight effect of Tantalum on the related transus temperature [11]. For SPS temperatures ranging between 900 and 1000 °C two mainly phases are formed in the microstructure:  $\beta$  beta and  $\gamma$  gamma. The SPS sintering temperatures are lower than the  $\alpha$  transus temperature and no grain coalescence is expected due to the short duration of the experiment.

Contact among surfaces is favored during SPS and the resulting product is exempt of open porosity. Figure 6-7 display the microstructures of the MCrAlY alloys sintered at temperature 900 to 950°C. SEM analyses of polished surfaces not reveal porosity, which confirms the major compaction. Munir et al. [5] reported not contribution of time to the process of consolidation powders, then here for both sintering time at 0 min and 15 min, the MCrAlY alloy exhibits a similar microstructure with individual grains.

Courat et al. have mentioned that the current density conditions prevailing during the SPS process [6] do not allow mass transport, then Tantalum present at the start on the surface of atomized powders, it remains during sintering within the limits of powders, and is only carried by the particle limit or grain-boundary for all temperature, as is observed in Figures 6-7, indeed Tantalum has a high melting point.

#### 5. CONCLUSIONS

In the present work, MCrAlY alloys have been sintered by the spark plasma sintering process. In less than 30 min, billets with a good compacity and homogeneous microstructures can be obtained. For the alloys investigated, refined microstructures were successfully achieved. Such refined microstructures represent a real advantage with respect to conventional HIP processing.

The microstructures displaying very attractive mechanical properties at room temperature in terms of hardness have been successfully sintered. This particular microstructure can be sintered over a 50 °C SPS temperature range, without any significant structural and property changes. However, the

mechanical properties are still limited and should be studied improved.

As a conclusion, SPS process appears to be a promising route to produce MCrAlY alloys for Aerospace applications. It should, however, be kept in mind that the diversity and the control of microstructures are more limited than for other techniques due to the short duration of the process, which in turn assigns to many advantages of the SPS, such as producing refined microstructure, and such as ensuring rapid turn-over and low cost.

#### ACKNOWLEDGMENTS

We are grateful for the support of this work by COFAA, EDI-IPN and CONACYT. We are indebted to M.S. Escalona at "Plataforma Institucional de Sinterización Plasma/CIITEC" and M.S. Juarez SEM-CENAM for their help with the experiments setup.

#### REFERENCES

- [1] 1. N. Czech, F. Schmitz, et W. Stamm, Improvement of MCrAlY coatings by addition of rhenium. *Surf. Coat. Technol.*, 68-69, (1994), 17-21.
- [2] H. Nickel, D. Clemens, W.J. Quadackers, et L. Singheiser, Development of NiCrAlY Alloys for Corrosion - Resistant Coatings of Gas Turbine Components. *Journal of Pressure Vessel Technology*, 121, (1999), 384 - 387.
- [3] D. Monceau, A. Boudot-Miquet, K. Bouhanek, R. Peraldi, A. Malie, F. Crabos, et B. Pieraggi, Oxydation et protection des matériaux pour sous -couches (NiAlPd, NiAlPt, NiCoCrAlTa, CoNiCrAlY) de barrières thermiques. *J. Phys. IV France*, 10, (2000), 167 - 171.
- [4] T.A. Taylor et D.F. Bettridge, Development of Alloyed and Dispersion-Strengthened MCrAlY Coatings. *Surface and Coatings Technology*, 86 - 87, (1996), 9-14.
- [5] Z. A. Munir, U. Anselmi -Tamburini and M. Ohyanagi, The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A Review of the spark plasma sintering method, *J. Materials Sci.* 41 (2006) 763.
- [6] A. Courat, G. Molenat, J. Galy, M. Thomas, microstructures and mechanical properties of TiAl alloys consolidated by spark plasma sintering, *Intermetallics* 16 (2008) 1134- 1141.
- [7] D. Oquab, C. Estournes, D. Monceau. Oxidation resistant aluminized MCrAlY coating prepared by Spark Plasma Sintering (SPS) *Adv. Eng. Materials*, 9, 5 (2007) 413-417.
- [8] R.G. Menzies, G.J. Davies, et J.W. Edington, Effect of the Treatment on Superplastic Response of Powder - Consolidated nickel - Base Superalloy IN100. *Metal Science*, 16, (1982), 356 - 362
- [9] M.C. Somani, K. Muraleedharan, Y.V.R.K. Prasad, et V. Singh, Mechanical Processing and Microstructural Control in hot Working of hot Isostatically Pressed P/M IN-100 Superalloy. *Materials Science and Engineering, A* 245, (1998), 88 - 99.
- [10] M.C.M. Jeandin, J.-L. Koutny, et Y.C. Bienvenu, Procédé d'Assemblage de Pièces en Superalliages à base de Nickel par Frittage en Phase Liquide et Compaction Isostatique à Chaud, Institut National de la Propriété Industrielle, France, 2610856 Accession (2610856),1988.
- [11] T. L. Prakash, M.C. Somani and E.S. Bhagiradha Rao, Structure property correlation of as- HIPped and HIP + forged P/M alloy nimonic AP-1, *Powder Met. Related High Temp. Mater.*, (1988) 179-198.
- [12] R.D. Noebe, R.R. Bowman, and M.V. Nathal, Physical and mechanical properties of the B2 compound NiAl. *Int. Met. Rev.*, 38, (1993), 193-232.

## PREPARACIÓN DEL CANDIDATO A MATERIAL DE REFERENCIA DE CLEMBUTEROL EN MÚSCULO DE BOVINO.

Laguna Barrios L. A<sup>1</sup>, Córdova Ramírez K. G<sup>1</sup>, Castro Galván E.<sup>1</sup>, González Rojano N.<sup>1</sup>, Balderas Escamilla M.<sup>1</sup>, Sainz Uribe J.<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Centro Nacional de Metrología  
km 4.5 Carretera a Los Cués, Municipio El Marqués, Querétaro.  
Tel. +52 442 2110500, e-mail: ngonza@cenam.mx

**Resumen:** La carne de bovino es parte de la dieta de los mexicanos sin embargo, en los últimos diez años se han presentado casos de personas intoxicadas tras el consumo de carne contaminada con clenbuterol. El análisis confiable de residuos de clenbuterol en la carne representa una medida importante para la protección al consumidor. Los materiales de referencia representan una herramienta valiosa para asegurar la confiabilidad en las mediciones. No obstante, el desarrollo de un material de referencia de matriz como la carne representa un reto, ya que varios aspectos tienen que tomarse en consideración para su preparación. En el presente trabajo se describe el proceso de preparación del candidato a material de referencia de músculo de bovino.

### 1. INTRODUCCIÓN

El clenbuterol es un compuesto sintético, soluble en agua y alcohol y pertenece al grupo de los  $\beta$ -agonistas o aminas simpaticomiméticas, con acción estimulante preferentemente sobre adrenoreceptores tipo  $\beta_2$ . Este compuesto se ha utilizado para el tratamiento de afecciones respiratorias por su acción broncodilatadora.

En México se encuentra prohibida la utilización de clenbuterol como complemento alimenticio del ganado. En un periodo de diez años se han presentado casos de personas con intoxicación tras el consumo de carne conteniendo esta sustancia [1].

Entre 2000 y 2009 el consumo mundial de carne de bovino creció a una tasa media anual de 0.6%. [2]. En la figura 1 se puede observar el crecimiento en la producción de ganado bovino en México. En México se produce carne en todas las entidades del país, siendo el estado de Veracruz el mayor productor con 420 mil toneladas de carne de bovino en canal durante 2008. En orden de importancia, le siguen Jalisco, Chiapas, Chihuahua y Sinaloa, respectivamente. Es decir, en 5 entidades federativas se concentra más del 40% de la producción de carne bovina nacional. En el 2009 en México, el consumo aparente de carne de pollo, cerdo y res fue de 3.29, 1.66 y 1.88 millones de toneladas respectivamente, de las cuales se importó 15% de carne de pollo, 31% de cerdo y 13.5% de carne de res [2], por lo que es necesario mantener su calidad para poder

evitar y controlar problemas de salud que pueden provenir de residuos de antibióticos y  $\beta$ -agonistas.

PRODUCCIÓN DE GANADO BOVINO, 2000-2008  
Millones de Toneladas

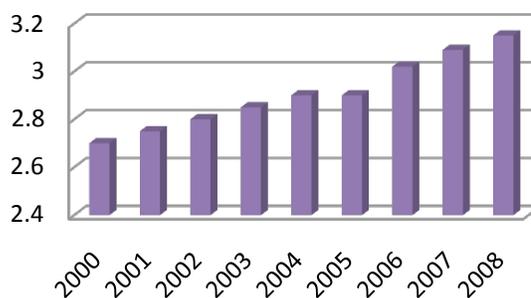


Fig. 1. Producción de ganado bovino en México del año 2000-2008. Fuente INEGI. 2005 [12].

En el año de 2002 la Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación (SAGARPA) a raíz de haber detectado una serie de importaciones de clorhidrato de clenbuterol, que pretendían utilizarse para un uso diferente al autorizado, elaboró y publicó una norma emergente, la NOM-015-ZOO-2002 "Especificaciones técnicas para el control de  $\beta$ -agonistas en los animales", cuya vigilancia originó un muestreo extensivo en todo el país a través de sus delegaciones estatales.

En años recientes siguen presentándose casos en donde se ha detectado la presencia de clenbuterol, en muestras tomadas en rastros

municipales. Otros casos han sido la presencia de este  $\beta$ -agonista en deportistas alemanes y mexicanos en los cuales se desató la polémica si el compuesto provenía del consumo de carne contaminada o por el uso de este anabólico.

El clenbuterol puede detectarse en el laboratorio a partir de muestras de hígado, músculo, riñón, retina, orina, suero sanguíneo, leche, pelo y alimento para bovinos [1]. Para su detección se requiere de métodos validados que aseguren su exactitud y confiabilidad, para lo cual los materiales de referencia representan herramientas valiosas para la verificación de su desempeño. Por lo anterior, es necesaria la elaboración de materiales de referencia para los laboratorios que miden este  $\beta$ -agonista en los diferentes tipos de muestras, así como en aquellos que evalúan la calidad del bovino en pie, con el fin de incrementar la confiabilidad en sus mediciones.

Material de Referencia (MR) se define como un material suficientemente homogéneo y estable con respecto a propiedades especificadas, establecido como apto para su uso previsto en una medición o en un examen de propiedades cualitativas [3]. Un material de referencia certificado (MRC) se define como un material de referencia 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 [4].

Se pueden diferenciar distintos tipos de MR:

- Físicos, como pueden ser de masa (pesas), longitud de onda, temperatura y otras propiedades físicas.
- Sustancias puras, disoluciones y mezclas de alta pureza, utilizadas para la calibración en procedimientos de análisis.
- MR matriciales, materiales naturales y/o materiales naturales adicionados usados para la verificación de procedimientos analíticos y en casos específicos para la calibración de instrumentos de medida.

Con el objetivo de cumplir con las características deseadas del MR, el procedimiento se rige bajo las siguientes normas: NMX-CH-164-IMNC-2006 "Materiales de referencia. Requisitos generales para la competencia de productores de materiales de referencia" [5], NMX-CH-161-IMNC-2006 "Materiales de referencia. Contenido de

certificados y etiquetas" y NMX-CH-165-IMNC-2006 "Materiales de referencia. Principios generales y estadísticos para la certificación" [6].

De acuerdo a su definición el MR debe ser homogéneo y de composición constante [6], de aquí que su desarrollo requiere de tiempo y de considerar varios aspectos sobre todo cuando son materiales de matriz natural como es el caso de la carne. Algunos de ellos son el tipo de material, la forma en la que se obtendrá el material, el tipo de analito y su concentración en el material, el proceso que se seguirá sin afectar el material ni al analito, el procedimiento a realizar para asegurar su homogeneidad y estabilidad, el medio que se usará para contenerlo sin afectar sus propiedades.

Este trabajo se enfocó en desarrollar el proceso de preparación del candidato a material de referencia de clenbuterol en músculo de bovino.

Los materiales de referencia deben ser suficientemente uniformes respecto a la propiedad certificada cuando se realiza sub-muestreo. En otras palabras, la variación entre muestras de la propiedad a certificar en el material deberá ser tan baja como sea posible. De aquí que el paso de homogenización en la preparación del material es fundamental. La disminución de la variación entre muestras se realiza por el método de división que es la clásica técnica de cono y cuarteo [11]. Esta técnica involucra vaciar la muestra en un cono, el cual se hace vibrar para mover el material dividiéndolo en fracciones. El proceso se repite con cada una de las fracciones hasta lograr la homogeneidad y tamaño de la muestra esperado.

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1 Reactivos

Disolución de etanol al 70%; metanol al 99.9% ; Nitrogeno líquido al 99.998%; cloruro de metileno al 99.97% grado HPLC y Nitrogeno gas al 99.998% (grado 4.8 CERO).

### 2.2 Equipo

Para el procesamiento del material se utilizaron los siguientes equipos. Liofilizadora Freezone18 de Labconco, molino de discos oscilantes Pulver 9 Fritsch, molino de discos oscilantes criogénico Fritsch, divisor rotatorio de conos con alimentador vibratorio Fritsch, mallas de acero inoxidable marca vwr scientific ASTM-E-11 para tamizado de 300  $\mu\text{m}$ , 250  $\mu\text{m}$  y 212  $\mu\text{m}$ , balanza granataria

Max/d = /0.1g Marca OHAUS Modelo 470, balanza analítica Sartorius max/d = 6210g/0.01g Modelo LC6210S, procesadora de alimentos Robot Coupe Modelo RSI 6V y congelador Thermo Scientific Modelo 906.

### 2.3 Selección del material

El músculo de bovino fue seleccionado como matriz del candidato a material de referencia (CMR) ya que se conoce que el clenbuterol se acumula en este órgano. El músculo se obtuvo de un bovino europeo de la raza *Aberdeen Angus* de edad entre 24 a 36 meses y un peso de 378 kg [7] que se dosificó con clenbuterol en el Centro Nacional de Servicios de Constatación en Salud Animal (CENAPA). Después del período de dosificación, se sacrificó al animal y se colectaron 8 kg de músculo, que fue congelado a  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  hasta su procesamiento.

### 2.4 Preparación de la muestra

En la preparación del candidato a material de referencia de clenbuterol en músculo de bovino, el primer paso importante fue obtener la materia prima, para ello se consideró dosificar con clenbuterol un bovino con el fin de que el material se asemeje más a las muestras reales. Una vez obtenida la materia prima fue esencial definir como se preservaría la integridad del CMR, tanto de la matriz como del contenido del analito de interés, ya que el músculo es un producto perecedero cuando está fresco, además de que uno de los requisitos del material de referencia es que sea estable. La liofilización del material en general permite que se conserven las propiedades del material como el color, los valores nutritivos, olores y sabores, al eliminar el agua inhibe la acción de los microorganismos y enzimas que normalmente pudieran degradar el material. La molienda y el tamizado del material, para obtener un cierto tamaño de partícula, también es un parámetro importante a considerar en la preparación de un CMR. En un material de referencia se prefieren las distribuciones de partícula dentro de un intervalo angosto, ya que los diferentes tamaños de partícula en un vial pueden conducir a la segregación del material interfiriendo con la homogeneidad de éste conduciendo a diferentes concentraciones del analito a medir. El proceso de la preparación total seguido para preparar el CMR se presenta en el diagrama 1.

**Diagrama 1.** Preparación del candidato a material de referencia de clenbuterol en músculo de bovino.



Los utensilios y refractarios utilizados en la preparación del material se lavaron y secaron previamente, asimismo se colocaron en una campana de flujo laminar con luz ultravioleta para proporcionar condiciones de esterilidad.

El músculo (figura 2a) fue cortado en pequeños trozos e introducido en el procesadora de alimentos, para su molienda a 3000 rpm y se obtuvo una pasta (figura 2b) la cual fue colocada en 3 refractarios, cada uno identificado numéricamente y dando un total de 7 kg.



**Fig. 2 .** Preparación de la muestra. a) músculo fresco, b) molienda del músculo fresco y c) pasta de músculo

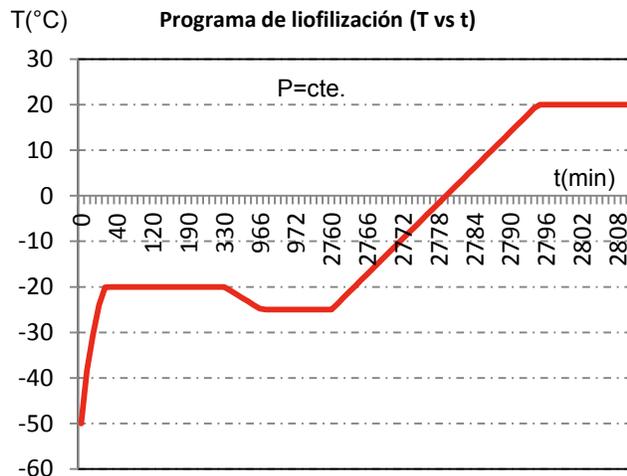
Los refractarios fueron pesados antes y después de colocar la pasta de músculo, con la intención de conocer el rendimiento del proceso de liofilización. Los tres refractarios con la pasta de músculo, se congelaron a una temperatura de  $-51\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante un día (figura 2c). Al día siguiente se sometieron al proceso de liofilización.

### 2.5 Liofilización del músculo

Los refractarios conteniendo la pasta de músculo se colocaron en la liofilizadora como se presenta en la figura 3 utilizando un programa de temperatura y vacío (figura 4), previamente establecido durante 66 h a presión constante de 0.1 Pa. Al término del programa, se retiró la muestra liofilizada para continuar con el proceso de molienda.



**Fig. 3.** Proceso de liofilizado del músculo de bovino molido.



**Fig. 4.** Comportamiento del programa utilizado en el proceso de liofilización (temperatura vs tiempo).

### 2.6 Molienda del músculo liofilizado

Después de la liofilización se obtuvo una pasta seca quebradiza, la cual se sometió a un proceso de molienda como se muestra en la figura 5. El objetivo del proceso de molienda fue la

disminución del tamaño de partícula de la muestra.

El proceso de molienda se llevó a cabo en un molino de ágata de discos oscilantes. El tiempo de molienda por cada carga al molino fue de 3 min.



**Fig. 5.** Proceso de molienda del músculo liofilizado utilizando el molino de discos oscilantes.

Al término de la molienda se colocó en frascos de vidrio para poder proseguir con el tamizado.

### 2.7 Tamizado del músculo liofilizado

El músculo liofilizado y molido se tamizó manualmente (figura 6) usando un juego de mallas de tamaño de partícula de 212  $\mu\text{m}$ , 250  $\mu\text{m}$ , y 300  $\mu\text{m}$ , respectivamente. El proceso se realizó dentro de la campana de flujo laminar. El músculo molido, fue separado de acuerdo a los diferentes tamaños de partículas.



**Fig. 6.** Tamizado del músculo de bovino liofilizado y molido.

La fracción de tamaño de partícula de 212  $\mu\text{m}$  fue la de mayor cantidad obtenida.

Para recuperar más cantidad del material, las fracciones de tamaño de partícula de 300  $\mu\text{m}$  y 250  $\mu\text{m}$  que se obtuvieron se volvieron a moler utilizando nitrógeno líquido para reducir el tamaño (figura 7).



**Fig. 7.** Molienda criogénica del músculo de bovino de tamaño de partícula de 300  $\mu\text{m}$  y 250  $\mu\text{m}$

El material producido se tamizó de nuevo obteniéndose mayoritariamente fracciones de tamaño de partícula de 212  $\mu\text{m}$  y <212  $\mu\text{m}$

### 2.8 Homogeneizado del músculo liofilizado

Se obtuvo 82.52 g del tamaño de partícula de 212  $\mu\text{m}$  y 918.64 g del tamaño de partícula <212  $\mu\text{m}$ , los cuales se mezclaron y subdividieron usando un divisor rotativo de conos de 8 plazas (figura 8). Dos juegos de frascos recolectores se numeraron del 1 al 8.

El producto se colocó en el cono del divisor, subdividiendo la muestra en ocho partes conteniendo cada parte aproximadamente 100 g de muestra liofilizada.

En la siguiente corrida, la muestra del frasco 1 fue colocada en el frasco 2 y la muestra del frasco 2 en el frasco 3 y así sucesivamente hasta terminar con el material de todos los frascos.

Una vez que se terminó con la primera serie de 8 frascos, se continuó con el material de la segunda serie también de 8 frascos [8].

Al término de la división se obtuvieron 8 frascos, los cuales se cerraron y almacenaron en el congelador para su posterior envasado.



**Fig. 8.** Proceso de subdivisión del músculo de bovino liofilizado.

### 2.9 Envasado del candidato a material de referencia

El material homogeneizado se envasó de manera manual, en viales ámbar con capacidad de 30 ml, previamente limpios y secos, con tapón de hule butilo y sello de aluminio. Todos los viales se pesaron antes y después de colocar el músculo. La cantidad envasada en cada recipiente fue de 7 g y se utilizó nitrógeno para desplazar el oxígeno presente en los viales.

Los frascos se etiquetaron como se muestra en la figura 9 y fueron almacenados a -50  $^{\circ}\text{C}$  para su conservación.



**Fig. 9.** CMR de clenbuterol en músculo de bovino liofilizado y envasado.

## 3. RESULTADOS

El rendimiento obtenido después del proceso de liofilización fue del 22.6%.

Se obtuvo 82.52 g del tamaño de partícula de 212  $\mu\text{m}$  y 918.64 g del tamaño de partícula <212  $\mu\text{m}$ ,

El rendimiento obtenido del material tamizado fue del 87.32 %.

Se obtuvieron un total de 141 viales conteniendo una masa nominal de 7 g cada uno del candidato a material de referencia.

#### 4. DISCUSIÓN

El contenido de grasa y tejido fibroso dificultó el proceso de molienda y tamizado. La presencia de estos dos componentes condujo a diferentes tamaños de partícula por lo que se realizó una molienda criogénica para obtener una distribución homogénea. En 1977, Iyengar y Kasperek [9] introdujeron una técnica de molienda criogénica para la preparación de muestras biológicas. La molienda criogénica depende del incremento de la dureza de todos los tejidos, de la inserción de fallas dentro de la estructura y el uso de fuerzas de fragilidad muy graduales para la reducción de tamaño [10].

En el proceso de tamizado, la grasa y el tejido fibroso ocluyeron los orificios del cernidor por lo que se realizó una limpieza de las mallas utilizando un baño de ultrasonido.

#### 5. CONCLUSIONES

La producción de un candidato a material de referencia de acuerdo a las guías internacionalmente aceptadas requiere de varias etapas, una de ellas es el procesamiento del material que implica la consideración de varios aspectos desde la selección de la materia prima hasta el envasado y su conservación.

En este trabajo se presentaron las etapas realizadas para preparar el candidato a material de referencia de clenbuterol en músculo de bovino. Al final del proceso de elaboración se obtuvo un material liofilizado con tamaño de partícula nominal de 212  $\mu\text{m}$ .

Uno de los mayores problemas al procesar este material fue el de eliminar los coágulos y pequeños ligamentos fibrosos los cuales al no ser retirados en el momento de procesar el músculo ocasiona que la liofilización no se lleve a cabo de forma homogénea, aumentando los tiempos de liofilización.

El rendimiento total del procesamiento del material obtenido fue del 22.6 %, el cual se considera

congruente para este tipo de matrices, considerando que el músculo contiene aproximadamente 75 % de agua.

Los materiales contaminados en forma natural son más difíciles de preparar pero son necesarios para preparar materiales de referencia que sirvan para evaluar el desempeño de los métodos analíticos y asegurar la confiabilidad de las mediciones.

La segunda etapa del proyecto es la certificación del candidato a MR de clenbuterol en músculo de bovino, el cual será certificado en contenido de sustancia, utilizando la técnica de dilución isotópica con espectrometría de masas triple cuádruplo acoplado a cromatografía de líquidos (CL-EM/EM). Este MRC será utilizado para establecer trazabilidad en la medición del analito de interés y como material de control de calidad para la validación de métodos.

#### AGRADECIMIENTOS

Agradecemos al CENAPA por la donación del bovino para este desarrollo, así como al personal que estuvo a cargo de su dosificación y sacrificio. Se agradece al SIDEPRO/CENAM por la beca otorgada a Karina Córdova y al CONACYT, a través del proyecto SAGARPA-2011-09-172352 por la beca otorgada a Luis Ángel Laguna, para la realización de este trabajo.

#### REFERENCIAS

- [1] Rico Mendoza María Luisa, "Acciones 2011 SENASICA para erradicar el uso de clenbuterol en la alimentación animal" <http://www.senasica.gob.mx>, 07/May/12
- [2] Dirección General Adjunta de Inteligencia Sectorial. Dirección de análisis económico y sectorial. Carne de bovino, 2010. <http://www.ers.usda.gov/Publications/EIB43/>
- [3] Vocabulario Internacional de Metrología (VIM). 1a Edición en Español 2008.
- [4] Centro Español de Metrología (CEM), guía para usuarios de materiales de referencia certificado.
- [5] NMX-CH-164-IMNC-2006 "Materiales de referencia. Requisitos generales para la competencia de productores de materiales de referencia". México D.F. Enero 2006.
- [6] NMX-CH-165-IMNC-2006 "Materiales de referencia. Principios generales y estadísticos para la certificación". México. Octubre 2008.

- 
- [7] Castro G. Esther, Preparación de candidatos a materiales de referencia de clembuterol en diferentes matrices de bovino, Año 2012.
- [8] 610-AC-IT.040. Instrucción de trabajo: Operación del divisor rotatorio Fritsch. CENAM (2012)
- [9] Iyengar G.V., Kasperek K., *J. Radioanal. Chem.*, 39, (1977), 301-316.
- [10] Van der Veen, A. M. H.; Nater, D. A. G.: Sample Preparation from Bulk Samples: An Overview, *Fuel Processing Technology* **36** (1993) 1-7.
- [11] Koglin D., Backhaus F., Schladot J.D., *Chemosphere* 34, (1997), 2041 – 2047.
- [12] Producción de ganado bovino en México del año 2000-2008. Fuente INEGI. 2005. <http://inegi.org.mx>

## ESQUEMA DE LA IMPLEMENTACIÓN DEL PROGRAMA DE MATERIALES DE REFERENCIA TRAZABLES CERTIFICADOS CON COMPETENCIA TÉCNICA DEL PRODUCTOR

Moreno Ramírez G. (\*), Velina Lara V., Arvizu Torres R., Santiago Castellanos I.,  
Metrología de Materiales Metálicos, Centro Nacional de Metrología  
Km. 4.5 carretera a los Cués Mpio. El Marqués, Querétaro  
(442) 211 0500 vlara@cenam.mx  
(\* ) Laboratorios Orozco y asociados, S.C.  
Ave. Río Moctezuma 224 Col. San Cayetano, San Juan del Río, Querétaro  
mrmg@hotmail.com

**RESUMEN:** El Centro Nacional de Metrología (CENAM) crea el Programa de Materiales de Referencia Trazables (MRTC) para la certificación de materiales de referencia (MR) apoyándose en el desarrollo de productores con interés de preparar, caracterizar y distribuirlos. En un esquema en el que un laboratorio productor de materiales de referencia del Estado de Querétaro, cuenta con competencia técnica como productor, lo cual optimizó el tiempo de producción y certificación de un material de referencia de cianuros en disolución acuosa; así como la mejora en la caducidad de la disolución y CENAM asignó el valor certificado y su incertidumbre asociada.

### 1. INTRODUCCION

El Centro Nacional de Metrología (CENAM) con la finalidad de tener los materiales de referencia disponibles, crea el Programa de Materiales de Referencia Trazables (MRTC) producidos y distribuidos o únicamente distribuidos por los organismos o empresas interesadas en ofrecer materiales de referencia (MR) con trazabilidad al Sistema Internacional de Unidades (SI).

Dentro del programa la responsabilidad del desarrollo, producción y caracterización de los materiales de referencia candidatos a MRTC, está a cargo de la empresa interesada y el valor asignado y la incertidumbre asociada están a cargo del CENAM [1,2].

Programas similares se emplean en otros laboratorios primarios, en Estados Unidos el National Institute Standard and Technology (NIST) tiene el programa Traceable Reference Materials (NTRM)[3] y en Alemania en el Physikalisch Technische Bundesanstalt (PTB) cuentan con el programa Transfer Technology [4].

Un laboratorio productor de materiales de referencia y el CENAM, trabajaron de manera conjunta bajo el programa MRTC para producir y certificar un material de referencia de cianuros en disolución acuosa.

El laboratorio Productor se encargó de la preparación gravimétrica de dicho material y en conjunto con el CENAM, se midió empleando la

técnica de espectrofotometría de UV-Vis-IR, con el método del ácido piridin-barbitúrico donde se detectó el cianuro inorgánico que estaba presente tanto en forma de sal simple soluble como de radical complejo. [5]

El CENAM con el propósito de promover el fortalecimiento metrológico de las mediciones químicas a través de la producción de materiales de referencia, dentro del programa MRTC, propuso en 2010 a diversas instituciones que expresaron su interés de ser proveedores de materiales a través del Programa para Desarrollar Proveedores de Materiales de Referencia Trazables Certificados (MRTC), que apoya a productores nacionales para que establezcan la trazabilidad metrológica a sus patrones al sistema internacional de unidades a través del CENAM, específicamente los calibrantes inorgánicos. El esquema del programa MRTC permite la obtención de los materiales de referencia en menor tiempo.

En la propuesta se presentaron las siguientes opciones:

1. Programa MRTC
- 2A y 2B Programa MRTC-utilizando parcialmente la infraestructura del CENAM
- 3A. Programa por convenio de colaboración con experiencia del productor.
- 3B. Programa por convenio de colaboración sin experiencia del productor.

Para cada opción se muestra de forma general que actividades le corresponden al productor y cuáles al CENAM, dependiendo de la opción elegida por el productor.

### **Programa MRTC.**

Esta opción consiste en el protocolo general del programa MRTC, el CENAM se apoya en todos aquellos organismos o empresas con capacidad e interés de producir, desarrollar, caracterizar o distribuir materiales o sustancias químicas que puedan reconocerse y utilizarse como MRC.

Dentro de este programa, la responsabilidad del desarrollo, producción y caracterización de los materiales de referencia candidatos a MRC, se deposita en el organismo productor o distribuidor y los valores certificados e incertidumbres asociadas de sus propiedades se determinan por el CENAM a partir de sus propias mediciones sobre muestras representativas y se declaran por medio de un Certificado de Trazabilidad.

Un Material de Referencia Trazable Certificado (MRTC) es así un MRC que ha sido producido, desarrollado o preparado por un organismo competente y para el cual, su valor certificado e incertidumbre han sido establecidos por el CENAM. El MRTC puede a partir de ello ser comercializado, con su respectivo certificado, por el organismo encargado de su preparación. [1,2].

### **Opción 2A, 2B. Programa MRTC-utilizando parcialmente la infraestructura del CENAM**

En la opción 2A el productor realiza la preparación del material en las instalaciones del CENAM y mide la homogeneidad en sus instalaciones.

En la opción 2B El productor prepara el lote en sus instalaciones y mide homogeneidad en instalaciones del CENAM.

La asignación del valor y la estimación de incertidumbre estarán a cargo del CENAM.

El productor solicita la cotización del programa eligiendo previamente la opción que llevará a cabo.

El material de referencia producto de este tipo de opción es comercializado por el productor.

### **Opción 3A. Programa por convenio de colaboración con experiencia del productor.**

Con una participación igual por ambas partes, esta puede ser por medio de transferir tecnología en mediciones al CENAM.

En este tipo de colaboración el productor demuestra tener la competencia técnica para preparar el material y transferir tecnología de interés para el CENAM, a través de conocimientos y experiencia el campo de la química, en el manejo de muestras en matrices natural que fortalezcan sus procesos de medición.

La asignación del valor y la estimación de incertidumbre estarán a cargo del CENAM, sin embargo, la medición realizada por el productor podrá ser tomada en cuenta si cumple con los requisitos metrológicos previamente establecidos.

El productor demostrará su experiencia mediante su currículo en el cual se pueda corroborar que cuenta con el conocimiento necesario para llevar a cabo las actividades del programa.

En este tipo de opción se pueden presentar tres casos: 3A1, 3A2 y 3A3.

En el caso 3A1. El productor prepara el lote en instalaciones del CENAM, verifica la homogeneidad y mide el lote en sus instalaciones.

En el caso 3A2. El productor prepara el lote en sus instalaciones, verifica la homogeneidad y mide el lote en el CENAM.

En el caso 3A3. El productor prepara el lote, verifica la homogeneidad y mide el lote en CENAM

### **Opción 3B. Programa por convenio de colaboración sin experiencia del productor.**

Con una participación igual por ambas partes, en esta opción se considera que el interesado proporcione reactivos al CENAM.

Se hace una solicitud de participación en la que el productor es guiado para llevar a cabo cada etapa del proceso del programa.

En este tipo de opción se pueden presentar tres casos: 3B1, 3B2 y 3B3.

En el caso 3B1. El productor prepara el lote en instalaciones del CENAM y verifica la homogeneidad y mide el lote en sus instalaciones.

En el caso 3B2. El productor prepara el lote en sus instalaciones y verifica la homogeneidad y mide el lote en el CENAM.

		OPCIÓN	MRTC	COTIZACIÓN	TER PAGO	OBSERVACIONES	ASESORIA	PAGO POR ASESORIA	PREPARA LOTE	REVISION	SUPERVISIÓN	OBSERVACIONES	ASESORIA	PAGO POR ASESORIA	HOMOGENEIDAD	REVISION	SUPERVISIÓN	OBSERVACIONES	ASESORIA	PAGO POR ASESORIA	MEDICION	REVISION	SUPERVISIÓN	2º PAGO	CERTIFICACIÓN	BALANCE	
MRTC	GENERAL	P 1 colabora		X	X	X	X						X									X			X		
		C	X	X									X									X				X	
	COLABORACIÓN / PAGO	P 2A colabora		X						X				X								X			X		
		C	X	X					X				X									X			X		
		P 2B colabora		X					X					X								X			X		
		C	X	X					X				X									X			X		
	COLABORACIÓN CON PRODUCTOR CON EXPERIENCIA	P 3A1 colabora		X						X				X								X			X		X
		C	X	X						X	X			X	X							X	X	X	X		X
		P 3A2 colabora		X						X				X								X			X		X
		C	X	X						X				X	X							X	X	X	X		X
		P 3A3 colabora		X						X			X									X			X		X
		C	X	X						X	X	X	X		X	X					X	X	X	X	X		X
COLABORACIÓN CON PRODUCTOR SIN EXPERIENCIA	P 3B1 colabora		X						X				X								X			X		X	
	C	X	X						X	X	X	X		X	X					X	X	X	X	X		X	
	P 3B2 colabora		X						X				X								X			X		X	
	C	X	X						X	X	X	X		X	X					X	X	X	X	X		X	
	P 3B3 colabora		X						X				X								X			X		X	
	C	X	X						X	X	X	X		X	X					X	X	X	X	X		X	

Notas:

- a solicitud del proveedor se impartirá la asesoría, la cual tendrá un costo del 10 % del costo total.
- 1** De acuerdo al protocolo general del programa MRTC.  
[Liga http://www.cenam.mx/materiales/progrmatrefc.aspx](http://www.cenam.mx/materiales/progrmatrefc.aspx)
- 2A** en instalaciones de CENAM (actividades con sus insumos)
- 2B** en instalaciones de CENAM (actividades con sus insumos)
- 3A1** en instalaciones de CENAM (actividades con sus insumos), colabora con transferencia de tecnología en medicione
- 3A2** en instalaciones de CENAM (actividades con sus insumos), colabora con transferencia de tecnología en medicione
- 3A3** en instalaciones de CENAM (actividades con sus insumos), colabora con transferencia de tecnología en medicione
- 3B1** en instalaciones de CENAM(actividades con sus insumos) y colabora proporcionando reactivos
- 3B2** en instalaciones de CENAM(actividades con sus insumos) y colabora proporcionando reactivos
- 3B3** en instalaciones de CENAM(actividades con sus insumos) y colabora proporcionando reactivos

Figura 1. Programa para Desarrollar Proveedores de Materiales de Referencia Trazables Certificados.

En el caso 3B3. El productor prepara el lote, verifica la homogeneidad y mide el lote en CENAM.

Ver la figura 1 Programa para Desarrollar Proveedores de Materiales de Referencia Trazables Certificados.

## **2 DESARROLLO PRÁCTICO DE LA OPCIÓN 3a COLABORACIÓN CON EXPERIENCIA DEL PRODUCTOR.**

El laboratorio productor, eligió desarrollar el programa de la opción 3A convenio de colaboración con experiencia del productor, y dividió el esquema elegido en cuatro etapas (ver Figura 1):

En la etapa 1 se considera la solicitud del productor y la elaboración del convenio de colaboración.

En la etapa 2 se lleva a cabo la revisión del sistema de gestión con base al cumplimiento ISO/Guide 34:2000 Materiales de referencia - Requisitos generales para la competencia de productores de materiales de referencia, ISO Guide 35:2006 Materiales de referencia - Principios generales y estadísticos para certificación y NMX-EC-17025-IMNC-2006 Evaluación de la conformidad - Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y de calibración. En esta misma etapa el proceso de evaluación de la homogeneidad y la medición del lote y finalmente en la etapa 4 el CENAM certifica y se emiten los certificados MRTC. [6]

La ejecución de cada etapa se llevó a cabo de acuerdo a lo que estipulaba el convenio de colaboración, el anexo de trabajo y el cronograma de actividades.

Inicialmente el productor mostró interés en participar en el programa de MRTC, mediante una carta de intención dirigida al Director del centro la cual fue aceptada y se programaron reuniones de trabajo en las cuales se analizó la información para elegir la opción de mejor conveniencia técnica, del programa de MRTC del CENAM, se eligió el modelo de opción 3.

A continuación se describen las etapas del esquema elegido.

En la etapa 1. El productor tuvo reuniones con personal del CENAM para definir las condiciones

generales del convenio y formalizarlo, en este paso se consideran las aportaciones de ambas partes de forma que haya balance.

Al convenio de colaboración se le anexaron un documento de trabajo y un cronograma de actividades, en el que se consideró la designación del personal responsable de ambas partes. En el cronograma de actividades se detalló de forma puntual cada uno de los procesos a ser llevados a cabo, definiendo cuales correspondían al productor y cuales al CENAM.

La etapa 2 se revisó que el productor contara con un sistema de gestión basado en la norma NMX-EC-17025-IMNC-2006, que cubriera los requisitos de las normas ISO/Guide 34:2000, y la ISO Guide 35:2006; corroborándose que su sistema cumple con la 17025, y cuenta con los procedimientos internos que cumplen con la normatividad internacional anteriormente mencionada: OA-23 Procedimiento para la preparación de materiales de referencia, OA-24 Procedimiento para la estabilidad de materiales de referencia y el OA 25 Procedimiento para la homogeneidad de los materiales de referencia. [7, 8, 9]

Considerando el esquema donde la experiencia del productor es importante, se decidió que la preparación del MRTC fuera en las instalaciones del CENAM. El MRTC elegido fue una disolución que tuviera amplia demanda en el sector ambiental o cualquier otro sector en donde se requiera el uso de una disolución de cianuros totales, la cual es empleada como material de referencia de y como muestra ciega en ensayos de aptitud.

De acuerdo al cronograma de actividades los cálculos preliminares de la preparación del lote de cianuros fueron revisados por personal del CENAM, previamente a la preparación se solicitó el número del lote y la etiqueta correspondiente asignándoles el número de MRTC, lote 11-008-5.0-01 en su respectiva etiqueta (Fig. 2).

La preparación del lote fue realizada en las instalaciones del CENAM empleando los equipos y procedimientos internos del mismo.

La cadena de custodia y el lote quedaron a resguardo del CENAM, almacenándose en condición de refrigeración controlada.



**Figura 2.** Etiqueta del MRTC y número de lote.

Etapa 3. Conjuntamente se propuso la secuencia de medición para la obtención de los datos y evaluar la homogeneidad, los datos obtenidos del primer día de la medición del lote, una vez que se demostró que era homogéneo, se procedió a medir los dos días restantes del proceso de medición, esto fue llevado a cabo en el espectrofotómetro de UV-Vis-IR Marca Perkin Elmer Lambda 19, empleando como calibrante se utilizó el DMR-462c y como control el DMR-462d ambas disoluciones de cianuros cuya concentración de masa de cianuro fue medida empleando una disolución de nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ) a la cual se le dio su valor a través de una disolución preparada a partir de un material de referencia certificado de cloruro de potasio (SRM 999), certificado en fracción de masa.

Las mediciones se realizaron por el método de titulación argentométrica, usando la técnica de titulación gravimétrica con detección potenciométrica del punto final. Con el uso de materiales de referencia certificados se aseguró la trazabilidad del MRTC. Ver tabla 1

**Tabla 1.** Información de los materiales empleados.

ID	Nombre de la magnitud	Valor
DMR-462d	Concentración de masa de CN	981.1 mg/L
DMR-462c	Concentración de masa de CN	985.7 mg/L
Disolución de ( $\text{AgNO}_3$ )	Contenido de cantidad de nitrato de plata	0,039 mol/kg y 0.053 mol/kg
SRM 999	fracción de masa de cloruro de potasio	0,99977 g/g

El productor elaboró el informe de medición de acuerdo al formato interno del CENAM el cual fue revisado por su personal.

Con base al estudio de estabilidad de los materiales de referencia de cianuros, que el CENAM tenía implementado por medio de la medición con la técnica de espectrofotometría de UV-Vis-IR, se contó con un historial al cual se le adicionaron los datos de estabilidad obtenida por el productor quién continuará el monitoreándolo. A partir de dicho estudio se estableció la fecha de caducidad del MRTC ampliándose de 12 a 33 meses. [10]



**Figura 3.** MRTC disolución de cianuros totales

Etapa 4. En esta etapa el CENAM fue el encargado de certificar el material, asignándole el valor y la incertidumbre, emitiendo los certificados correspondientes de cada unidad del lote. Se hizo la entrega del lote de acuerdo a la cadena de custodia y de los certificados, quedando el lote en custodia del productor para su comercialización. Se realizó el balance para ver aportaciones de ambas partes aceptándose el mismo ya que se llevó a cabo conforme a lo inicialmente convenido.[11, 12]

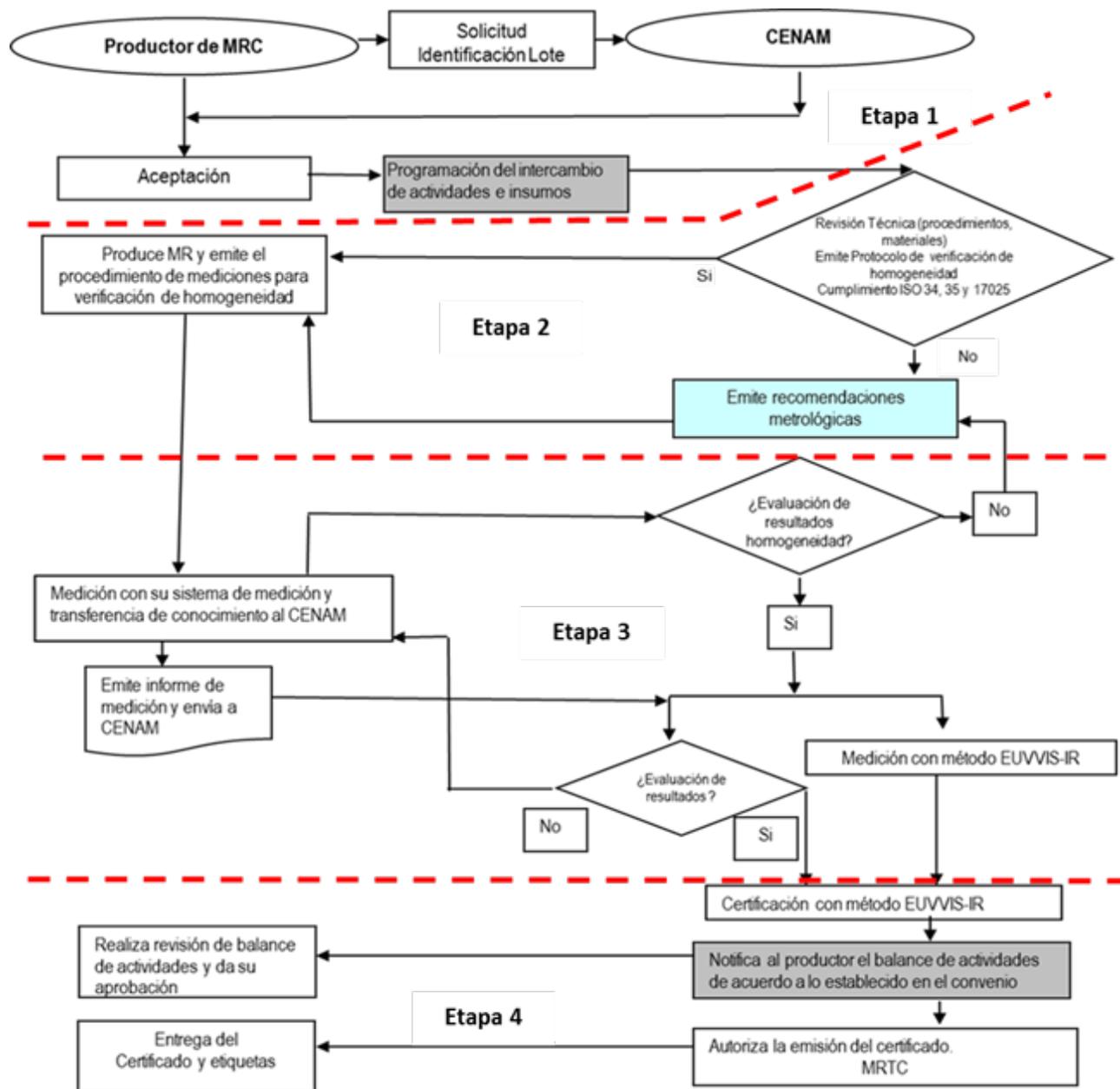


Figura 4. Opción 3A3 colaboración con experiencia del productor.

### 3. RESULTADOS

El producto de la colaboración, fue el material de referencia trazable certificado de cianuros totales con número de lote 11-008-5.0-01.

El esquema teórico de la opción 3A3, una vez que fue llevado a la práctica permitió identificar oportunidades de mejora para optimizar el tiempo de obtención de un MRTC, a través de trabajar de forma conjunta, un productor con competencia técnica comprobada y el CENAM con equipos y procedimientos internos validados parcialmente, y se muestra en la figura 5.

### 4. DISCUSIÓN.

La competencia técnica del productor fue de suma importancia para llevar a cabo el proyecto con la opción de colaboración elegida, puesto que ofrece la ventaja de optimizar el tiempo en el cual se tendrá el MRTC, ya que el tiempo de capacitación del productor se reduce por el previo conocimiento que tiene de la metrología así como del manejo de las normas relacionadas con la producción de los materiales de referencia y de las herramientas estadísticas requeridas.

### 5. CONCLUSIONES

Es importante fomentar el trabajo colaborativo con la iniciativa privada, ya que de esta forma se tienen disponibles los materiales de referencia certificados en menor tiempo para que sean empleados por el usuario que los requiere, además de que al emplearlos los laboratorios acreditados cumplen con uno de los requisitos de la norma 17025, que es establecer la trazabilidad de sus mediciones al Sistema Internacional de Unidades (SI); adicionalmente es importante que la trazabilidad de las mediciones en nuestro país sea a través de los materiales de referencia certificados por la autoridad en metrología como lo es el CENAM.[13]

Al material MRTC de cianuros se le amplió su fecha de caducidad de 12 a 33 meses tiempo obtenido de analizar el historial que tenía el CENAM y la medición hecha por el productor.

Con el nuevo esquema de la opción 3A3 MRTC, se puso a disposición un material de referencia trazable certificado de cianuros totales, para los usuarios del sector ambiental y sector alimentario.[14, 15] en menor tiempo y mejorando la caducidad lo cual había venido siendo una necesidad externada por los mismos, a través de encuestas, eventos, etc. empleado como un material de referencia de control de los procesos de la medición de concentración de masa de cianuros totales así como para su uso como muestra ciega en los Programas de ensayos de aptitud técnica requeridos por los proveedores de ensayos.

### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo del Dr. Héctor Nava Jaimes, Director del Centro Nacional de Metrología y del Dr. Yoshito Mitani Nakanishi Director del área de Materiales por haber hecho posible que se llevara a cabo este trabajo, al personal de la División de Metrología de Materiales Metálicos que de una u otra forma apoyaron durante el proyecto y a la Q en A Judith Gpe. Sainz Uribe y a la Dra. Flora E Mercader Trejo por su participación en el mismo, así como también a la empresa. Laboratorios Orozco y Asociados, S.C. como participante en este proyecto en la primera etapa el que actualmente transfirió esta actividad a la empresa MRCM QUALITY WATER, S.A. DE C.V.

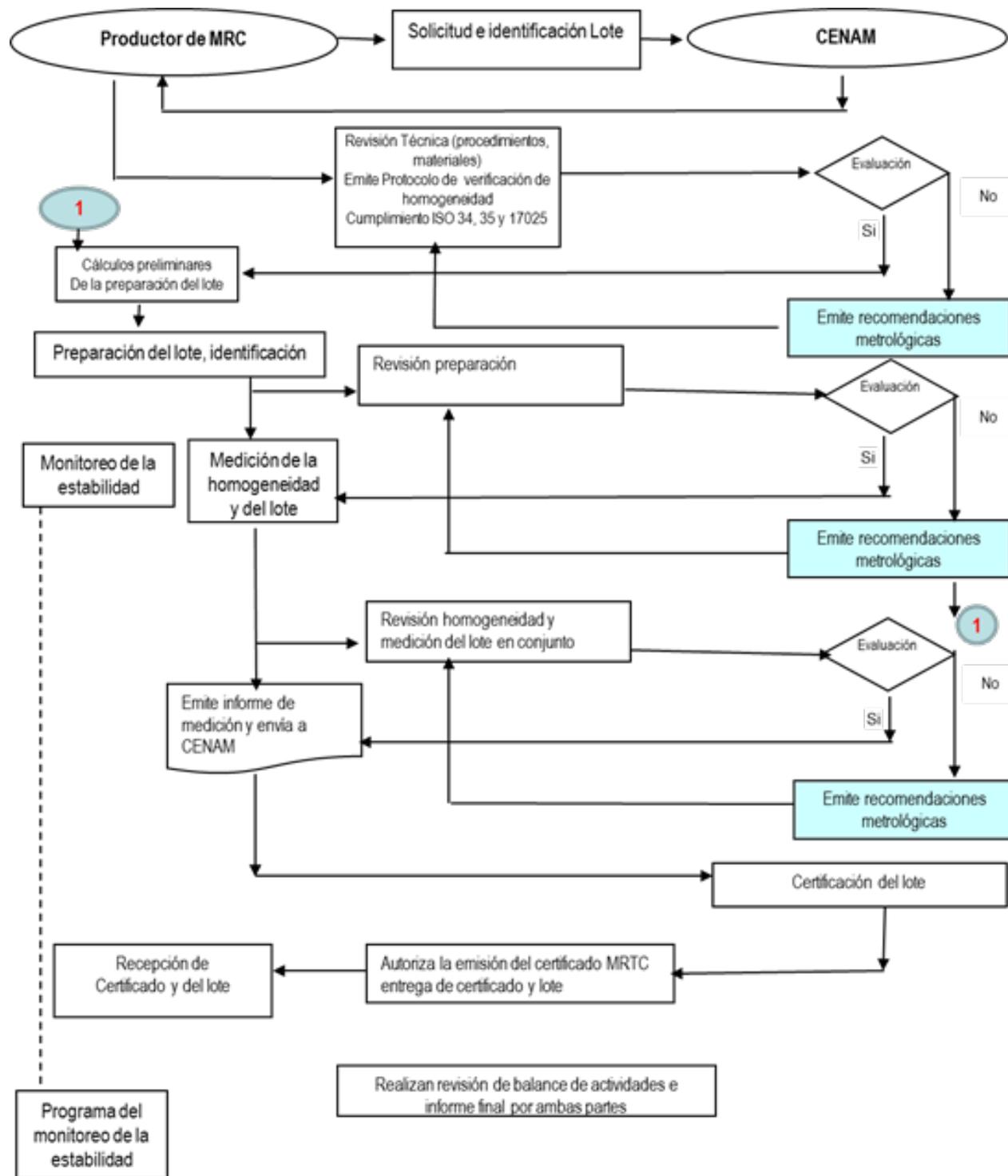


Figura 5. Opción modificada 3a colaboración con experiencia del productor.

**REFERENCIAS**

- [1] Centro Nacional de Metrología, Programa de materiales de referencia trazables certificados (MRTC), 14 de mayo de 2012.
- [2] Centro Nacional de Metrología, "Programa de materiales de referencia trazable certificados", <<http://www.cenam.mx/materiales>>, mayo 14 de 2012.
- [3] Guenther F., Kelly M., "The NIST Traceable Reference Material (NTRM) Program for Gas Standards", <http://www.nist.gov/mml/analytical/>, 14 de mayo de 2012
- [4] PTB, Technology Transfer, <<http://www.ptb.de/cms/en/technologietransfer>>, mayo 18 de 2012
- [5] NMX-EC-17025-IMNC-2006 Requisitos Generales para la Competencia de los Laboratorios de Ensayo y de Calibración
- [6] La Guía ISO/Guide 34:2009. Requisitos Generales para la Competencia Técnica de Productores de Materiales de Referencia
- [7] La Guía ISO Guide 35:2006 Materiales de referencia-Principios generales y estadísticos para la certificación-
- [8] Consulta del catálogo de normas oficiales y normas mexicanas, <<http://www.economia-noms.gob.mx/noms/inicio.do>>18 de mayo de 2012.
- [9] Propuesta para desarrollar proveedores de materiales de referencia trazables certificados. Documento interno CENAM, 2003 CENAM.
- [10] IM-001-620-FRS/ISC-2012. Ampliación de vigencia de estabilidad del material de referencia trazable certificado disolución de cianuros con número de lote MTRC: 11-008-5.0-01.
- [11] Moreno G. Santiago I Mercader F "Informe de producción de un material de referencia de cianuros", 8 agosto 2012.
- [12] Moreno G. Santiago I Mercader F "Informe de medición de la certificación de un material de referencia de cianuros", 18 agosto 2012.
- [13] Mitani Y, Echeverría S, Esquema para desarrollo, producción, certificación y distribución de materiales de referencia en México y propuesta para su implementación, Simposio de Metrología 2006.
- [14] NMX-AA-SCFI-058-2001 Análisis de aguas - determinación de cianuros totales en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas - método de prueba.
- [15] NOM-127-SSA1-2004 salud ambiental, agua para uso y consumo humano-límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización.

# EFECTO DE LA TEMPERATURA Y CAIDA DE PRESIÓN EN EL RENDIMIENTO DE UN MEDIDOR DIFERENCIAL DE PRESIÓN TIPO PLACA DE ORIFICIO

Iván Juárez Sosa, Diego N. Moncada Benavides, Miguel Aguilar Corona  
Centro de Tecnología Avanzada (CIATEQ)  
Ave. Del Retablo 150, Col. Constituyentes Fovissste, Querétaro, Qro. México  
(01 442) 2 11 26 00 ivan.juarez@ciateq.mx

**Resumen:** En el presente estudio se analizó el efecto que tiene la variación del gradiente de temperatura entre el ambiente y el fluido en una tubería, en el comportamiento de una placa de orificio. El análisis fue realizado en el software FLUENT 14, considerando una placa de orificio de 16" con un diámetro de orificio de 10.25" soportada entre bridas, bajo condiciones de operación normales y máximas según el reporte AGA 3 parte 2.

## 1. INTRODUCCIÓN

Los medidores de flujo de tipo diferencial son los más comúnmente utilizados. Entre ellos pueden mencionarse: la placa de orificio, el tubo Venturi, el tubo Pitot, la tobera y el medidor de impacto. Estos obtienen el flujo de un fluido indirectamente, creando y midiendo una presión diferencial, por medio de una obstrucción al flujo.

Las herramientas de software DFC (Dinámica de Fluidos Computacional) basadas en el método de volúmenes finitos son de gran utilidad en la actualidad ya que permiten estudiar fenómenos físicos que en la práctica son difíciles de observar en los diversos campos de investigación en donde es posible aplicar esta clase de herramientas. El conocimiento de estos fenómenos da una idea de las posibles repercusiones que pueden tener en el comportamiento del sistema a analizar.

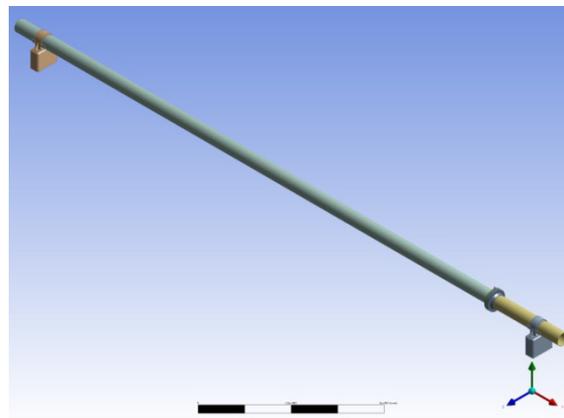
Los análisis del medidor de flujo diferencial tipo placa de orificio utilizando la metodología de la Dinámica de Fluidos Computacional (DFC) es tan variada, por ser el DFC una herramienta flexible que permite la realización de una amplia gama de análisis.

Estos análisis van desde la aplicación del DFC en el análisis de sistemas de medición [1], la selección del modelo correcto de turbulencia y parámetros de mallado en la zona de ubicación de una placa de orificio [2], así como también de validación de datos de diseño de la placa de orificio [3] hasta llegar a analizar los efectos que tiene la contaminación en la medición con placa de orificio [4].

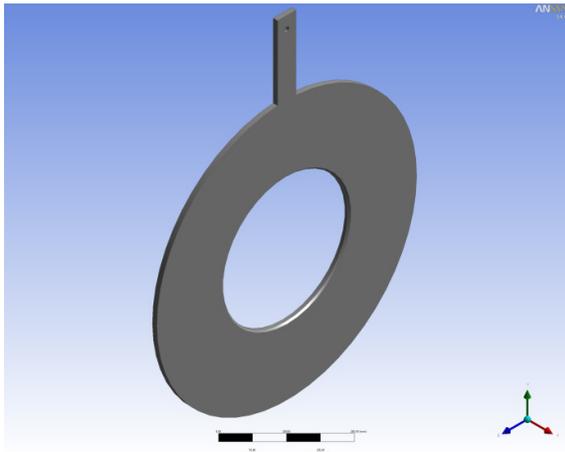
## 2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Se realizaron análisis de una placa de 10.25" de orificio que está ubicada en una tubería de 16" con aceite residual como fluido de trabajo, para la realización de las simulaciones se ocupó el paquete comercial FLUENT 14. Las condiciones de frontera de las simulaciones se establecieron conforme a los establecidos en el reporte AGA 3 parte 2 [5], y a las condiciones de operación de un sistema típico de medición, para así determinar condiciones máximas, mínimas y críticas.

La figura 1 muestra los esquemas del arreglo de la tubería a analizar y la figura 2 de la placa de orificio a considerar. La placa de orificio que se analiza tiene un diámetro de 16" tipo paleta, con un diámetro del orificio de 10.25" y una relación de diámetros (diámetro de la tubería con el diámetro del orificio de la placa = beta)  $\beta$  de 0.672367.



**Fig. 1.** Esquema del arreglo de tubería analizado



**Fig. 2.** Modelo de la placa de orificio analizada

La tabla 1 muestra las condiciones de operación que son consideradas para el análisis, estas condiciones se obtuvieron al combinar las condiciones máximas de operación de un sistema de medición, mas la temperatura máxima y mínima de una zona de la región Golfo de México en donde se encuentran localizados sistemas de medición, junto con las restricciones que impone el Reporte 3 parte 2 de AGA

Los resultados de las deformaciones obtenidas son comparados con la máxima permitida en el Reporte 3 parte 2 de AGA [5], que menciona una deformación dinámica máxima permitida en función de la deformación estática permitida; en el numeral 2-F.5, la ecuación 2-F.5-2 indica cual es el valor de esa deformación estática máxima ( $y_L$ ) cuya ecuación es:

$$y_L = 0.005 (D - d)$$

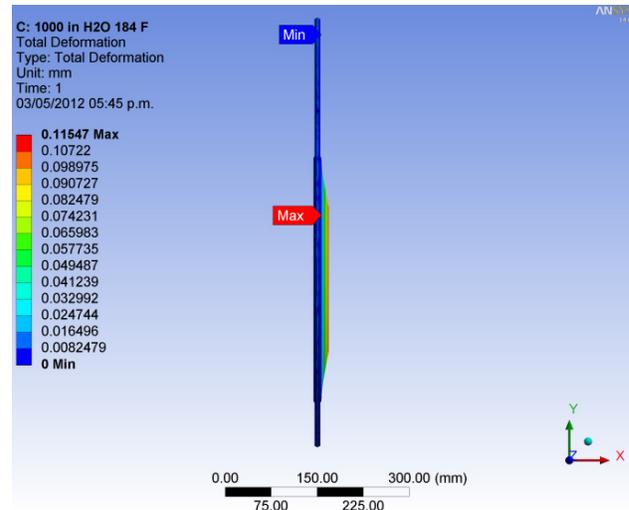
Donde:

- $D$  es el diámetro de la tubería
- $d$  es el diámetro del orificio de la placa.

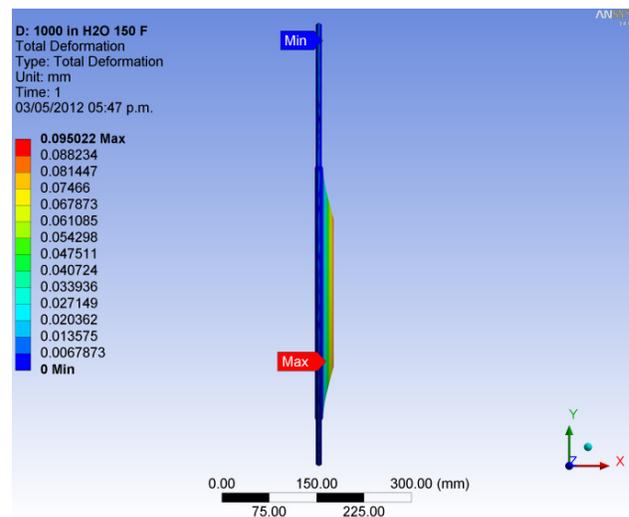
**3. RESULTADOS**

La tabla 2 muestra un resumen de las deformaciones obtenidas para la placa de orificio en cada condición de operación.

Las figuras que van de la 3 a la 10 muestran los esquemas de la deformación total para cada una de las condiciones analizadas. La escala se encuentra en un rango de 20X para poder apreciar mejor el efecto que se tiene tanto de la presión como de la temperatura en la deformación de las placas, la escala de colores indica que el color azul representa el mínimo valor de deformación y el rojo el máximo (en mm).



**Fig. 3.** Deformación en la placa por la condición de operación 1.



**Fig. 4.** Deformación en la placa por la condición de operación 2.

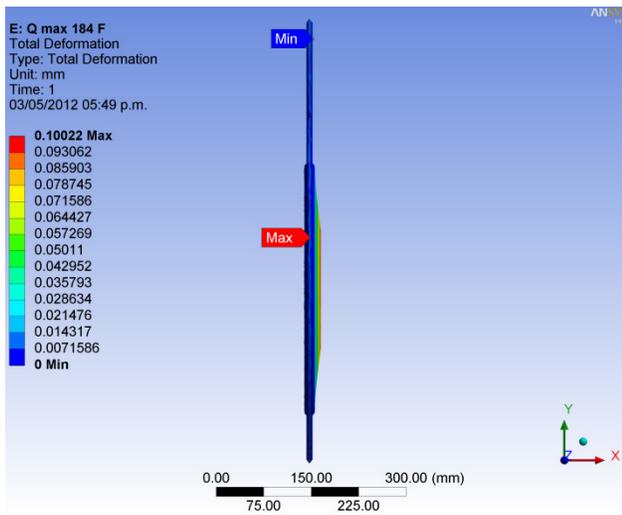


Fig. 5. Deformación en la placa por la condición de operación 3.

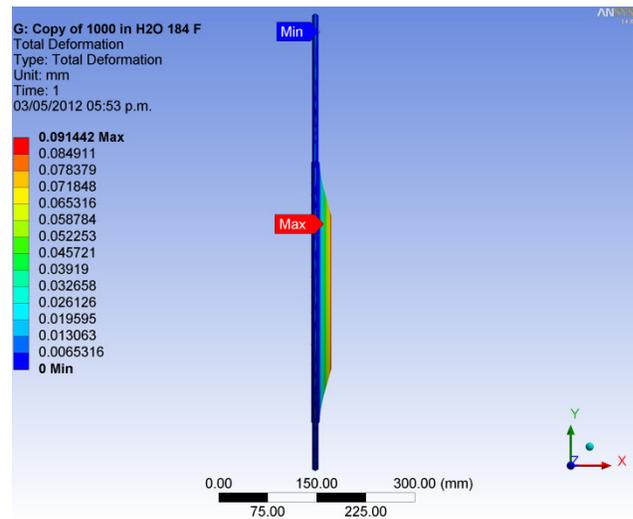


Fig. 7. Deformación en la placa por la condición de operación 5

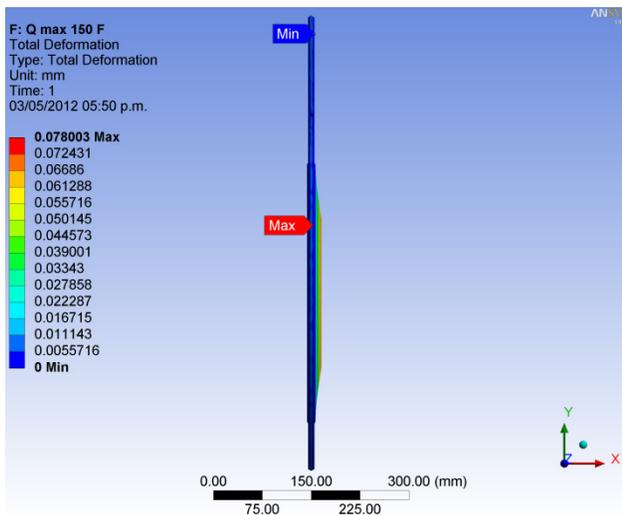


Fig. 6. Deformación en la placa por la condición de operación 4.

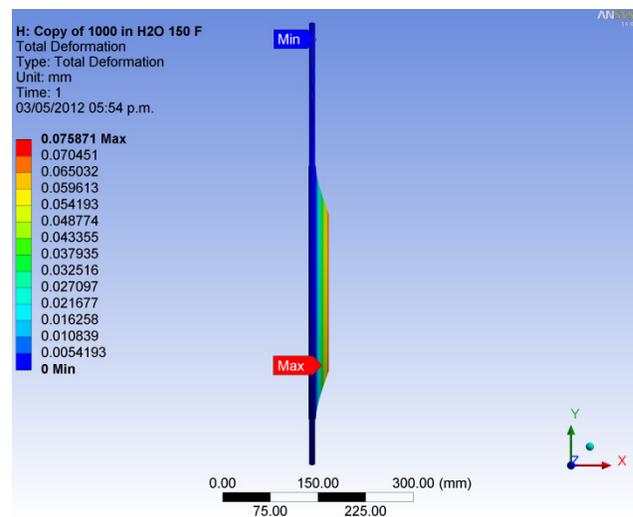
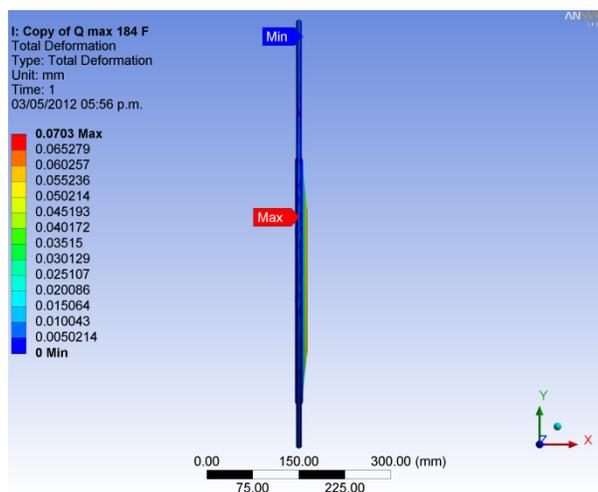
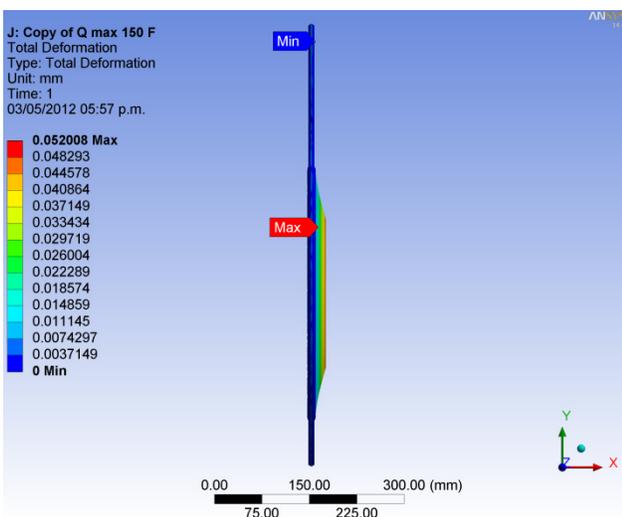


Fig. 8. Deformación en la placa por la condición de operación 6



. Fig. 9. Deformación en la placa por la condición de operación 7



. Fig. 10. Deformación en la placa por la condición de operación 8

#### 4. DISCUSIÓN

De los resultados presentados en la tabla 1, se aprecia que para la condición más crítica de operación (condición 1) la deformación obtenida es

la que corresponde a la presentada en la figura 3, en donde la deformación predominante es en los ejes y y z lo cual indica que es debida a la expansión térmica del material, esto se debe a que se tiene una condición de caída de presión de operación con un valor alto (1000 pulgadas de agua) combinada con un gradiente alto de temperatura (65.5 °C).

La condición de operación 5, que presenta una presión de operación similar a la condición 1, pero con un gradiente de temperatura menor (40 °C), muestra en la figura 7, que las deformaciones en los tres ejes x, y, z, son similares, esto quiere decir que la placa de orificio tiene similar deformación por temperatura y presión de operación.

#### 5. CONCLUSIONES

En todos los casos analizados la deformación máxima obtenida es menor a la máxima permitida según el reporte AGA 3 parte 2. Si bien la deformación es menor a la recomendada, cabe resaltar el hecho de que la fórmula de cálculo del reporte AGA no considera los efectos de las temperaturas de operación ni ambientales, lo cual en este análisis si fue considerado.

Se observa que, para los primeros cuatro casos de análisis en donde el gradiente de temperatura entre la mezcla y la temperatura ambiente es de 65.5 °C, la deformación predominante es la que se origina por la expansión térmica del material (deformación y y z).

Conforme el gradiente de temperatura entre la temperatura de operación de la mezcla y el medio ambiente decrece hasta llegar al valor mínimo de 26 °C, la deformación por efecto de la presión (deformación x) de operación aumenta, hasta alcanzar a estar en valores cercanos a la deformación y y z.

El valor bajo de deformación se presenta porque el área de impacto de la mezcla en la placa es pequeño, lo que genera un momentum pequeño el cual ejerce una fuerza de deformación baja

El presente trabajo representa un primer análisis de los efectos térmico-estructurales en las placas de orificio, en un futuro será complementado con análisis de placas de mayor diámetro, diferentes

valores de Beta y distintas condiciones de operación, para llegar a un modelo matemático que tome en consideración estas variables para poder evaluar los efectos de las deformaciones en el cálculo del flujo del fluido a través de la placa de orificio.

## 6. REFERENCIAS

- [1] Casillas, J.J., Moncada, D.N., Computational fluid dynamics (CFD) and its application in fluid measurement systems. 6th ISFFM, May 16-18, 2006, 6 pages.
- [2] Ganiev R.I., Nikolayev N.A., Sabirzyanov A.N., Fafurin V.A., V.B. Yavkin, Yatsenko I.A., The choice of turbulence model during analysis of metrological characteristics of flowmeters with standard orifice. Federal state unitary enterprise All-Russian scientific research institute of flow measurement. Kazan, Rusia. 2008.
- [3] Kumar, A., Ramerth, D., Ramachandran, D., Validation of CFD Predicted Discharge Coefficients for Thick Plate Orifices With Approach Flow Perpendicular and Inclined to the Orifice Axis. Honeywell Technology Solutions; Bangalore, India. 2008
- [4] Reader-Harris, M., Barton, N., Hodges, D., The effect of contaminated orifice plates on the discharge coefficient, Scotland, UK. 2011.
- [5] AGA Report No. 3, Orifice Metering of Natural Gas Part 2: Specification and Installation Requirements (2000). [www.techstreet.com](http://www.techstreet.com)

**Anexo**

**Tabla 1. Condiciones de operación**

	Flujo volumétrico (BPD)	Presión de operación (kg/cm <sup>2</sup> )	Caída de presión (in H <sub>2</sub> O)	Temperatura (°C) de la mezcla	Temperatura (°C) del ambiente
Condición 1	457,276.63	17.00	1000.00	84.00	18.50
Condición 2	457,276.63	17.00	1000.00	66.00	18.50
Condición 3	200,522.66	17.00	192.00	84.00	18.50
Condición 4	200,522.66	17.00	192.00	66.00	18.50
Condición 5	457,276.63	17.00	1000.00	84.00	40.00
Condición 6	457,276.63	17.00	1000.00	66.00	40.00
Condición 7	200,522.66	17.00	192.00	84.00	40.00
Condición 8	200,522.66	17.00	192.00	66.00	40.00

**Tabla 2. Resumen de resultados**

	Deformación, mm					
	Total	Por presión	Por temperatura			AGA 3 parte 2
		x	y	z		
Condición 1	0.115470	0.065117	0.102670	0.102640	1.27	
Condición 2	0.095022	0.064410	0.076289	0.076267	1.27	
Condición 3	0.100220	0.029105	0.099167	0.099143	1.27	
Condición 4	0.078003	0.035634	0.073511	0.073493	1.27	
Condición 5	0.091442	0.064622	0.071159	0.071142	1.27	
Condición 6	0.075872	0.065493	0.044784	0.044770	1.27	
Condición 7	0.070300	0.028217	0.067661	0.067645	1.27	
Condición 8	0.052008	0.034904	0.042004	0.041995	1.27	

## CREACIÓN DEL LABORATORIO DE CALIBRACIÓN DE EQUIPOS BIOMÉDICOS METROLAB COLOMBIA S.A.S.

Germán Eduardo Hernández Franco, Stiven Laverde González,  
Santiago Orejarena Galeano.  
MetroLab Colombia S.A.S.

Cra 8ª N° 23-09 Oficina 1502 – Pereira, Rda. – Colombia.

Teléfono: (57)+6+3244608 – (57)+3105405882.

Correo Electrónico: [info@metrolabcolombia.com](mailto:info@metrolabcolombia.com).

[www.metrolabcolombia.com](http://www.metrolabcolombia.com)

**Resumen:** La prestación del servicio de salud, exige la implementación de procedimientos y evaluación de muy alta calidad, que garanticen la integridad física y mental de los usuarios, para ello es de suma importancia que las entidades prestadoras de este servicio no solo cuenten con personal altamente capacitado, sino también con equipos que avalen altos lineamientos de trazabilidad. La situación del sistema de salud en Colombia evidencia grandes falencias en cuanto al cumplimiento de estos requerimientos, ya que en el país un gran número de laboratorios que prestan el servicio de calibración no se someten a la normatividad internacional, y las exigencias mínimas de calidad y capacidad profesional. Es por esto que para el año 2010 surge la necesidad de crear un laboratorio el cual certificará sus procedimientos bajo las especificaciones internacionales y la normatividad adoptada por el país.

### 1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad es de suma importancia que las empresas prestadoras de servicios le brinden al usuario condiciones óptimas que evidencien eficiencia en las prácticas generadas en medio de su actividad, de manera que la demanda sea suplida en medio de altos grados de calidad, lo cual, originará finalmente satisfacción y confiabilidad. Gracias a ello se crean leyes que exigen a dichas entidades unos parámetros base, con los cuales se busca estandarizar la prestación de un servicio óptimo y el cumplimiento de requisitos que le brinden al usuario calidad en el servicio requerido.

Sectores como el de la salud, exigen generar procedimientos de atención y evaluación de muy alta calidad, que permitan la obtención de resultados y decisiones acertadas, aun así el estado Colombiano no ha sido muy estricto en cuanto a la reglamentación de dichos procedimientos en las entidades prestadoras del servicio, en la medida en que se han establecido protocolos a seguir y reglamentado legislativamente todo lo relacionado con dichos planteles, como lo es el modus operandi del personal, características físicas del plantel y equipos empleados, pero no se ha ejercido vigilancia sobre el cumplimiento de la reglamentación legislada; en cuanto a la evaluación, la ausencia de laboratorios

capacitados para generar patrones de estandarización en la medidas realizadas sobre los sujetos por los equipos médicos disponibles, es la causa principal para que no se ejerza control sobre dicho procedimiento en las entidades del sector salud.

La situación actual del sistema de salud en Colombia denota que los procedimientos realizados no son competitivos frente a mercados internacionales, pues no cumplen con las normas establecidas que reglamenta el sistema internacional de metrología, lo que concluye en una incompetencia de los establecimientos del sector salud, y la nulidad de la oportunidad de inclusión en el mercado global de las instituciones que prestan el servicio a nivel nacional.

### 2. CUERPO PRINCIPAL DEL TRABAJO.

La urgente necesidad de tener un sistema comprometido, competitivo y con altos niveles de calidad, conllevó a que el gobierno colombiano expidiera el decreto 2269 de 1993 mediante el Ministerio de desarrollo Económico, el cual se encarga de organizar el Sistema Nacional de Normalización, Certificación y Metrología (SNNCM), y es hasta el año 2006 cuando por medio del decreto 1011 se establece el Sistema Obligatorio de Garantía de Calidad de la Atención de Salud del Sistema General de Seguridad Social en Salud, con el que se exige a las entidades

prestadoras de servicio un mayor compromiso con la calidad, además exige una mayor participación del gobierno en cuanto a la supervisión y control del servicio prestado. Con la implementación del Sistema Obligatorio De Garantía De Calidad (SOGC), el gobierno busca una mayor protección en la salud, además de incidir en los factores de calidad, fiabilidad, confiabilidad y competitividad en las entidades encargadas de la prestación del servicio con lo que se abre campo a una mejor comercialización y una mayor oferta de intercambio comercial.

Sumado a estos el gobierno por medio del ICONTEC adopta como normas técnicas la NTC-ISO/IEC 17025, la cual especifica los requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración, la NTC ISO 10012 que describe el sistema de gestión de la medición y requisitos para los procesos y equipos de medición, la NTC ISO/60601 que se basa en los requisitos generales y específicos de seguridad eléctrica en equipos médicos, la NTC 4055 que describe las modalidades prácticas para la elaboración de procedimientos de comprobación de los medios de medición, la NTC 4288 que habla en general de la función metrológica en la empresa y la VIM que explica el vocabulario internacional de metrología. Normas adoptadas con el objetivo de eliminar el error adverso en los procedimientos de intervención médica debido a mediciones de los equipos.

La posibilidad del cumplimiento de la normatividad exigida en cuanto a las condiciones básicas de capacidad tecnológica y científica se refiere, esta mediada en parte por la acreditación de laboratorios dedicados a la calibración de equipos biomédicos en el país. Debido a la ausencia de estos laboratorios, se presenta un riesgo de salud pública inminente, puesto que la gran mayoría de equipos biomédicos empleados en las entidades prestadoras del servicio de salud no se encuentran calibrados, ni son examinados bajo parámetros que garanticen trazabilidad. Este hecho produce que se obtengan resultados erróneos en los diagnósticos realizados y claro está, que se dé una gran desventaja entre las entidades que están acreditadas frente a las que no lo están.

En Colombia en la actualidad solo existe un laboratorio registrado ante la ONAC (Organismo Nacional de Acreditación de Colombia) para la prestación del servicio de calibración de equipos

biomédicos, el cual se encuentra ubicado en la ciudad de Pereira (Risaralda), aun así, este no cubre siquiera con los niveles de demanda que se presentan en la región, limitando la cobertura del servicio a sectores específicos; por lo que el grupo de demandantes no atendidos, acuden a entidades foráneas que no se encuentran capacitadas dentro de los lineamientos internacionales.

La suma de todo lo anterior, generó la urgente necesidad de crear un laboratorio que cumpliera todos los aspectos legales, técnicos, y normativos adoptados por el estado, y con ellos suplir en parte las deficiencias que presentan la prestación del servicio de salud en Colombia.

### **3. RESULTADOS**

#### **3.1. RESULTADOS A.**

En el año 2011 es registrado ante la cámara de comercio el laboratorio Metrológico de Colombia (MetroLab Colombia S.A.S.), el cual brinda los servicios de calibración de equipo biomédico cumpliendo a cabalidad cada una de las normas y exigencias asumidas por el estado Colombiano para la prestación de dicho servicio.

MetroLab Colombia S.A.S. es un Laboratorio que cuenta con recurso humano profesional capacitado en la superintendencia de Industria y Comercio, y el Instituto Tecnológico Metropolitano de Medellín, con experiencia en la realización de calibraciones de equipo biomédico. Los Patrones de Referencia empleados en la realización de calibraciones son Trazados a estándares internacionales acordes con el "Sistema Internacional de Unidades" (SI). Los procedimientos de Calibración desarrollados e implementados en el Laboratorio están fundamentados en Revistas Científicas reconocidas a nivel nacional e internacional y en normas técnicas nacionales e internacionales. Lo anterior asegura la Calidad de los Resultados de las calibraciones llevadas a cabo por el Laboratorio.

Somos una empresa con sentido social, enfocada en la aplicación de normas técnicas en metrología biomédica a entidades del sector salud, que busca la normalización de estas en sus procesos, a través de procedimientos de calidad certificados.

MetroLab Colombia S.A.S. se compromete a realizar la prestación de los servicios de calibración en las magnitudes de “variables fisiológicas”, en cumplimiento de un sistema de gestión y calidad bajo los requerimientos de la norma NTC ISO/IEC 17025 “Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración”; lo anterior con miras a optimizar la calidad del servicio prestado, lograr la satisfacción de los clientes y procurar el mejoramiento continuo y aumentar la eficacia del sistema de gestión y calidad. Para tal efecto el laboratorio se compromete a aplicar buenas prácticas profesionales en la ejecución de las calibraciones.

Complementando las áreas de gestión tecnológica con la norma NTC ISO/IEC 10012 “Sistemas de gestión de la medición. Requisitos para los procesos de medición y los equipos de medición”, e implementando procedimientos de calibración acorde a las normas NTC ISO 6060-1, ISO 8655, VIM, GTC 51, NTC 4055, NTC 4288 y normatividad internacional de empresas como la OIML.

La dirección del laboratorio manifiesta su compromiso con la implementación del sistema de gestión y calidad, facilitando los recursos necesarios para tal fin, dando cumplimiento, continuidad y seguimiento al sistema en todos los niveles de la organización, así mismo, garantiza que todo el personal conoce y aplica tal sistema. Los objetivos generales del laboratorio están orientados a:

- ✓ Satisfacer al cliente.
- ✓ Asegurar la competencia técnica e idoneidad.
- ✓ Desarrollar el recurso humano.

Para lograr estos objetivos, hemos diseñado un plan de aseguramiento metrológico, el cual está enfocado en brindar un completo acompañamiento técnico y normativo, capacitando a las IPS en todos los aspectos relativos a la metrología legal en el área de la salud.

Dentro del Stock de equipos utilizados para ejecutar los procedimientos de calibración se encuentran los siguientes patrones:

**Tabla No. 1** Equipos patrón MetroLab Colombia S.A.S.

<b>ANALIZADOR DE DESFIBRILADOR</b>	<b>EQUIPOS A CALIBRAR</b>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Desfibriladores y sistemas multiparamétricos que incluyen desfibrilación.</li> </ul>
<b>SIMULADOR DE PACIENTES</b>	<b>EQUIPOS A CALIBRAR</b>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Electrocardiógrafo.</li> <li>• Monitores cardiacos.</li> <li>• Marcapasos.</li> </ul>
<b>PROBADOR DE PARÁMETROS</b>	<b>EQUIPOS A CALIBRAR</b>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Tensiómetros.</li> <li>• Aspiradores.</li> <li>• Nebulizadores.</li> <li>• Termómetros.</li> <li>• Termohigrómetros.</li> </ul>
<b>MEDIDOR DE FLUJO</b>	<b>EQUIPOS A CALIBRAR</b>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Reguladores de oxígeno.</li> <li>• Flujómetros.</li> </ul>
<b>ANALIZADOR DE SPO2</b>	<b>EQUIPOS A CALIBRAR</b>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Oxímetros.</li> <li>• Pulsioxímetros.</li> <li>• Sondas de dedo</li> <li>• Calidad DIR</li> <li>• Fotoreceptor</li> </ul>

<p><b>FOTO-TACÓMETRO</b></p>	<p><b>EQUIPOS A CALIBRAR</b></p>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Centrifugas.</li> <li>• Microcentrifugas.</li> <li>• Agitadores de mazzine.</li> </ul>
<p><b>PESAS</b></p>	<p><b>EQUIPOS A CALIBRAR</b></p>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Básculas.</li> <li>• Balanzas.</li> </ul>
<p><b>BALANZA ANALÍTICA</b></p>	<p><b>EQUIPOS A CALIBRAR</b></p>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Micropipetas.</li> <li>• Pipetas.</li> <li>• Material Volumétrico.</li> </ul>
<p><b>VT MOBILE Gas Flow Analyzer</b></p>	<p><b>EQUIPOS A CALIBRAR</b></p>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ventiladores pulmonares.</li> <li>• Máquinas de anestesia.</li> <li>• Flujómetros.</li> </ul>
<p><b>DATA LOGGERS</b></p>	<p><b>EQUIPOS A CALIBRAR</b></p>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Autoclaves.</li> <li>• Incubadoras.</li> <li>• Hornos.</li> </ul>

Dentro de un marco más profundo, en cuanto al tipo de alcance que el laboratorio tiene con sus equipos patrón, se estiman como niveles de incertidumbre, los siguientes valores en cada una de las variables que se manejan.

- Potencia (J): 0,73
- Frecuencia Cardíaca (bpm): 0,92
- Presión (kPa): 0,083
- Temperatura (°K): 273,08
- Humedad Relativa (%RH): 1,36
- Flujo (LPM): 0,06
- Revoluciones por Minuto (RPM): 0,28
- Masa (kg): 0,29
- Volumetría (µL): 0,25

### 3.2. RESULTADOS B.

#### Procedimientos de Calibración

Es claro que el desarrollo de las actividades de un laboratorio de metrología debe estar debidamente documentado, es por ello que una de las principales tareas a realizar para el montaje del mismo, fue desarrollar, validar e implementar todos los procedimientos para la calibración de los equipos que están dentro del alcance del laboratorio.

En primera instancia se procede a diseñar el procedimiento para la estimación de la incertidumbre de medida, tomando como base bibliográfica la guía técnica Colombiana GTC 51, la GUM: Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, al igual que unos artículos de la Guía MetAs donde describen el método de Monte Carlo como otra alternativa de estimación. Una vez se estructura este procedimiento para el cálculo de la incertidumbre de medida, procedemos a realizar la automatización de todos los pasos aritméticos involucrados en este cálculo; Para esto se diseñó una macro en Excel donde se estiman los diferentes aportes a la incertidumbre, ya sean de tipo A ó de tipo B asociados a la medida realizada, para finalmente generar la combinación de las mismas, obteniendo como resultado el valor de la incertidumbre expandida. Esta macro a su vez, va acompañada de las respectivas pruebas de escritorio realizadas al algoritmo de estimación, paso fundamental para la validación de este procedimiento.

Por otro lado, se procede a diseñar cada uno de los procedimientos de calibración para las diferentes variables involucradas en las actividades metrológicas del laboratorio. Donde el primer paso es el procesamiento de la información del material bibliográfico para el desarrollo de las pruebas, y así lograr determinar los diferentes rangos de operación para los equipos bajo prueba, al igual que los valores nominales para los puntos de medida más utilizados, sin dejar de lado los niveles de tolerancia óptimos para la buena interpretación de los resultados.

El contenido de estos procedimientos está basado en algunas publicaciones de la OIML, el Hospital Clínico Universitario Lozano Blesa (Zaragoza – España), Portal Biomédico (Argentina), Normas técnicas Colombianas (ICONTEC), y manuales de fabricantes.

Al igual que en conceptos emitidos por el personal médico de las entidades.

**Organización Internacional de Metrología Legal.**

OIML D 16
OIML R107-1
OIML B 3
OIML D 1
OIML R 90
OIML D 23
OIML R 61-1
OIML R 61-2
OIML R 55
OIML D 11
OIML R 76-2
OIML R76-1
OIML R 16-1
OIML R 16-2
OIML R 40
OIML R 76-2
OIML R 7

**Instituto Colombiano de Normas Técnicas**

NTC ISO IEC 17025
GTC 131
NTC ISO 10012
NTC ISO 10083
NTC ISO 13485
NTC ISO 6060 1

GTC 51
GTC 131
GTC 156
GTC 158
GTC 57
GTC 63
GTC 60
GTC ISO IEC 99
ASEGURAMIENTO METROLOGICO I
ASEGURAMIENTO METROLOGICO II
ASEGURAMIENTO METROLOGICO III
NTC4055
NTC 3672
NTC 4057
NTC 4063
NTC4954
NTC 1420

**4. DISCUSIÓN.**

El laboratorio geográficamente se encuentra en la ciudad más central del eje cafetero de nuestro país (Pereira - Risaralda), zona que consta de 3 Departamentos, los cuales reúnen un total de 53 Municipios, donde cada uno de ellos tiene como mínimo una IPS (Institución Prestadora de Salud) Pública asociada, adicional a ello están las IPS privadas que también actúan en la región.

Nuestro eje de acción principal son los municipios del Departamento de Risaralda, donde se obtuvo como experiencia un trabajo colectivo donde participaron los prestadores del servicio de salud, los comercializadores de equipo biomédico, las empresas dedicadas al servicio de mantenimiento y nuestro laboratorio metrológico, teniendo como finalidad un buen desarrollo de las actividades compartidas, ya que estos actores en el sistema de salud, desempeñan una función primordial para el buen tratamiento de los equipos biomédicos utilizados en la región.

Dentro de las experiencias encontradas destacamos las siguientes no conformidades:

- El nivel de presión en la red de oxígeno de todas las IPS, estaba fuera de rango, ya que estas se encontraban a una presión constante de 60 psi, y si tomamos como referencia el estándar internacional **NFPA 99** el cual en su artículo **5.1.11.2.2** declara que el rango de operación para las redes de oxígeno debe estar entre 345 kPa y 380 kPa (50 y 55 psi).
- El 60% de las IPS públicas nunca había ejecutado el servicio de metrología biomédica para sus equipos de diagnóstico y tratamiento.
- El personal que opera en las entidades, no tiene claro todos los aspectos legales, normativos y científicos que implica la metrología en el desarrollo de sus actividades.
- En la mayoría de los casos no existe una persona encargada de ejercer los controles necesarios a los equipos biomédicos.
- No tienen definido los niveles de tolerancia para los diferentes equipos que operan en sus respectivos rangos.
- Existen casos especiales donde el personal que opera los equipos no lo hace de la forma correcta, generando un alto riesgo de que se presenten posibles eventos adversos.

Cabe notar que no todo es malo, ya que las diferentes entidades involucradas en esta red biomédica, han demostrado un gran interés en mejorar la calidad de sus servicios, con la incursión de la metrología en sus instituciones; al igual que la asistencia masiva de todo su personal a las diferentes capacitaciones que se brindan en el sector.

Las expectativas que tenemos frente a esta temática, es poder brindar un gran soporte en las falencias que se presentan en las entidades que actúan en el sector salud de nuestra región, al igual que en el resto del país, aplicando los diferentes conocimientos adquiridos en nuestra formación como profesionales, al igual que las capacitaciones que se han obtenido a través del

tiempo, donde destacamos toda la documentación e información que el CENAM y la guía MetAs comparte en línea.

Finalmente nuestro objetivo, es poder consolidar una red estructurada donde todos los agentes involucrados, tengan acceso a información científicamente fundamentada, y se genere una cadena de conocimientos que este en constante retroalimentación; todo en pro del buen desarrollo de las prácticas profesionales en la salud.

Sin embargo no descartamos la inclusión de la academia como tal en este campo, puesto que es vital para el sector, la generación de conocimiento para todos los programas de ingenierías a fines con el tema, ya que a medida que todos los profesionales manejen un mismo idioma y apliquen procedimientos acordes a la normatividad exigida, el nivel de calidad en salud tiende a aumentar.

## 5. CONCLUSIONES.

- La calibración de equipos biomédicos es parte fundamental para la prestación de un servicio óptimo y confiable, y es de suma importancia para la preservar la integridad de los pacientes.
- La ausencia de laboratorios de calibración calificados se convierte en un riesgo de salud pública inminente debido a que un equipo que no se encuentre calibrado con patrones de buena trazabilidad, puede emitir resultados erróneos que conllevan a diagnósticos inapropiados.

## REFERENCIAS

- [1] Decreto 2269 de 1993 con el cual se organiza el sistema nacional de normalización, certificación y metrología (SNNCM).
- [2] Resolución 1011 de 2006, Por el cual se establece el Sistema Obligatorio de Garantía de Calidad de la Atención de Salud del Sistema General de Seguridad Social en Salud.
- [3] INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN. Requisitos generales para la competencia de laboratorios de calibración y de ensayo. 1 ed. Bogotá: ICONTEC, 2007. 35 p. (NTC-ISO/IEC 17025)

- [4] INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN. sistema de gestión de la medición y requisitos para los procesos y equipos de medición. ICONTEC, 2007. (NTC-ISO/IEC 10012)
- [5] INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN. Equipo electromédico. Requisitos generales para la seguridad. ICONTEC; 2000. (NTC-IEC-60601)
- [6] INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN. Modalidades prácticas para la elaboración de procedimientos de comprobación de los medios de medición. ICONTEC; 1996. (NTC-IEC-4055)
- [7] INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN. Función metrológica en la empresa. ICONTEC; 2000. (NTC-IEC-4288)
- [8] VOCABULARIO INTERNACIONAL DE METROLOGÍA. Conceptos fundamentales y generales, y términos asociados. Francia: JCGM, 2008.

# METROLOGÍA LEGAL EN EL DEPARTAMENTO DE RISARALDA, COLOMBIA

Diana C. López L.  
Universidad Tecnológica de Pereira  
Escuela de Tecnología Industrial, Edificio Industrial, Oficina I-426  
(57) – (6) 3137239 dlopez@utp.edu.co

**Resumen:** El desarrollo de la metrología legal en Colombia enfrenta dificultades que van desde lo económico, hasta el desconocimiento de los ciudadanos y de las autoridades competentes de la Ley que la regula. Las negociaciones del TLC con Estados Unidos fueron decisivas para el avance de la metrología colombiana y la entrada en vigencia del mismo promete ser un motor clave para el fortalecimiento de la legislación que respalda su metrología legal. El Departamento de Risaralda, no ha sido ajeno ni a la problemática metrológica nacional ni al impacto de dicho TLC, por lo cual, un laboratorio de metrología legal que realice un control metrológico de los instrumentos de medición asociados a la protección del consumidor en el Departamento, apoyaría la labor de las autoridades competentes, resultaría factible y además clave para el fortalecimiento metrológico legal de Colombia.

## 1. INTRODUCCIÓN

El Documento Conpes 3446, emitido por el Consejo Nacional de Política Económica y Social de la República de Colombia, en el año 2006 [1], especifica que el desarrollo de la metrología legal por parte de los Alcaldes del país, enfrenta dificultades como la falta de fondos, personal y equipo, a pesar de que el Artículo 40, del Decreto 2269 de 1993 emitido por la Presidencia de la República de Colombia [2], faculta a Gobernadores, Alcaldes y demás funcionarios de policía de acuerdo con sus competencias legales, para impartir en el territorio de su jurisdicción las órdenes e instrucciones que sean del caso, con el fin de dar cumplimiento a las disposiciones oficiales sobre pesas y medidas.

A esta problemática gubernamental de índole nacional, se suma el desconocimiento por parte de los ciudadanos de la importancia del control metrológico para las transacciones comerciales, industriales o de servicios y, por ende, de las diferentes leyes que protegen al consumidor.

En cuanto a la realidad regional, no existe un laboratorio de metrología legal para el Gobierno y otras instituciones y organizaciones, públicas o privadas, de los municipios del Departamento de Risaralda, donde se realice el control metrológico de los instrumentos de medición asociados a la protección del consumidor.

Esta ponencia presenta los resultados obtenidos del estudio del estado del arte de la metrología legal

colombiana y del estudio de factibilidad para la implementación de un laboratorio de metrología legal para el Departamento de Risaralda.

## 2. DESARROLLO DEL TRABAJO

### 2.1 Etapa 1

Se hizo un recorrido histórico que evidenciara la evolución de los conceptos de medición, medidas, unidades y patrones, a través de las diferentes civilizaciones y culturas de la humanidad hasta nuestros días y nuestro actual Sistema Internacional de Unidades.

Se hizo además una revisión bibliográfica de autores y organismos de índole nacional e internacional, que han tratado la relación existente entre la metrología y la protección del consumidor.

También se abordó la temática relacionada con la situación internacional de la metrología, que incluye la actual estructura metrológica internacional y la infraestructura metrológica legal de la Organización Internacional de la Metrología Legal OIML.

Se estudió la situación de la metrología en Colombia, la evolución que ha sufrido desde la década de los 60's (época dorada para las exportaciones de café colombiano) hasta la actualidad y la importancia sin precedentes que ha cobrado a raíz de las negociaciones para la firma del tratado de libre comercio con Estados Unidos; de igual forma se estudió el estado de su metrología legal, legislación y normativa aplicable, finalizando

con el estado de la metrología a nivel del Departamento de Risaralda.

## 2.2 Etapa 2

Se definió el alcance que tendría un laboratorio de metrología legal para el Departamento de Risaralda, de la mano con sus aspectos comerciales, de competencia, técnicos, legales y administrativos, así como su factibilidad de mercado y financiera.

## 3. RESULTADOS

### 3.1 Resultados Etapa 1

Marbán y Pellecer [3], hacen un recorrido histórico sobre la medición y los sistemas de medidas, desde la antigüedad hasta nuestros días, ilustrando eventos históricos como los siguientes:

- Los conceptos de pesar y medir se tenían desde civilizaciones muy antiguas, pero es en Mesopotamia y en la construcción de las pirámides de Egipto que aparecen los sistemas de pesas y medidas; sólo hasta finales del Siglo XVIII en Francia, se usan principios científicos avanzados que se conocieron como sistema métrico decimal, los cuales entran en vigor durante la Revolución Francesa.
- El sistema métrico decimal origina el Sistema Internacional de Unidades, que está siendo adoptado por Ley en numerosos países, con la consiguiente adopción de los patrones y técnicas de medición correspondientes.
- Más de 50 naciones han suscrito el Tratado de la Convención del Metro, que adopta el Sistema Internacional; esta Convención otorga autoridad a la Conferencia General de Pesas y Medidas CGPM, al Comité Internacional de Pesas y Medidas CIPM y a la Oficina Internacional de Pesas y Medidas BIPM, para actuar a nivel internacional en materia de metrología.
- La CGPM decidió establecer el Sistema Internacional, basado en siete unidades bien definidas, llamadas unidades de base y en una serie de unidades derivadas que emplean algoritmos matemáticos para expresar una unidad de medida para un fin que no está cubierto por las unidades de base, convirtiéndose así en las unidades de medición más numerosas.

En la misma obra, Marbán y Pellecer explican la forma de utilización de los patrones y la cadena de instituciones encargadas de operar el Sistema Internacional de Unidades, lo cual puede ilustrarse a través de los siguientes gráficos:



**Fig. 1.** Estructura jerárquica para el uso de patrones



**Fig. 2.** Estructura jerárquica para las instituciones operantes del Sistema Internacional de Unidades

Hoy en día, la credibilidad de las mediciones que hace un país permite verificar la calidad de los productos y servicios que se producen o comercializan al interior del mismo y con ello se da una garantía de confianza a los consumidores en el producto o servicio que están adquiriendo y en que no están siendo inducidos a engaño. Esta credibilidad se logra a través del control de las mediciones de los instrumentos de medición que intervienen en las diferentes transacciones comerciales de una nación, hechas por organismos de metrología competentes para ello.

El establecimiento de políticas y regulaciones legales asociadas a la fabricación de productos y prestación de servicios, nacionales o extranjeros, es responsabilidad del Gobierno de cada nación, lo cual requiere de una infraestructura metroológica nacional, en la cual, la metrología legal determina si esos productos y servicios cumplen con la normatividad legal establecida sobre la salud, la seguridad, el contenido y la calidad de productos y servicios consumidos por los ciudadanos.

De allí la importancia que implicó para este estudio establecer la estructura metrológica internacional y contrastarla con la realidad metrológica de Colombia, para lo cual se estudiaron las memorias de las actividades del Centro Español de Metrología CEM, del año 2010 [4]; dicha estructura se muestra en la Tabla 1.

**Tabla 1. Estructura Metrológica Internacional**

Convención del Metro	<i>Convention du Mètre</i>	
Comité Internacional de Pesas y Medidas	<i>Comité International des Poids et Mesures</i>	CIPM
Oficina Internacional de Pesas y Medidas	<i>Bureau International des Poids et Mesures</i>	BIPM
Institutos Nacionales de Metrología	<i>National Metrology Institutes</i>	NMI

El conjunto de Institutos Nacionales de Metrología del mundo, se agrupan en Organizaciones, algunas de las cuales se muestran en la Tabla 2.

**Tabla 2. Organizaciones Regionales de Metrología**

EURAMET	Asociación Europea de Institutos Nacionales de Metrología
COOMET	Cooperación Euroasiática de Institutos Nacionales de Metrología
APMF	Simposio Asia-Pacífico de Medición de Masas, Fuerza y Torque
SIM	Sistema Interamericano de Metrología
AFRIMETS	Sistema de Metrología de Intra-África

De acuerdo con el CEM, esa estructura metrológica internacional se completa con una infraestructura en metrología legal liderada por la Organización Internacional de Metrología Legal OIML y el conjunto de organismos e institutos de metrología legal de los países agrupados en organizaciones regionales similares a la de los institutos nacionales, algunas de las cuales se muestran en la Tabla 3.

**Tabla 3. Organizaciones Regionales de Metrología Legal**

WELMEC	Cooperación Europea de Occidente en Metrología Legal
COOMET	Cooperación Euroasiática de Institutos Nacionales de Metrología
APLM	Metrología Legal Asia Pacífico
SIM	Sistema Interamericano de Metrología

El SIM está conformado por las 34 naciones pertenecientes a la Organización de los Estados Americanos OEA. En el SIM y en representación de cada uno de los países miembros, participan los Institutos Nacionales de Metrología, organizados en cinco subregiones, como muestra la Tabla 4.

**Tabla 4. Subregiones del SIM**

ANDIMET (Países andinos)	Bolivia, Colombia, Ecuador, Perú y Venezuela
CAMET (Centroamérica)	Belice, Costa Rica, El Salvador, Guatemala, Honduras, Nicaragua y Panamá
CARIMET (Caribe)	Antigua y Barbuda, Bahamas, Barbados, Dominica, Granada, Guyana, Jamaica, Haití, República Dominicana, San Cristóbal y Nevis, San Vicente y las Granadinas, Santa Lucía, Surinam y Trinidad y Tobago
NORAMET (Norteamérica)	Canadá, Estados Unidos de América y México
SURAMET (Sudamérica)	Argentina, Brasil, Chile, Paraguay y Uruguay

A nivel colombiano, dos aspectos han enmarcado su estado actual metrológico: Los pasos dados por el país en metrología hasta el año 2012 incluyendo su participación en el ámbito mundial de los convenios metrológicos y la propuesta de oficialización de su Instituto Nacional de Metrología.

A continuación se presenta un breve recorrido que muestra la evolución de la metrología y la metrología legal en Colombia, desde la adopción del Sistema Internacional de Unidades hasta su vinculación a la Convención del Metro:

- 1967: Se adopta el Sistema Internacional como el sistema obligatorio de pesas y medidas para su territorio, sin embargo a esa fecha, aún no pertenecía a la Convención del Metro.
- 1968: Se reestructura el entonces Ministerio de Fomento, cambiando su nombre por Ministerio de Desarrollo Económico y se crea la Superintendencia de Industria y Comercio SIC.
- 1985: La ONU emite la resolución A/RES/39/248, con la cual se establecen directrices para la protección del consumidor, que son adoptadas para Colombia desde la SIC.

- 1993: Se organiza el Sistema Nacional de Normalización, Certificación y Metrología como un primer paso relevante hacia el ordenamiento del tema metrológico en Colombia, con la emisión del Decreto 2269, el cual sigue vigente.
- 2001: Se publica la Circular Única, como único cuerpo normativo de todas las reglamentaciones e instrucciones generales de la SIC que se encontraban vigentes a la fecha, evidenciando así un esfuerzo gubernamental de tipo legal para facilitar el entendimiento de los aspectos que dicha Superintendencia regula, dentro de los cuales se encuentra la metrología legal.
- 2003: Se reglamenta el control metrológico del contenido de producto en pre-empacados, como primer reglamento técnico del país que determina los requisitos y tolerancias de los productos pre-empacados.

Como historia más reciente y encaminada a las exigencias que en su momento se hacían por parte de Estados Unidos durante las negociaciones con Colombia frente al TLC, se evidencia un avance rápido y sustancial en los temas metrológicos que incluyen, indudablemente, la metrología legal:

- 2011: Se reglamenta el Estatuto Nacional de Protección al Consumidor, como marco legal actual de las exigencias que en materia de protección al consumidor se ha actualizado y se escinden algunas funciones de la SIC, creando por fin el Instituto Nacional de Metrología INM.
- Febrero de 2012: El Congreso de la República expide la Ley 1512 con la cual, a partir de la fecha se aprueba la vinculación de Colombia a la Convención del Metro.
- Abril de 2012: Entra en vigencia el Estatuto Nacional de Protección al Consumidor.

Al analizar la participación de Colombia en el ámbito metrológico internacional y la evolución que han sufrido su metrología y su metrología legal, se evidencia que, a pesar de los avances mundiales en dichos temas, la historia colombiana al respecto es muy reciente y, en todo caso, insuficiente, en comparación con la dinámica internacional, la cual hace énfasis en la importancia de los institutos nacionales de metrología como entes difusores de la metrología para cada país; en Colombia este proyecto apenas inició su proceso de creación.

En cuanto al Departamento de Risaralda, en el año 2006, la Gobernación de Risaralda y la Universidad Tecnológica de Pereira se unieron para fortalecer la Red Regional de Normalización, Certificación y Metrología RRNCM del Eje Cafetero [5], iniciando un estudio con el que se logró identificar laboratorios de Pruebas y Ensayos y Metrología, de empresas y/o instituciones de los tres departamentos, diseñar un modelo de gestión, con la participación de laboratorios pertenecientes a instituciones del Eje Cafetero y sensibilizar en metrología, a través de cursos en metrología científica, metrología industrial, metrología legal, NTC-ISO 17025 y auditorías internas de calidad bajo los lineamientos de la NTC-ISO 17025, con participantes de los sectores académico, público y empresarial.

Sin embargo, este trabajo apuntó principalmente al diagnóstico del estado de la metrología industrial en el Eje Cafetero, de allí que como parte de las actividades de este proyecto, fue necesario establecer el estado actual de las oficinas de pesas y medidas y los controles oficiales en Risaralda, para con ello diagnosticar el estado de la metrología legal en el Departamento todo lo cual dio origen a la etapa 2 de este estudio.

### 3.2 Resultados Etapa 2

Para establecer los servicios a ofrecer por un laboratorio de metrología legal en Colombia, era primero necesario conocer la reglamentación y normativa legal al respecto. Se partió de dos premisas: Primera, el alcance de un laboratorio de metrología legal debería, como mínimo, cubrir las deficiencias tolerables para el contenido real de productos pre-empacados y, en todo caso, cubrir todos los requisitos metrológicos para los productos pre-empacados. Segunda, el alcance de dicho laboratorio debería incluir la protección del consumidor para aquellos alimentos de mayor riesgo en salud pública.

Para la primera premisa, la SIC, a través de su Circular Única del año 2001 [6], en el capítulo cuarto, del título VI constituye el Reglamento Técnico que especifica, entre otros, los requisitos metrológicos para los productos pre-empacados rotulados en cantidades nominales predeterminadas constantes y variables, de peso, volumen, medida lineal, área, o cantidad. Así mismo, la Resolución 16379 de 2003 [7], emitida por el Ministerio de Industria, Comercio y Turismo, reglamenta el control metrológico del contenido de producto en pre-

empacados. Como resultado de la primera premisa se concluyó lo siguiente:

- El contenido nominal de un producto (Qn) expresado en gramos (g) o mililitros (mL), requiere del uso de instrumentos patrón para calibración, pertenecientes al área de masas y balanzas. Para volumen, no se considera volumetría pues los cálculos hechos por método de peso son más confiables.
- El contenido nominal de un producto (Qn) expresado en longitud, requiere del uso de instrumentos patrón para calibración, pertenecientes al área de longitudes.
- El contenido nominal de un producto (Qn) expresado en área, requiere del uso de instrumentos patrón para calibración, pertenecientes al área de longitudes.
- El contenido nominal de un producto (Qn) expresado en cantidad de unidades, no requiere del uso de instrumentos patrón para calibración.

Para la segunda premisa, el Decreto 3075 de 1997 [8], emitido por la Presidencia de la República considera como alimentos de alto riesgo en la salud pública a la carne, los productos cárnicos y sus preparados, por lo cual establece la obligación de que los establecimientos de expendio de cárnicos adopten medidas efectivas para mantener temperaturas de refrigeración, por lo cual, en un laboratorio de metrología legal también se requiere el uso de instrumentos patrón para calibración pertenecientes al área de termometría.

En este orden de ideas, las áreas metrológicas a incluir dentro del alcance de un laboratorio de metrología legal serían masas y balanzas, longitudes y termometría.

El diagnóstico del estado actual de las oficinas de pesas y medidas y los controles oficiales en Risaralda, permitió concluir la incapacidad de los municipios para realizar controles metrológicos a los instrumentos de medición asociados a la protección del consumidor, por tanto, los clientes del laboratorio serían las 14 alcaldías municipales del Departamento de Risaralda.

Se estableció que la competencia del laboratorio propuesto estaría reducida a 6 laboratorios de metrología acreditados por el Organismo Nacional de Acreditación de Colombia ONAC ubicados dentro

del área de influencia del proyecto, en los Departamentos de Risaralda, Caldas y Quindío, los cuales constituyen sólo el 6.7% del total de los 88 laboratorios de metrología acreditados por el ONAC. El factor diferenciador frente a la competencia estaría dado por el desplazamiento del metrólogo hasta los municipios, con su equipamiento de trabajo, para realizar la calibración in situ.

Se definió que la ubicación idónea de dicho laboratorio es en la ciudad de Pereira y que el personal principal requerido por el mismo, según la especificidad del conocimiento técnico requerido para el mismo entorno a la metrología legal, dominio de las actividades de calibración y requisitos exigidos por la norma ISO 17025:2005 [9] en su numeral 5.2 "Personal", se reduce a un Gerente, un Director Técnico, un Metrólogo y un Director Administrativo.

La sociedad comercial a constituir, más recomendable para esta nueva unidad de servicios, es la forma societaria conocida como Sociedad por Acciones Simplificadas SAS.

Tras un análisis de las posibles fuentes de financiación, resulta clara la factibilidad financiera del laboratorio de metrología legal, asociada a fuentes de financiación privadas, de los entes territoriales y del emprendimiento. Igualmente, los indicadores financieros calculados para el proyecto, determinan tanto su factibilidad como viabilidad financiera, en un horizonte mínimo de 5 años.

#### 4. DISCUSIÓN

El proyecto de investigación presentando en esta ponencia, fue necesario llevarse a cabo dado el atraso de Colombia frente a la metrología mundial:

Sólo hasta febrero del año 2012 inició formalmente su vinculación a la Convención del Metro, pero aún está pendiente vincularse al Comité Internacional de Pesas y Medidas (CIPM), a los trabajos del (BIPM), a diferencia de otros países latinoamericanos que pertenecen de tiempo atrás a la Convención del Metro como Venezuela, Argentina, Chile, Brasil y recientemente Ecuador y Bolivia.

No tiene presencia en el Comité Internacional de Pesas y Medidas CIPM, puesto que no participa en el Arreglo de Reconocimiento Mutuo MRA del CIPM que opera desde octubre de 1999, el cual trabaja los temas relacionados con las mediciones estándar

nacionales los certificados de medidas y calibración emitidos por los Institutos Nacionales de Metrología.

Sólo se ha inscrito al SIM, en su subregión ANDIMET, a través de la SIC, donde ha sido clasificado como un país con facilidades metroológicas bien desarrolladas.

La historia reciente de Colombia en temas metroológicos ha sido resultado de las exigencias que en su momento se hacían por parte de Estados Unidos durante las negociaciones con Colombia frente al TLC, el cual entró en vigencia oficialmente el 15 de mayo de 2012.

## 5. CONCLUSIONES

En contraste con lo que sucede a nivel mundial e incluso a nivel continental, Colombia recientemente inició su camino hacia el fortalecimiento de su sistema metroológico industrial, el cual en todo caso, lleva un recorrido mayor que el marco legislativo requerido para una metrología legal óptima, que garantice la protección de sus ciudadanos.

La firma del TLC con Estados Unidos y con él, la creación del INM, prometen ser los pilares que fortalezcan los aspectos de la metrología industrial en Colombia; sin embargo y a pesar que el documento Conpes 3446 así lo manifiesta, no es claro cuál será el pilar que en adelante llevará la batuta del fortalecimiento de la normativa que enmarque la metrología legal colombiana.

La demanda de los servicios de un laboratorio de metrología legal en Risaralda, estará determinada por la exigencia de cumplimiento de la Ley y por la toma de conciencia de su responsabilidad frente a la protección del consumidor, por parte de los entes gubernamentales competentes y de las Alcaldías.

La implementación de este laboratorio de metrología legal traería los siguientes beneficios para el Departamento:

- Aporte a su desarrollo económico y a la calidad de vida de sus habitantes, en tanto se entrega una solución concreta, inmediata y eficaz para la temática de la metrología legal del Departamento.
- Creación inicial de cuatro empleos directos, los cuales se consideran cargos para personal calificado.

- Si se amplían los servicios del laboratorio, se generarían más empleos por la necesidad de contratación de metrologos adicionales, en proporción con el crecimiento de los servicios.
- Inclusión de Risaralda en el panorama nacional, como uno de los Departamentos de mayor avance en el tema de la metrología legal en Colombia.

## REFERENCIAS

- [1] DEPARTAMENTO NACIONAL DE PLANEACIÓN - CONSEJO NACIONAL DE POLÍTICA ECONÓMICA Y SOCIAL. Documento Conpes 3446. Lineamientos para una Política Nacional de Calidad, <http://www.dnp.gov.co/PortalWeb/CONPES/DocumentosConpes/ConpesEcon%C3%B3micos/2006.aspx>, 2011-04-22.
- [2] SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO. Decreto 2269 de 1993, <http://www.sic.gov.co/index.php?idcategoria=5216&ts=4bbb5420ed2dc9a8eaadc7ae59de448>, 2011-04-22.
- [3] MARBÁN, Rocío M.; PELLECCER C., Julio A., Metrología para No Metrologos. Organización de los Estados Americanos OEA – Sistema Interamericano de Metrología SIM, pág. 1-28, 2002.
- [4] CENTRO ESPAÑOL DE METROLOGÍA – CEM. Memoria 2010, [http://www.cem.es/sites/default/files/memoria\\_2010.pdf](http://www.cem.es/sites/default/files/memoria_2010.pdf), 2012-02-25.
- [5] BOTERO A., Carlos Arturo; BOTERO G., Carlos Andrés y OSORIO G., Jaime Alberto, “Gobernación de Risaralda y Universidad Tecnológica de Pereira unidas para fortalecer la metrología regional”, en *Scientia et Technica*, vol XIII, número 35, pág. 263-268, 2007.
- [6] SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO. Circular Única, <http://www.sic.gov.co/index.php?idcategoria=4644&ts=8909a6e385b0fbc1f3885c00ae838de7>, 2011-04-20.
- [7] SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO. Control Metroológico de Pre-empacados, <http://www.sic.gov.co/es/web/guest/control-metrologico-de-pre-empacados>, 2012-02-17.
- [8] PRESIDENCIA DE LA REPÚBLICA DE COLOMBIA. Decreto 3075 de 1997, [http://www.invima.gov.co/Invima/normatividad/docs\\_alimentos/decreto\\_3075\\_1997.htm](http://www.invima.gov.co/Invima/normatividad/docs_alimentos/decreto_3075_1997.htm), 2012-02-18.
- [9] INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN. NTC-ISO/IEC 17025. Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración. ICONTEC. 2005. Bogotá, D.C., Colombia

# USO DE LA INFORMACIÓN QUE PROPORCIONA LA INCERTIDUMBRE DE LAS MEDICIONES, COMO ESTRATEGIA DIDÁCTICA EN LA ASIGNATURA “ANÁLISIS DE MEDICAMENTOS ENSEÑANZA PRÁCTICA”

Olvera Ángeles, Carrera Isaura, De la Torre Estela, Hernández Omar, Maya Georgina y Sosa Elvia  
Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química  
Cd. Universitaria, Edificio A PB Laboratorio A004  
56223759 extensión 108  
maot@unam.mx

## Resumen

En el laboratorio de Análisis de Medicamentos, el alumno visualiza el impacto de cada una de las contribuciones a la incertidumbre en la calidad del resultado de medir, apoyado en el uso del diagrama de Ishikawa y de la gráfica de barras. El análisis permite realizar los cambios para mejorar la calidad del resultado. La estrategia se aplica a la determinación de la concentración de una solución valorada de hidróxido de sodio 0,5 mol/L, según Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos, que se utilizará para valorar una muestra de aspirina y establecer si satisface las especificaciones descritas en su monografía.

## 1. INTRODUCCIÓN

La asignatura de Análisis de Medicamentos, se imparte en la Facultad de Química de la UNAM, a los estudiantes del séptimo semestre de la carrera de Químico Farmacéutico Biológico. Es una asignatura que se considera fundamental para el QFB que se desempeña profesionalmente en la industria químico farmacéutica. Tiene como uno de sus objetivos: integrar y aplicar conocimientos químicos, analíticos y microbiológicos en la evaluación de la calidad de los medicamentos y sus insumos.

En el trabajo experimental de la asignatura, se utilizan como referencias diferentes farmacopeas: “Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos” (FEUM) [1], “United States Pharmacopeia” (USP), “European Pharmacopoeia” (EPH). La FEUM es de uso obligatorio, para el control de medicamentos e insumos, en el territorio nacional. En estos compendios, se establecen las especificaciones y metodologías analíticas del control de calidad de los medicamentos y sus insumos, pero no proporcionan información especial respecto a tópicos relacionados con la calidad de los resultados. Se asume que es personal profesional capacitado y calificado el que realiza este trabajo. Las asignaturas “profesionalizantes”, como Análisis de Medicamentos, deben incorporar estos conceptos en sus programas.

El docente debe diseñar estrategias didácticas que permitan al alumno reconocer la importancia de ciertos parámetros en la calidad de sus resultados

[2]. Con la finalidad de que el alumno reflexione en el impacto de la incertidumbre en la calidad de los resultados de medir, se analiza el concepto de medición como una aproximación al valor real y por lo tanto siempre tendrá asociada una incertidumbre.

La aportación de cada una de las fuentes de incertidumbre a la medición permite diseñar estrategias para la mejora continua del trabajo analítico.

El diagrama de Ishikawa además de ser una herramienta que ayuda a identificar la causa raíz de un problema, se utiliza para identificar las fuentes de incertidumbre y asociado a una gráfica de barras [3], permite visualizar gráficamente la influencia de cada uno de los elementos que intervienen en una medición.

## 2. METODOLOGÍA

Para el análisis de una muestra de Aspirina (ácido acetil salicílico), según FEUM, en la determinación de pureza, se establece un método volumétrico ácido-base por retroceso. Se utilizan soluciones volumétricas (SV), que el alumno prepara y valora. La estrategia didáctica diseñada, se aplicó a la SV de hidróxido de sodio 0,5 mol / L.

### 2.1. Estrategia didáctica

a) Para determinar la concentración se trabajaron tres réplicas y se calculó de acuerdo al siguiente modelo matemático:

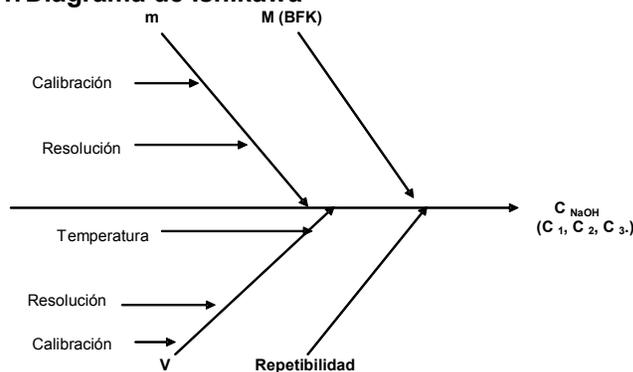
$$C_{NaOH} = \frac{1000 \cdot m}{V \cdot M} \quad (1)$$

$C$  = concentración de NaOH (mol/L)  
 $m$  = masa de biftalato de potasio (BFK) (g)  
 $V$  = volumen de la SV de NaOH (mL)  
 $M$  = masa molar del BFK (g/mol)  
 1000 = factor de conversión

- b) Identificar las variables que inciden en la incertidumbre del resultado final.
- c) Elaborar el diagrama de Ishikawa.
- d) Estimar las incertidumbres asociadas [4] y la contribución de cada una.
- e) Señalar la variable que aporta la mayor contribución a la incertidumbre mediante la gráfica de barras [5].
- f) Analizar las posibles fallas.
- g) Establecer y aplicar las posibles acciones de mejora.
- h) Trabajar una nueva serie de tres réplicas y aplicar nuevamente la metodología ya descrita.
- i) Comparar las incertidumbres de ambas series de datos y evaluar el impacto de la estimación de la incertidumbre en la calidad del resultado.

### 3. RESULTADOS

#### 3.1. Diagrama de Ishikawa



#### 3.2. Incertidumbre

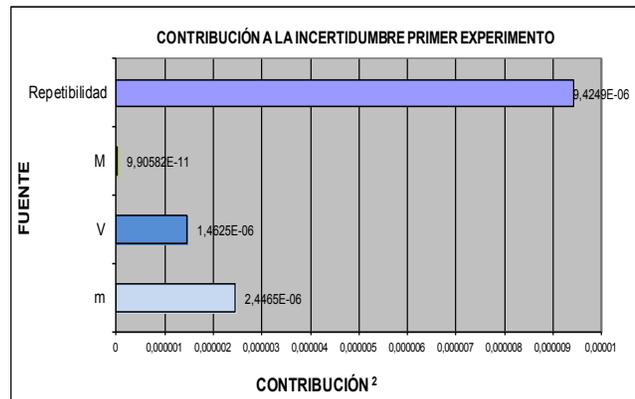
En la tabla 1 se presenta la contribución a la incertidumbre de cada una de las variables de las que depende el mensurando y su respectiva contribución. En dicha tabla se observa, que la repetibilidad es la variable que proporciona la mayor contribución a la incertidumbre del resultado final. Con la finalidad de mejorar la calidad del

resultado de medir y disminuir la incertidumbre se indicó a los alumnos que volvieran hacer la medición buscando disminuir la dispersión a través de la aplicación de las buenas prácticas de titulación y de pesado.

Se obtuvo una segunda serie de resultados que son presentados en la tabla 2.

**Tabla 1. Contribuciones a la incertidumbre en el primer experimento.**

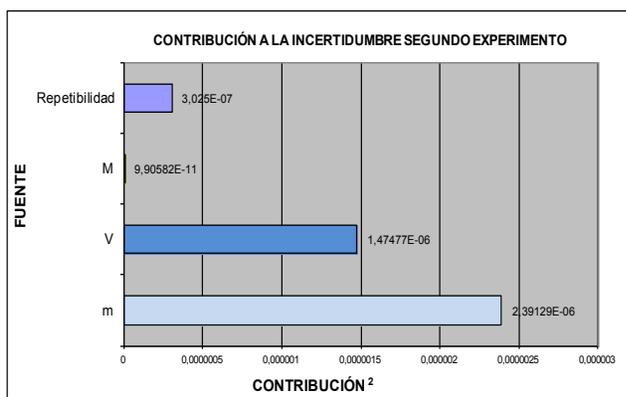
$y$	$u(x)$	$\frac{\partial y}{\partial x}$	$\left[ u(x) \left( \frac{\partial y}{\partial x} \right) \right]^2$
$m$	0,0071	0,2203	2,4465E-06
$V$	0,0506	-0,0239	1,4625E-06
$M$	0,0037	-0,0026	9,90582E-11
Repetibilidad	0,0030	1,0000	9,4249E-06



**Figura 1. Contribuciones a la incertidumbre en el primer experimento.**

**Tabla 2. Contribuciones a la incertidumbre en el segundo experimento.**

$y$	$u(x)$	$\frac{\partial y}{\partial x}$	$\left[ u(x) \left( \frac{\partial y}{\partial x} \right) \right]^2$
$m$	0,0071	0,2178	2,39129E-06
$V$	0,0506	-0,0240	1,47477E-06
$M$	0,0038	-0,0026	9,90582E-11
Repetibilidad	0,0006	1,0000	3,025E-07



**Figura 2.** Contribuciones a la incertidumbre en el segundo experimento.

#### 4. DISCUSIÓN

La mayor fuente de incertidumbre es la asociada al volumen, disminuir esta incertidumbre implicaría la adquisición de un instrumento de menor incertidumbre.

Se observa que la incertidumbre de *M* (masa molar) es prácticamente despreciable.

La fuente de incertidumbre susceptible de mejora inmediata, es la repetibilidad ya que al multiplicarla por su correspondiente coeficiente de sensibilidad es la de mayor aportación (ver tabla 1).

Al comparar las tablas 1 y 2, se observa que la aplicación de las buenas prácticas de laboratorio influye en los resultados al disminuir de manera importante la contribución de la repetibilidad a la incertidumbre.

El alumno visualizó, a través de la disminución de la incertidumbre, la trascendencia que tiene realizar las operaciones analíticas, de pesado y medición de volúmenes en las determinaciones cuantitativas. Resultó evidente la importancia de comprobar la limpieza y el ajuste de la balanza, utilizar la misma balanza para pesar las réplicas. Así como, evitar el error de "paralaje" en las lecturas de volúmenes y considerar el tiempo de escurrimiento adecuado para efectuar las lecturas.

Con el apoyo de los profesores, se realizó el análisis y la discusión de los resultados obtenidos; se obtuvieron resultados repetibles y con elementos suficientes para poder asegurar la reproducibilidad intermedia y emitir juicios sólidos sobre la calidad

de los mismos. Estas actividades han fomentado la adquisición de competencias científicas.

#### 5. CONCLUSIONES

La estrategia didáctica permite al alumno percatarse de la influencia de las diferentes variables involucradas en el resultado y decidir las acciones que debe realizar para disminuir la dispersión obtenida; así como permite enriquecer el conocimiento conceptual, procedimental y actitudinal para fomentar la adquisición de competencias científicas.

El Diagrama de Ishikawa y las gráficas de barras permitieron al alumno visualizar las fuentes de incertidumbre y sus contribuciones para establecer las acciones correctivas que permitan disminuir la incertidumbre. Esta estrategia didáctica se relaciona con los postulados de la mejora continua.

#### REFERENCIAS

- [1] Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos (FEUM). 10ª edición 2011. Secretaría de Salud.
- [2] Sardá, A; Sanmartí, N. Enseñar a argumentar científicamente. Enseñanza de las Ciencia núm. 18 (3). España, 2000.
- [3] Gutiérrez, Humberto. Control Estadístico de la calidad y seis sigma. Mc Graw Hill.
- [4] NMX-CH-140-IMNC- 2002. Guía para la expresión de incertidumbre en las mediciones.
- [5] Eurachem/CITAC Guide C64 Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. Second Edition, 2008.
- [6] R. D. Loss "Atomic Weights of the elements" 2001. Pure Appl. Chem., Vol 75, No 8, pp 1107-1122, 2003.

# DESARROLLO DE COMPETENCIAS EN METROLOGÍA MEDIANTE LA INSTALACIÓN DE UN LABORATORIO SECUNDARIO EN EL INSTITUTO TECNOLÓGICO DE ATITALAQUIA

Sergio Martínez Sánchez, Cynthia Domínguez León, Nancy Vázquez Barrera, Ma. Juana Martínez Alvarado, Edgar Navarrete Ventura, Abraham González Gutiérrez, Ezequiel Domínguez Cruz, Rubén Treviño  
Covarrubias

Cuerpo Académico de Ingeniería Industrial del Instituto Tecnológico de Atitalaquia  
Atitalaquia Hidalgo

Fabiola María del Carmen Laguna Aguilar, Amando Serrano Caballero  
Cuerpo Académico Optimización de Procesos Productivos de la Universidad Tecnológica de Tula-Tepeji  
[gonzamecatronica@gmail.com](mailto:gonzamecatronica@gmail.com); [smartinez@uttt.edu.mx](mailto:smartinez@uttt.edu.mx); [mlaguna@uttt.edu.mx](mailto:mlaguna@uttt.edu.mx)

**Resumen:** Los Institutos Tecnológicos tienen la misión de ofrecer en nuestro país, con alta calidad, una modalidad educativa que nació hace más de 64 años, la cual impulsa el desarrollo de manera más eficaz, integral y armoniosa que en el pasado. Ahora, bajo un nuevo modelo educativo basado en competencias profesionales y la importancia de un laboratorio secundario de calibración, ambas se constituyen en una de las prioridades de la Dirección del Instituto Tecnológico de Atitalaquia, siendo esta un Centro de Investigación en apoyo al desarrollo de las competencias en Metrología y contribuir con la disseminación de la cultura metrológica en beneficio de la comunidad tecnológica y el sector industrial. El Centro Nacional de Metrología nace en 1994 donde uno de sus objetivos es apoyar al sector educativo donde sean ellos una columna vertebral en la disseminación de la cultura metrológica.

## 1. INTRODUCCIÓN

Los Instituto Tecnológicos surgen en México en 1948 afrontando los retos de vincularse con el sector industrial para atender a sus necesidades. En 1958 aparece el libro La Educación Técnica en México. Institutos Tecnológicos Regionales, editado por la Secretaría de Educación Pública, libro que marca la desincorporación plena de los IT's y el inicio de una nueva etapa caracterizada por la respuesta que darán estas instituciones a las necesidades propias del medio geográfico, social y del desarrollo industrial de las zonas en que se ubican para afrontar una nueva era y la entrada al siglo XXI de industrialización y apertura comercial para el desarrollo de nuestro país; en el año 2010 inicia actividades el Instituto Tecnológico de Atitalaquia, con la finalidad de formar profesionistas bajo el nuevo modelo educativo basado en competencias profesionales [1].

Las siguientes tres carreras surgidas en el Instituto Tecnológico de Atitalaquia, son:

- a) Ingeniería Industrial
- b) Ingeniería Mecatrónica
- c) Ingeniería Química

Quienes estén presentes en todo tipo de organización, identifican la necesidad declarada

por el sector industrial de que el egresado sea capaz de realizar las mediciones confiables en beneficio de la calidad de los productos, procesos y servicios para tomar decisiones que le permitan la consistencia de calidad deseada de acuerdo a especificaciones dentro de un margen de tolerancia; esto es, garantizar la estabilidad de propiedades y características que le proporcionen a los consumidores un cierto nivel de aceptación certificada por una autoridad en base a criterios técnicos objetivos.

## 2. ANTECEDENTES

El sector industrial declara la fuerte necesidad de dar cumplimiento a la normatividad existente en diversas materias tales como seguridad, impacto ambiental, calidad así como el cumplimiento de la Ley Federal sobre Metrología y Normalización emitida en julio de 1991 [2], la cual debería disseminarse a la población estudiantil. Plantear los conceptos de calibración de instrumentos de medición y estimación de la incertidumbre asociada en las magnitudes de longitud, masa, temperatura, presión, flujo, volumen y corriente eléctrica, permitirá coadyuvar a los esfuerzos del Instituto Tecnológico de Atitalaquia, para establecer un laboratorio secundario en sus instalaciones y posibilitar con ello su acreditación.

### **3. METROLOGÍA EN EL INSTITUTO TECNOLÓGICO DE ATITALAQUIA.**

El Instituto Tecnológico de Atitalaquia, dentro de sus programas de estudios incluye el estudio de la Metrología, en las tres carreras, ya que es fundamental para la optimización de los procesos productivos y la correcta toma de decisiones.

El CENAM fue formado para el fortalecimiento del sistema metrológico nacional de acuerdo al artículo 29 de la Ley Federal sobre Metrología y Normalización, publicada en el Diario Oficial de la Federación el 1 de julio de 1992, y sus reformas publicadas en el Diario Oficial de la Federación el 20 de mayo de 1997. Tiene como misión apoyar a los diversos sectores de la sociedad en la satisfacción de sus necesidades metrológicas presentes y futuras, estableciendo patrones nacionales de medición, desarrollando materiales de referencia y diseminando sus exactitudes por medio de servicios tecnológicos de la más alta calidad, para incrementar la competitividad del país, contribuir al desarrollo sustentable y mejorar la calidad de vida de la población [3].

En los planes de estudios de las tres carreras del Instituto Tecnológico de Atitalaquia se incluye la materia de Metrología y Normalización que sensibilizan al alumno en el uso del Sistema Internacional de Unidades, SI. México se adhirió al tratado el 30 de Diciembre de 1890 y desde entonces aun existe un gran hueco en la utilización del mismo con dudas desde el vocabulario hasta la escritura. También se incluyen temas de cálculo de incertidumbre y la importancia de una medición la cual debe ser interpretada y analizada ya que existe la idea errónea de que con sólo medir es suficiente; el instrumento requiere ser calibrado y se necesitan pruebas de repetibilidad y reproducibilidad; se les enseña a distinguir los conceptos de error, exactitud e incertidumbre; la trazabilidad, conceptos básicos, normas, beneficios de la metrología, definiciones básicas, vocabulario de términos generales de metrología, Sistema Internacional de Unidades, Unidad de medidas, diseminación de la exactitud de los patrones, Unidades base, Unidades derivadas,. Ley Federal sobre Metrología y Normalización, Introducción a la estimación de incertidumbres, Proceso de medición, características de medición, repetibilidad y reproducibilidad, aseguramiento metrológico [2, 3, 4, 5].

La educación es el medio que permitirá difundir la metrología y su importancia tanto a la sociedad como al sector industrial ya que es una herramienta básica de estudio y análisis que permite tanto conocer como asimilar todo lo que nos rodea desde lo más simple hasta lo más complejo, facilita lograr la homogenización de características en los productos y procesos del nuevo mundo globalizado, el intercambio de conocimientos y productos promueve por lo tanto el desarrollo científico, tecnológico, productivo, comercial y económico.

El sector industrial suele incurrir en errores debidos a la mala medición e interpretación de datos que se traducen en mermas, desperdicio, mala calidad e impacto en sus finanzas; es importante desarrollar las competencias de los egresados y reconocer los errores, las causas de los mismos y tener confiabilidad en los instrumentos de medición, que por naturaleza tendrán siempre incertidumbre; sin embargo, esta incertidumbre conocida mediante calibración con trazabilidad a nuestros patrones nacionales y por ende internacionales permite tomar decisiones razonables [2].

### **4. DESARROLLO DE COMPETENCIAS EN EL LABORATORIO DE METROLOGÍA DEL INSTITUTO TECNOLÓGICO DE ATITALAQUIA.**

Los Institutos Tecnológicos del México actual enfrentan grandes retos, uno de ellos de primordial importancia, es la de seguir impulsando la metrología mediante la instalación de laboratorios secundarios de calibración, que permita formar estudiantes bajo el esquema de competencias profesionales en el área de la metrología. Consciente de esto la Dirección del Instituto Tecnológico de Atitalaquia impulsa la cultura metrológica con apoyo en la actualización, y formación del personal a través de cuerpos académicos que trabajen en proyectos de investigación y aplicación dentro del campo de la metrología, aún árida en la cultura educativa de nuestro país. Por competencia definimos como el conjunto de conocimientos y capacidades que permitan el ejercicio de la actividad profesional conforme a las exigencias de la producción y el empleo. La instalación de un laboratorio secundario de Metrología permitirá desarrollar las competencias para realizar calibraciones en forma confiable lo que nos permitirá ser más eficiente al proporcionar el servicio al sector industrial.

## 5. COMPETENCIAS GENÉRICAS Y ESPECÍFICAS EN LA METROLOGÍA.

Las competencias genéricas complementan en el estudiante la formación obtenida mediante las competencias específicas; así mismo, presentan características tales como las habilidades, destrezas y aptitudes que se requieren en el mercado laboral actual y cuya función es la de brindar al estudiante conocimientos especializados sobre un determinado quehacer profesional.

Ahora tomando en cuenta las características propias de cada una de las competencias, analizando tenemos que al recibir una educación basada en competencias tiene el conocimiento de lo que se realiza en un laboratorio, a través del conocimiento desarrollado en la práctica. Es importante la experiencia laboral del profesor para que se cumpla el objetivo.

Con la instalación del Laboratorio Secundario de Metrología, se desarrollarán competencias específicas de acuerdo a cada una de las calibraciones dependiendo de las magnitudes que se establezcan.

La realización de mediciones requiere de un proceso más profesional específico, desarrollar la competencia dentro de un aula no es muy real, sino debe realizarse también en la práctica, en nuestro caso a través de un Laboratorio Secundario de Metrología mediante las calibraciones reales, generando más impacto en el estudiante y desarrollando en él las habilidades y competencias que requieren actualmente los ingenieros de todas las disciplinas para la optimización de los procesos productivos del sector industrial, además propicia más la confiabilidad de la persona al tener la visión de la importancia de las calibraciones, bajo condiciones controladas. La instalación del laboratorio generará en el alumno una mayor competencia, le será más fácil integrar la materia de metrología para solución de problemas que impliquen el control de procesos.

## 6. DISCUSIÓN

La incertidumbre se entiende como la variabilidad que existe en el resultado de una medición, esta variabilidad es un intervalo dentro del cual se encuentra el valor verdadero de la misma; toda medición sin excepción alguna presenta esta variabilidad y el conocimiento de

ella permite tomar decisiones respecto a los resultados obtenidos, ya sea de aceptación o rechazo para productos. Para tener confianza en las mediciones los instrumentos deben estar calibrados; es decir, se deben comparar con otros de mayor exactitud llamados patrones; al compararse se lleva a cabo un análisis estadístico de su comportamiento y la influencia que tienen las principales variables: algunas causas de variación ó variables de influencia son respecto a la fabricación del instrumento, otras respecto al operador o método y otras debidas al medio ambiente, este análisis implica realizar cálculos de la magnitud (característica a medir) y su comportamiento primero aislado con respeto a cada variable, para finalmente combinarlas.

El conocer estas variables de influencia y su comportamiento durante una calibración podrá significar una mayor confiabilidad de los datos proporcionados en un certificado de calibración o reportes técnicos que se entrega al cliente, y también se podrán dar recomendaciones sobre el cuidado que se debe tener de las mismas al medir con el instrumento para tener resultados más certeros.

En México se debe trabajar para la generación de valor y riqueza en la sociedad. Esto implica que todas las organizaciones y empresas tanto públicas como privadas del país, asuman y respondan a las exigencias de calidad y productividad impuestas por la competencia actual.

Estas exigencias de calidad y productividad, base para la competitividad, solamente pueden ser afrontadas con éxito si se tiene una cultura metrológica y los elementos para ejercerla adecuadamente.

## 7. CONCLUSIONES

La normalización técnica fue considerada, hasta hace algunos años, como efecto de la industrialización y el desarrollo. En la actualidad es la causa o elemento motor en que se apoya la industria y el desarrollo económico.

El desarrollo de competencias en el área de Metrología, permitirá un nuevo enfoque para la realización de las calibraciones y el resultado de las mismas, el cual se encamina a la optimización de las calibraciones.

La medición y la normalización es una actividad primordial en la evolución económica de cualquier país y el Instituto Tecnológico de

Atitalaquia, trabaja arduamente en la transmisión de esta cultura metrológica en beneficio de la comunidad tecnológica y de la sociedad en general.

#### **AGRADECIMIENTOS.**

Deseamos expresar nuestro agradecimiento al director del Instituto Tecnológico de Atitalaquia, Ing. Carlos Fernández Pérez y a los subdirectores Ing. Abraham González Gutiérrez y Arq. Ezequiel Domínguez Cruz y a los integrantes del Cuerpo Académico de Ingeniería Industrial del Instituto Tecnológico de Atitalaquia, a los primeros por tener la visión en iniciar y autorizar el proyecto "Laboratorio Secundario de Metrología Acreditado". A los segundos por todo el apoyo incondicional y confianza para llevar a cabo el trabajo. Agradezco también, a los Profesores-Investigadores del Cuerpo Académico Optimización de Procesos Productivos de la Universidad Tecnológica de Tula-Tepeji, por su participación y colaboración, donde creemos que las alianzas entre instituciones de educación superior hermanas benefician a nuestras respectivas comunidades académicas y al crecimiento socioeconómico de la región.

#### **REFERENCIAS**

- [1] [www.dgit.gob.mx/información/sistema-nacionla-de-educacion-superior-tecnologica](http://www.dgit.gob.mx/información/sistema-nacionla-de-educacion-superior-tecnologica).
- [2] S. Martínez Sánchez, F. M. C. Laguna-Aguilar, J. C. Torres Guzmán, Metrology impact in Technological Universities, Mexico. IMEKO 20th TC3, 3rd TC16 & 1st TC22 International Conference. Mérida, México, Noviembre 2007.
- [3] Ley Federal sobre Metrología y Normalización. {Federal Law on Metrology and Standardization}, July 1992 and May 1997, México.
- [4] International Vocabulary of Basic and General Terms in Metrology; BIPM, IEC, IFCC, ISO IUPAC, IUPAP, OILM; 1993.
- [5] The International System of Units (SI); Bureau International des Poids et Mesures. BIPM; 1998.
- [6] Guide To The Expression Of Uncertainty In Measurement; ISO TAG 4 WG 3. BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP, OIML; 1995

## DISTRIBUCIONES UNIFORMES EN MODELOS NO LINEALES RESULTADOS ANALÍTICOS Y COMPARACIÓN CON LA GUM

J. Luis Castro Quilantán (\*§), Christian Bouchot (\*\*) y Jesús Carlos Sánchez Ochoa (\*\*)

• \*ESFM Edif 9 PB UPALM Zacatenco Lindavista CP07738, México D.F.

\*\*ESIQIE Edif 7 PB UPALM Zacatenco Lindavista CP07738, México D.F.

§ [quilantan52@yahoo.com.mx](mailto:quilantan52@yahoo.com.mx)

**Resumen** La Guía para estimar la Incertidumbre de la Medición (*Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, ISO, 1993*), es el documento internacional oficial que enmarca el procedimiento general para evaluar y expresar la incertidumbre en una medición. Dicho documento presenta varias limitaciones. La no linealidad del modelo para el mesurando y asumir que la magnitud de las incertidumbres de las variables de entrada es pequeña son dos limitaciones importantes. Otra limitación consiste en asumir distribuciones de probabilidad gaussianas para las variables de entrada y postular la misma clase de distribución para el mesurando. En este trabajo se analiza en detalle la propagación de incertidumbres en modelos no lineales:  $f(x) = x^2, x^3$  y  $x^4$ , con distribuciones de probabilidad uniforme en las variables de entrada. Los resultados que predice la GUM son comparados con resultados de las distribuciones exactas obtenidas del análisis y de una simulación directa con el método de Monte Carlo.

### 1 INTRODUCCIÓN

La *Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, (ISO, 1993,1995)* es el documento fundamental usado por los institutos nacionales de metrología y laboratorios industriales de calibración, como el marco adecuado para evaluar la incertidumbre en los resultados de un sistema de medición. A través de este documento, resultado de un grupo de trabajo donde participaron expertos de laboratorios nacionales de metrología, la International Standards Organization (ISO) recomendó que la ciencia de las mediciones estaría mejor servida adoptando un enfoque probabilista en el análisis y procesamiento de datos los datos.[1, cap 4]. Dicha recomendación ha sido adoptada por organizaciones de estándares como la IUPAP (International Union of Pure and Applied Physics), la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), y el BIPM (Buro Internacional de Pesas y Medidas), y normaliza los métodos para reportar mediciones e incertidumbres en los trabajos científicos.

La Guía, como se le conoce comúnmente, considera que el sistema de medición está razonablemente bien modelado mediante una relación funcional, que puede ser lineal ó no lineal, entre las variables de entrada  $X$  (variables

medidas) y los resultados de la medición  $Y$  (variables de salida).

Idealmente la relación funcional asume la forma de una expresión matemática, obtenida de la Física subyacente en el fenómeno, que asigna un valor numérico  $Y$  a partir de los valores numéricos contenidos en  $X$

$$Y = f(X).$$

La evaluación de la incertidumbre a partir de un modelo del sistema de medición, puede considerarse como un proceso de dos fases. En la fase de formulación se elabora el modelo y los efectos correctivos. La información relacionada con las variables de entrada  $X$  se resume en las propiedades estadísticas asociadas, principalmente las funciones de distribución correspondientes, incluyendo los parámetros de correlación para el caso de distribuciones conjuntas [3]. En la fase de cálculo, la varianza de  $Y$  se evalúa a partir de la siguiente forma cuadrática

$$\text{var}(Y) = \text{grad}(f) U \text{grad}(f)$$

donde  $\text{grad}(f)$  es el vector formado por los coeficientes de sensibilidad, identificados como las derivadas parciales de la función que define el

mesurando, y  $U$  es la matriz de varianza-covarianza. [1]

La afirmación central de la Guía puede resumirse como sigue:

*Si se conocen la forma analítica del mesurando y las propiedades estadísticas de las variables de entrada, entonces el valor medio y la varianza del mesurando, en el límite de pequeñas incertidumbres, están determinadas por las expresiones anteriores*

## 2 CONTEXTO DE LA PROPUESTA

La aplicación práctica de la afirmación anterior presenta las siguientes dificultades inmediatas: En primer lugar la dificultad de asegurar la expresión apropiada para estimar la incertidumbre del mesurando, considerando que típicamente la expresión arriba indicada se obtiene como *una aproximación a primer orden en el modelo para el mesurando*. En segundo lugar el valor medio y la incertidumbre o desviación típica del mesurando no caracterizan completamente la función de distribución del mismo y ha de hacerse la *hipótesis adicional de suponer que dicha distribución es una gaussiana para poder estimar un intervalo de confianza requerido por la práctica*

Por tanto, entre los usuarios de la Guía y para una aplicación determinada de la misma, existe el consenso de que es importante responder a la siguiente pregunta:

*¿Qué alternativas ofrece la GUM cuando el mesurando es claramente una función no lineal?*

La pregunta anterior refleja que hace falta un criterio que permita responder, de manera independiente, este punto clave de la Guía cuya importancia ha sido resaltada por Cox y Harris [3]. El objetivo del presente trabajo es explorar la aplicación de la Guía para mesurandos no lineales con el fin de elaborar un criterio para la validación de la misma

## 3 ELEMENTOS PARA UN CRITERIO

Un método numérico directo provee una alternativa numérica al problema de evaluación de incertidumbres [4,6,7]. Tal alternativa es útil para validar la aplicación de la Guía y salvar las

limitaciones de la misma. De hecho el método permite obtener numéricamente la propia función de distribución del mesurando, no únicamente sus valores medios y varianzas. A partir de tal representación numérica de la función de distribución del mesurando se pueden estimar directamente los intervalos de confianza y otras propiedades estadísticas.

Lo anterior permite usar un método numérico directo como elemento central de un criterio para validar los resultados de la Guía [2,3]. En un caso particular, los resultados de la misma serán aceptados si las incertidumbres obtenidas coinciden hasta, digamos, dos cifras significativas. Si no existe coincidencia entonces deben considerarse dos posibilidades: revisar la posibilidad de un error en la aplicación de la Guía o bien la posibilidad de que no se cumplan las condiciones de aplicación de la misma. En este último caso lo más apropiado es considerar que los resultados numéricos directos tienen mayor solidez y buscar una mejor aproximación en el marco de la Guía.

## 4 UN MARCO DE VALIDACIÓN

En el presente trabajo se propone un marco de validación para la aplicación de la Guía a la propagación de incertidumbres para mesurandos no lineales. Se elaboró un guión, escrito en lenguaje R [9] y descrito en detalle a lo largo del trabajo, que permite obtener de manera directa la representación numérica de la función de distribución del mesurando. Se prueba la aplicación del marco propuesto tratando casos típicos de funciones no lineales.

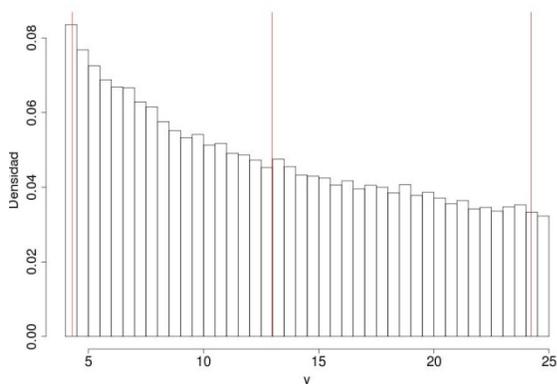
El guión en R requiere conocer únicamente la expresión funcional del mesurando y la función de distribución de la variable de entrada, (en este caso la distribución de  $X$  es una distribución uniforme en el intervalo  $[a,b]$ ) El guión escrito es lo suficientemente flexible para permitir la comparación de otros mesurandos no lineales.

En la primera parte del guión, después de elegir el tamaño de la muestra y la distribución correspondiente a la variable de entrada, se evalúa el mesurando sobre los valores de la muestra obteniendo así de manera numéricamente exacta la distribución correspondiente del mesurando  $y=x^2$  [4,7].

A partir de tal representación numérica de la distribución del mesurando se obtienen las

propiedades estadísticas de mayor interés: valor medio del mesurando, desviación típica del mismo e intervalo de confianza al 95%.

```
# Guión en R, Primera parte
# Representación numérica de la densidad de
# probabilidad asociada a  $Y = f(X)$ 
# ENTRADA
N=100000 # numero de iteraciones
# elegir el intervalo de una distribución uniforme
a=2; b=5;
# generar N variables aleatorias independientes
# de una distribución uniforme
x=runif(n,min=a,max=b)
# ELABORACIÓN
# evaluar Y según el modelo
y=x^2 # modelo particular
# estimar media y desviación típica de y
vm=mean(y); r=sd(y);
# formar el intervalo de confianza al 95%
Y=sort(y) # ordenar y
k=(2.5*N/100) # valor de corte para  $p=95\%$ 
# los extremos del intervalo de confianza son
ymin=Y[k+1]
ymax=Y[N-k-1]
# RESULTADOS
# 1) histograma normalizado de frecuencias
# correspondiente a la densidad de probabilidad
# asociada a la variable transformada  $g(y)$ 
hist(y, breaks="scott", freq=FALSE)
# 2) intervalo de confianza obtenido
# representación gráfica
segments(vm,0,vm,ymax,col='red')
segments(ymin,0,ymin,ymax,col='red')
segments(ymax,0,ymax,ymax,col='red')
```



**Fig. 1.** Histograma normalizado e intervalo de confianza correspondiente a la variable aleatoria  $y = x^2$  para una distribución inicial uniforme  $U[2,5]$

La segunda parte del código está dedicada a comparar dos funciones de distribución (pdf probability density function): a saber, la pdf numérica de  $y=x^2$  obtenida de la transformación por una aplicación elemental de Monte Carlo y la pdf exacta obtenida del análisis (ver apéndice para fundamentar la expresión que aparece al final de la segunda parte).

La comparación entre la pdf analítica y la obtenida numéricamente es importante porque fundamenta la confianza en el método. [7]

La comparación procede como sigue

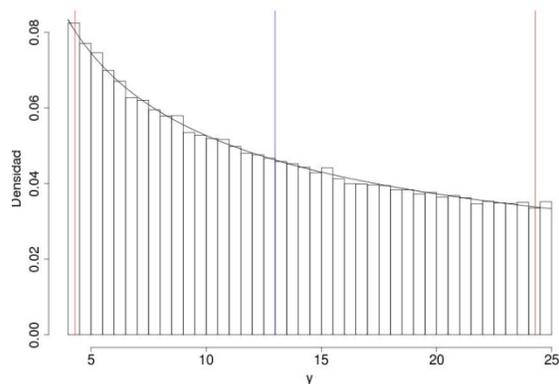
```
# Guión en R, segunda parte
# Comparación con la densidad de probabilidad
# analítica para  $Y = f(X)$ 

hist(y, breaks="scott",freq=FALSE)

# partición de la base
xv=seq(a^2,b^2,0.001)

# comparación con la pdf exacta del mesurando

gy=1/(2*(b-a)*sqrt(xv))
lines(xv,gy)
```



**Fig. 2.** La densidad de probabilidad analítica  $g_y(y)$  para la variable aleatoria  $y = x^2$  como la curva suave (azul) en la frontera del histograma normalizado obtenido numéricamente

Finalmente en la última sección del código se comparan la pdf obtenida numéricamente y la pdf asumida como hipótesis según la Guía.

```
# Guión en R, tercera parte
# Construcción de la pdf para y = x^2 según
# la Guía
xm=mean(x) # valor medio de x
ux=sd(x) # des. típica de x
ym=xm^2 # valor medio de y
u=abs(2*xm*ux) # desviación típica de y

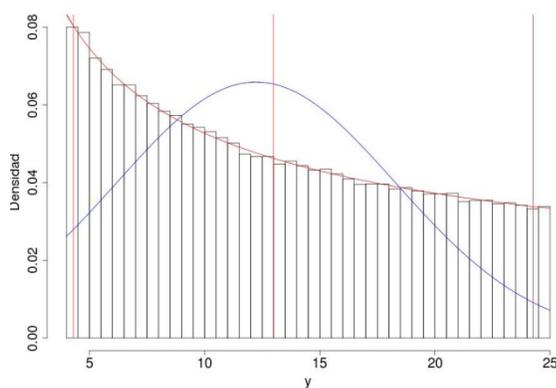
# Pdf gaussiana según la Guía

yv=dnorm(xv,mean=ym, sd=u)
lines(xv,yv)
```

La figura resultante (figura 3) muestra una composición donde se superponen

- a) los resultados obtenidos por aplicación de un método elemental de Monte Carlo [4] consistente en un histograma normalizado representando la pdf de y obtenida numéricamente
- b) la representación de la pdf analítica asociada a y como una curva continua en la frontera del histograma
- c) la distribución gaussiana hipotética asignada por la Guía.

De esta comparación se obtienen elementos para responder cómo considerar las limitaciones de la Guía en el caso de mesurandos no lineales, como se discutirá en la siguiente sección.



**Fig. 3.** Histograma normalizado contrastando la solución exacta para la densidad de probabilidad (en rojo) y con la gaussiana hipotética definida por la Guía (en azul)

## 5 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Un primer resultado importante es que la representación visual de la distribución del mesurando permite comprender mejor la propagación de incertidumbres: La distribución inicial uniforme de la variable de entrada es transformada en una distribución que no es uniforme y tampoco es una distribución gaussiana, pero está representada gráficamente por el histograma normalizado y los valores numéricos correspondientes.

Otro resultado importante es que la concordancia entre la frontera del histograma normalizado y la solución analítica de la densidad de probabilidad, como se muestra en la figura 2, permite estimar los valores medios y varianzas del mesurando a partir de la representación numérica del mismo. En particular se muestra en la figura 3 que el valor medio del mesurando según la Guía (eje de simetría de la distribución gaussiana) no coincide con el valor medio de la representación numérica de la distribución exacta (en rojo) y por tanto el primero deben ser reconsiderado en una aproximación de orden superior como se discute en [3], por ejemplo.

Exploraciones semejantes a las que se han mostrado aquí, pero con otros mesurandos no lineales, permiten obtener los resultados en la propagación de incertidumbres que se resumen en las Tablas siguientes para diferentes distribuciones uniformes de la variable de entrada.

**Tabla 1.** Distribución inicial U [9.999, 10.001]

	$u(x^2)$	$u(x^3)$	$u(x^4)$
GUM	0.011547	0.173205	2.309401
MN	0.011549	0.173240	2.309874

En la Tabla 1 se observa que las desviaciones típicas calculadas según la Guía y las desviaciones típicas obtenidas directamente prácticamente coinciden. Tal coincidencia entre los resultados de la Guía y la correspondiente aproximación numérica refleja la pequeñez de la desviación relativa en la variable de entrada.

En contraste, en la Tabla 2, la magnitud de la desviación relativa en la variable de entrada es del orden del 24% y da lugar a diferencias significativas en las desviaciones

correspondientes para los casos no lineales de  $x^3$  y  $x^4$ .

**Tabla 2. Distribución inicial U [2,5]**

	$u(x^2)$	$u(x^3)$	$u(x^4)$
GUM	6.054364	31.91206	148.1939
MN	6.092661	33.7768	172.2263

Tales diferencias significativas en las desviaciones típicas pueden superarse al considerar términos superiores a la aproximación lineal que caracteriza el enfoque de la Guía

Finalmente en la Tabla 3 se presenta una última comparación entre desviaciones típicas para casos no lineales pero ahora considerando una desviación relativa inicial del orden del 11% y modificaciones a segundo orden en la aproximación de la Guía. En estos casos no lineales la aproximación a segundo orden resulta suficiente para acercarse razonablemente a los resultados de la representación numérica, como se observa al comparar las filas inferiores de la Tabla.

**Tabla 3. Distribución inicial U[8,12]**

GUM	$u(x^2)$	$u(x^3)$	$u(x^4)$
1er orden	23.09401	346.41016	4618.8021
2do orden	23.12478	350.99857	4782.1891
MN	23.10663	350.89000	4782.6809

## 6 CONCLUSIONES

La ley de propagación de incertidumbres es el procedimiento determinista internacionalmente consensuado para estimar la incertidumbre de un mesurando dado a partir de las incertidumbres de las variables de entrada.

En los casos en que el mesurando (función modelo) es no lineal, la aplicación de este procedimiento presenta dificultades, como ha sido reconocido en publicaciones internacionales recientes [2]. En el presente trabajo se propone un método numérico directo para explorar modelos no lineales típicos. El método numérico corresponde a una versión de Monte Carlo que permite elaborar representaciones numéricas de la densidad de probabilidad del mesurando,

confirmadas por las correspondientes representaciones analíticas.

En este marco se propone un criterio de validez para la aplicación de la Guía. Los resultados de la misma serán aceptados si las desviaciones típicas obtenidas coinciden hasta dos cifras significativas con los resultados numéricos. Si no existe coincidencia la aplicación de la Guía debe reconsiderarse para incluir términos de orden superior a la aproximación lineal.

## REFERENCIAS

- [1] ISO / GUM, Guide to the expression of uncertainty in measurement-ISO 1995 [ISBN 92-97-10188-9]
- [2] Supplement 1 du "Guide to the expression of uncertainty in measurement"\_ Propagation de distributions par une méthode de Monte Carlo, 2008
- [3] M.G. Cox and P.M. Harris, Software Support for Metrology, Best Practice Guide N<sup>o</sup> 6, Uncertainty Evaluation, page 47, NPL Publications, 2006
- [4] William J Titus, Am. J Phys. 55 (6), June 1987 El método directo propuesto por el autor no requiere del desarrollo de Taylor y por tanto no tiene las limitaciones de la aproximación lineal
- [5] M. G. Cox, European Physical Journal, vol 172, pag 153-162, (2009)
- [6] J.L.C.Quilantán, J.C.Sánchez Ochoa, 'Metrología en el aula y hojas de cálculo', ponencia presentada en la 14 Reunión Nacional de Física y Matemáticas, ESFM-IPN, 2009
- [7] J.L.C.Quilantán, Christian Bouchot, J.C.Sánchez Ochoa, 'Propagación de incertidumbres en modelos no lineales', ponencia presentada en la 16 Reunión Nacional de Física y Matemáticas, ESFM-IPN, 2011
- [8] V. E. Gmurman, Problemas de la teoría de las probabilidades y estadística matemática, página 150, Mir, Moscú, 1978

[9] R Development Core Team. R: A Language and Environment for Statistical Computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria, 2010, URL <http://www.R-project.org>. ISBN 3-900051-07-0.

**APÉNDICE**

Dada la densidad de probabilidad de la variable aleatoria  $X$ , denotada como,  $g_x$  se pregunta cómo es la densidad de probabilidad  $g_y$  de la variable aleatoria  $Y$  definida por la transformación  $Y=f(X)$  [3,8]

La respuesta es directa: La densidad de probabilidad  $g_y(y)$  satisface la relación:

$$g_y(y) = g_x(f^{-1}(y)) d(f^{-1}(y)) / dy$$

donde  $g_x$  es la densidad de probabilidad para la variable aleatoria  $X$

Prueba: Para una transformación invertible  $f$ , la función de distribución para  $Y$  es la función  $G(y)$ , donde

$$G(y) = P(Y < y) = P(f(X) < x) = F(x)$$

donde  $F$  es la función de distribución para  $X$ , y se asume que la transformación  $f$  es monótona creciente. O bien, si la transformación es monótona decreciente

$$G(y) = P(Y > y) = P(f(X) > x) = 1 - F(x)$$

. De cualquier forma se tiene que :

$$g(y) = dG / dy = (dF / dx) dx/dy$$

y de aquí el resultado señalado con  $x = (f^{-1}(y))$

Aplicación: Si la transformación es una cuadrática  $y = x^2$

y si la variable aleatoria  $x$  está distribuída uniformemente en el intervalo  $[a, b]$ , entonces, la densidad de probabilidad para  $y$

$$g(y) = 1 / (b-a) \sqrt{y}$$

es la densidad de probabilidad exacta correspondiente que aparece al final del guión en R, segunda parte, en la sección 4 del artículo.

# PLANIFICACIÓN DEL CUMPLIMIENTO DE ISO/IEC 17025 CON UNA ORIENTACIÓN POR ISO 10012

María del Rosario Rodríguez Báez, Carlos Antonio Rivera Orozco  
Bufete de ingenieros industriales, S.C.  
Francisco Pimentel 4104 B Col. Las Granjas. Chihuahua, Chih. C.P. 31100  
Teléfono: 614- 419 3700; correo electrónico: info@bii.com.mx

**Resumen:** Se plantea una preparación ordenada de la estrategia a seguir para reducir el riesgo de que un laboratorio que decida cumplir ISO/IEC 17025, lo haga fuera del contexto de una planificación de la calidad adecuada. La propuesta desglosa las actividades típicas para la implantación de un sistema ISO/IEC 17025 con un enfoque basado en procesos que incluye la orientación de ISO 10012; se considera que los ensayos o las calibraciones se operan como procesos de medición, y para solventar el rigor de aplicación en ISO 10012 para “mediciones físicas”, se incluye la calificación de los equipos para las mediciones analíticas.

## 1. INTRODUCCIÓN

Anteriormente en el trabajo «Uso de ISO 10012 en el Modelo de Integración de ISO/IEC 17025 en un Sistema ISO 9001» [1] se demuestra que existe compatibilidad para la aplicación de la norma ISO 10012 [2] en el contexto de la norma ISO/IEC 17025 [3] sin presentar fallas en su integración; recuperando el papel de la norma ISO 10012 como integrador de las actividades de calidad en las mediciones; para lo cual se expuso un diagrama y su matriz de relación ISO 9001 - ISO 10012 - ISO IEC 17025; ofreciendo un marco de referencia que resaltara la metrología en la aplicación de la norma ISO IEC 17025.

Los autores de este trabajo deciden seguir la misma línea de análisis, dónde la idea principal es el pensamiento sistémico y usar la orientación por procesos de ISO 10012 como apoyo a los laboratorios en la planificación de la estrategia<sup>1</sup> para el control de los procesos de medición y confirmación y/o calificación metrológica de los equipos de medición; actividad medular para demostrar su competencia técnica y, que en ISO/IEC 17025 se concentra en el requisito del «Método de ensayo o de calibración y validación de los Métodos», que se desglosa en la cláusula 5.4 de la norma.

Si se considera que para ISO/IEC 17025 la definición operativa de la calidad de los laboratorios de ensayo y de calibración se obtiene por el cumplimiento de los requisitos para la competencia

técnica; entonces la planificación de esta calidad (en términos de ISO 9000<sup>2</sup>) es una parte de las actividades coordinadas para dirigir y controlar al laboratorio en lo relativo a la competencia técnica para enfocar el establecimiento de los objetivos de la calidad y a la especificación de los procesos operativos necesarios y de los recursos para cumplirlos [5].

Este trabajo desglosa las actividades típicas para diseñar e implantar el plan de calidad de un sistema ISO/IEC 17025 conservando el enfoque de la norma ISO 10012, bajo estas directrices el apartado 2 propone el marco básico para desarrollar un diseño viable y el apartado 3 presenta la lista de actividades para desarrollar un proyecto de esta naturaleza considerando el enfoque basado en procesos para lo cual cada subapartado identifica (1) proceso, (2) resultados y (3) actividades.

## 2. PLANTEAMIENTO DE LA ESTRATEGIA DE PLANIFICACIÓN

Cuando la norma ISO/IEC 17025 aclara en su capítulo de Referencias Normativas, que los vocabularios de la evaluación de la conformidad en ISO 17000 [6] y metrológicos en el VIM [7] son indispensables para su aplicación; entonces se infiere que es indispensable también consultar los términos y definiciones en tal literatura al conducir la planificación recomendada en este trabajo. Y, si además en el mismo capítulo se dirige a otras referencias citadas en la Bibliografía de la norma ISO/IEC 17025; entonces es un deber para quienes

<sup>1</sup> La estrategia se refiere en ISO 9004 [4] como “un plan lógico y estructurado o un método para lograr los objetivos, especialmente a largo plazo”.

<sup>2</sup> La definición se construye con los conceptos: Gestión de la calidad y planificación de la calidad.

desarrollen la planificación, conocer la teoría de los temas tratados.

Bajo las premisas anteriores: (1) se sigue la orientación de ISO 10012, que es parte de la bibliografía en la norma ISO/IEC 17025, para la planificación lógica y ordenada por procesos en el cumplimiento de los requisitos de competencia técnica, (2) se considera que los ensayos o las calibraciones en los laboratorios se operan como procesos de medición, y (3) con el fin de solventar el rigor de aplicación que se expone en la propia ISO 10012 para “las actividades de medición física”, se incluye entonces el tema de la calificación de los equipos para las mediciones analíticas.

### **3. PLAN PARA EL CUMPLIMIENTO DE LOS REQUISITOS DE LA COMPETENCIA TÉCNICA EN ISO/IEC 17025**

El primer paso es seleccionar el formato para elaborar la memoria del proyecto e indicar en la misma los resultados de las actividades descritas a continuación.

#### **3.1 Proceso. Responsabilidades de la Dirección**

##### **3.1.1 Resultados. Organización del Laboratorio**

###### **3.1.1.1 Actividades:**

A1. Contar con los respaldos de la existencia legal del laboratorio; ya sea con personalidad jurídica propia, o integrado en otra estructura con personalidad jurídica propia.

A2. Especificar el ensayo o calibración y lo que necesitan y esperan los clientes, el personal, las autoridades reglamentarias o las organizaciones que otorgan reconocimientos al respecto de las mediciones; y promover su cumplimiento.

A3. Describir en un mapa la secuencia e interacción de los procesos; entender y crear sus redes, restricciones y recursos compartidos.

A4. Delimitar las operaciones de medición, dentro o fuera de las instalaciones del laboratorio.

A5. Designar al personal clave que participa o influye en las actividades e investigar si existen intereses divergentes con otros departamentos.

A6. Otorgarle autoridad y recursos necesarios al personal directivo y técnico.

A7. Establecer códigos de conducta ética y de integridad de la información.

A8. Describir los puestos, responsabilidades y funciones técnicas, administrativas y para la calidad; e incluir líneas de comunicación y directrices de sustitución.

A9. Diseñar el esquema de supervisión al personal encargado de los ensayos y para el personal en formación.

A10. Dar indicaciones, divulgar la información y usar memorandos u otros medios para fomentar la comunicación interna en ambos sentidos; tanto vertical como horizontal y el entendimiento del por qué existe el laboratorio y cómo quiere que lo vean las partes interesadas.

#### **3.1.2 Resultados. Gestión de la calidad y enfoque al cliente**

##### **3.1.2.1 Actividades**

A1. Puntualizar los objetivos generales de operación (tomando como base el método del ensayo o calibración) para revisar su cumplimiento en un ciclo determinado; e introducir cambios necesarios que no contrapongan la ruta establecida de operación.

A2. Proyectar los resultados esperados de las operaciones y seleccionar indicadores clave de desempeño como puntos para tomar decisiones estratégicas tácticas.

A3. Recopilar datos fiables y útiles; y convertir tales datos en la información necesaria para la toma de decisiones en todos los procesos; seleccionar los medios apropiados de soporte de la información: manuales, procedimientos, instrucciones, formularios.

A4. Declarar una “política de la calidad de los laboratorios” en un medio informativo particular; es decir, dictar las pautas en cuanto a lo que hace para: comprometerse con la buena práctica profesional y con la calidad de las operaciones durante el servicio a los clientes; el tipo de servicio ofrecido; el propósito de las operaciones concerniente a la calidad; que todo el personal relacionado con las actividades se familiarice con la documentación de la calidad e implemente las políticas y los procedimientos en su trabajo; el cumplimiento con ISO/IEC 17025 y mejoramiento continuado del logro de los resultados propuestos.

A5. Garantizar los recursos necesarios para las operaciones y actividades que le dan continuidad al mejoramiento del laboratorio.

A6. Entrenarse y entrenar al personal en los procedimientos técnicos y en los procedimientos de apoyo necesarios para realizar el ensayo o la calibración; y en el uso y manejo de la información.

#### **3.1.3 Resultados. Revisiones por la dirección**

##### **3.1.3.1 Actividades**

A1. Analizar la información disponible y usarla para tomar decisiones; calendarizar la revisión a intervalos planificados y periódicos para permitir que se determinen las tendencias, así como para evaluar los progresos del proyecto.

#### **3.2 Proceso. Gestión de los Recursos**

### **3.2.1 Resultados. Recursos Humanos**

#### **3.2.1.1 Responsabilidades y competencia del personal**

##### **3.2.1.1.1 Actividades**

- A1. Determinar los perfiles de los puestos.
- A2. Identificar, mantener y proteger la actual base de conocimientos del personal.
- A3. Ubicar las necesidades de formación del personal y desarrollar la competencia de todos los que operan equipos específicos, realizan ensayos o calibraciones, evalúan los resultados y firman los informes de ensayos o calibraciones.
- A4. Considerar fuentes internas o externas para obtener los conocimientos necesarios, tales como instituciones académicas y profesionales.
- A5. Calificar las tareas específicas sobre la base de una educación, una formación, una experiencia apropiadas y de habilidades demostradas.
- A6. Analizar y archivar en el expediente de cada persona los datos del desarrollo de la competencia para decidir las metas con respecto a la educación, la formación y las habilidades del personal; y para autorizar que desempeñen tareas particulares.

### **3.2.2 Resultados. Recursos de información**

#### **3.2.2.1 Control de los documentos y procedimientos**

##### **3.2.2.1.1 Actividades**

- A1. Hacer de forma continua un inventario del acervo bibliográfico de publicación interna o externa para encontrar necesidades de información en papel o electrónica adecuada y vigente.
- A2. Entregar ediciones autorizadas de los procedimientos del ensayo o calibración y de apoyo (con el formato adecuado a la circunstancia) en todos los sitios en los que se llevan a cabo operaciones esenciales; incluir la fecha de emisión o una identificación de la revisión, la numeración de las páginas, el número total de páginas o una marca que indique el final del documento, y la o las personas autorizadas a emitirlos.

#### **3.2.2.2 Control de los registros**

##### **3.2.2.2.1 Actividades**

- A1. Indicar las buenas prácticas de laboratorio para mantener legibles los registros de calidad y técnicos.
- A2. Tener medios que prevengan los daños, el deterioro y las pérdidas para almacenar y conservar en ellos los registros con los datos de la identidad del personal responsable del muestreo, de la realización de cada medición y de la verificación de los resultados.

### **3.2.3 Recursos materiales**

### **3.2.3.1 Resultados. Equipo de medición**

#### **3.2.3.1.1 Actividades**

- A1. Adquirir los equipos y su software que cumplan con los requisitos metrológicos identificados en el método de medición; y programar la calibración o verificación antes de, y durante, su uso basándose en el proceso de confirmación metrológica y en las guías de calificación de los equipos de mediciones analíticas.

### **3.2.3.2 Instalaciones y condiciones ambientales**

#### **3.2.3.2.1 Actividades**

- A1. Consultar la bibliografía del método de medición, del fabricante de los equipos, de los reactivos o de las regulaciones que apliquen para diseñar y controlar el medio ambiente de las actividades de medición.

### **3.2.3.3 Compras de servicios y de suministros**

#### **3.2.3.3.1 Actividades**

- A1. Solicitar y ordenar compras de los reactivos, equipos o patrones en base a los datos técnicos de especificaciones normalizadas o los requisitos definidos en los métodos de medición; por ejemplo: el tipo, la clase, el grado, una identificación precisa, especificaciones, dibujos, instrucciones de inspección, otros datos técnicos, incluida la aprobación de los resultados de ensayo, la calidad requerida y la norma del sistema de gestión bajo la que fueron realizados.
- A2. Contar con una lista de los proveedores que cumplen las condiciones técnicas del proceso de compra.

### **3.3 Proceso. Realización del proceso de medición**

#### **3.3.1 Resultados. Confirmación metrológica y Calificación del equipo de mediciones analíticas**

##### **3.3.1.1 Actividades**

- A1. Definir las especificaciones, características y requisitos metrológicos de los equipos en base al método de medición o a las condiciones requeridas por el cliente.
- A2. Verificar que las características y requisitos de los equipos de medición física son adecuados al uso propuesto mediante la calibración con patrones de medida físicos.
- A2. Demostrar el desempeño consistente del equipo de instrumentos analíticos con un proceso de calificación (CEIMA) [8] y establecer que la especificación operacional del instrumento es apropiada para su propósito establecido y que el instrumento se desempeña de acuerdo a esa especificación; también que el instrumento es y

será, conservado en un estado de mantenimiento y calibración consistente con su uso.

### **3.3.2 Resultados. Proceso de medición**

#### **3.3.2.1 Revisión de los pedidos, ofertas y contratos**

##### **3.2.2.1.1 Actividades**

A1. Conocer los pedidos de los clientes y revisar la capacidad para con los recursos físicos, de personal y de información necesarios; y confirmar que el personal tiene las habilidades y la especialización necesaria.

A2. Programar la participación en comparaciones interlaboratorios o ensayos de aptitud, y la realización de programas de ensayos experimentales, utilizando muestras o ítems de valor conocido para analizar los resultados.

A3. Resolver si se subcontratará a un laboratorio equivalente en situaciones dónde no se cuente con la capacidad requerida.

#### **3.3.2.2 Métodos de ensayo y validación de los métodos**

##### **3.2.2.2.1 Actividades**

A1. Decidir si es necesario anexar o volver a escribir bajo la forma de procedimientos “internos” las normas internacionales, regionales o nacionales, u otras especificaciones reconocidas que contienen información suficiente y concisa para realizar los ensayos, si dichas normas están redactadas de forma tal que puedan ser utilizadas, como fueron publicadas, por el personal operativo de los laboratorios.

#### **3.3.2.3 Validación de los métodos**

##### **3.2.2.3.1 Actividades**

A1. Confirmar que los métodos son “aptos para el fin previsto”; determinar el desempeño del método mediante: calibración utilizando patrones de referencia o materiales de referencia; comparación con resultados obtenidos con otros métodos; comparaciones interlaboratorios; evaluación sistemática de los factores que influyen en el resultado; evaluación de la incertidumbre de los resultados basada en el conocimiento científico de los principios teóricos del método y en la experiencia práctica.

A2. Incluir en la confirmación, la especificación de los requisitos, la determinación de las características de los métodos, una verificación de que los requisitos pueden satisfacerse utilizando el método, y una declaración sobre la validez.

#### **3.3.2.4 Control de los datos**

##### **3.2.2.4.1 Actividades**

A1. Disponer de la infraestructura para proteger la integridad, la confidencialidad y la disponibilidad de la entrada o recopilación de los datos, sus seguros almacenamiento, transmisión y procesamiento.

### **3.3.3 Resultados. Realización del proceso de medición**

#### **3.3.3.1 Muestreo**

##### **3.3.3.1.1 Actividades**

A1. Consultar el método de medición o al cliente para describir el plan de muestreo, la forma de seleccionar, extraer y preparar una o más muestras a partir de una sustancia, un material o un producto para obtener la información requerida.

#### **3.3.3.2 Manipulación de los ítems de ensayo o de calibración**

##### **3.3.3.2.1 Actividades**

A1. Disponer de la infraestructura para proteger la integridad del ítem, así como los intereses de los laboratorios y del cliente para evitar dañar o deteriorar durante los procesos de manipulación, ensayo, almacenamiento.

#### **3.3.3.3 Registros del proceso de medición**

##### **3.3.3.3.1 Informe de los resultados**

###### **3.3.3.3.1.1 Actividades**

A1. Decidir si se va a informar en forma simplificada, o en un informe que incluya toda la información requerida por el cliente y necesaria para la interpretación de los resultados del ensayo, así como toda la información requerida por el método utilizado.

A2. Diseñar y disponer de los medios y el formato adecuado para la expresión de los resultados.

A3. Incluir en los informes emitidos la incertidumbre de la calibración o una declaración sobre la conformidad con una especificación metrológica identificada para el caso de informe de ensayos.

#### **3.3.3.4 Incertidumbre y trazabilidad de las mediciones**

##### **3.3.3.4.1 Estimación de la incertidumbre de la medición**

###### **3.3.3.4.1 Actividades**

A1. Analizar y seguir la Norma ISO 5725 [9] y la Guía para la Expresión de la Incertidumbre en la Medición [10] como parte de la bibliografía de consulta.

A2. Estimar la incertidumbre de la medición para todas las calibraciones y todos los tipos de calibraciones que realiza el propio laboratorio.

A3. Tratar de identificar todos los componentes de la incertidumbre y hacer una estimación razonable, y asegurar que la forma de informar el resultado no

dé una impresión equivocada de la incertidumbre; cuando la naturaleza del método de ensayo excluye un cálculo riguroso, metrológicamente y estadísticamente válido, de la incertidumbre de medición.

### **3.3.3.4.2 Trazabilidad**

#### **3.3.3.4.2.1 Actividades**

A1. Contar con los patrones o materiales de referencia acordes al método de ensayo o calibración.

A2. Diseñar y desarrollar un sistema para seleccionar, utilizar, calibrar, verificar, controlar y mantener los patrones de medición, los materiales de referencia utilizados como patrones de medición, y los equipos utilizados para realizar los ensayos o calibraciones.

A3. Seleccionar, un laboratorio proveedor de calibraciones fiable que demuestre una cadena ininterrumpida de calibraciones o de comparaciones a los pertinentes patrones primarios de las unidades de medida del «Sistema internacional de unidades» (SI).

A4. Usar como laboratorios de ensayo, equipo que pueda proveer la incertidumbre de medición requerida y contar con materiales de referencia certificados, seguir métodos acordados o normas consensuadas, cuando no sea posible o no sea pertinente la trazabilidad a las unidades del SI.

A5. Calibrar los patrones de referencia para la medición y especificar su uso sólo para la calibración y para ningún otro propósito, a menos que se pueda demostrar que su desempeño como patrones de referencia no será invalidado.

A6. Consultar la literatura para indicar la forma de verificar los materiales de referencia internos, en la medida que sea técnica y económicamente posible.

A7. Proponer los medios para preservar las propiedades metrológicas de los patrones dentro de unos límites determinados y para mantener homogéneos y estables los materiales de referencia.

A8. Consultar la literatura para prevenir la contaminación o deterioro de los patrones de referencia y los materiales de referencia y preservar su integridad<sup>3</sup>.

## **3.4 Proceso. Análisis y mejora del subsistema de gestión de las mediciones**

### **3.4.1 Resultados. Auditoría y seguimiento**

<sup>3</sup> Resulta de gran utilidad verificar trabajos presentados en simposios o congresos, en particular porque aportan innovación en el enfoque de aplicación y proveen bibliografía focalizada.

### **3.4.1.1 Satisfacción del cliente**

#### **3.4.1.1.1 Actividades**

A1. Diseñar y desarrollar los medios para mantener la comunicación con el cliente durante todo el trabajo de ensayos o calibración e informar toda demora o desviación importante en la ejecución de las mediciones.

A2. Usar la información de retorno, tanto positiva como negativa; y analizar para mejorar las operaciones, las actividades de medición y el servicio al cliente.

### **3.4.1.2 Quejas**

#### **3.4.1.2.1 Actividades**

A1. Diseñar y desarrollar los medios para responder, resolver e investigar todas las quejas.

A2. Considerar que las quejas de los clientes son un indicador habitual de una baja satisfacción del cliente, pero la ausencia de las mismas no implica necesariamente una elevada satisfacción del cliente.

### **3.4.1.3 Auditorías internas**

#### **3.4.1.3.1 Actividades**

A1. Seguir ISO 19011<sup>4</sup> [11] para formar y calificar auditores que determinen periódicamente que se logran los resultados esperados de las operaciones y la exactitud o validez de los resultados de los ensayos de los laboratorios.

### **3.4.1.4 Seguimiento del sistema de gestión de las mediciones**

#### **3.4.1.4.1 Aseguramiento de la calidad de los resultados de ensayo**

Decidir la forma para realizar el seguimiento de la validez de los ensayos o calibraciones con controles de calidad específicos y analizar los datos con técnicas estadísticas para conocer si se cumplen los criterios predefinidos.

#### **3.4.1.4.2 Control de no conformidades**

##### **3.4.1.4.2.1 Control de trabajos de ensayos no conformes**

###### **3.4.1.4.2.1.1 Actividades**

A1. Identificar cuáles trabajos que incumplen con las operaciones o con las actividades de medición en diversos puntos se consideran como no conformes y

<sup>4</sup> La segunda edición de esta norma (2011) aporta mayor claridad en el enfoque de procesos porque explica la integración de grupos de auditores integrados por (1) especialistas en procesos de soporte (auditoría, gestión y calidad), y (2) especialistas en los procesos de transformación (calibración y ensayo, para este caso).

asignar las responsabilidades, los medios y las autoridades para definir y tomar las acciones.

#### **3.4.1.4.2.2 Mejora**

##### **3.4.1.4.2.2.1 Actividades**

A1. Seguir un enfoque estructurado, como la metodología representada en el ciclo de Shewhart, conocido como ciclo de Deming [12], para Planificar los objetivos-Hacer las actividades planificadas-Estudiar los resultados de la ejecución de lo planificado-Actuar en consecuencia del comportamiento de los datos de los estudios para volver a planificar.

A2. Evaluar el progreso en el logro de los resultados planificados.

#### **3.4.1.5 Acciones correctivas**

##### **3.4.1.5.1 Actividades**

A1. Designar personas apropiadamente autorizadas para implementar acciones correctivas al identificar un trabajo no conforme o desvíos de las políticas y procedimientos.

#### **3.4.1.6 Análisis de las causas**

##### **3.4.1.6.1 Actividades**

A1. Seleccionar una herramienta para investigar y determinar la o las causas raíz del problema; estudiar cuidadosamente todas las causas potenciales del problema e identificar las acciones correctivas posibles

A2. Confirmar la eficacia de la implementación de las acciones correctivas con una auditoría adicional.

#### **3.4.1.7 Acciones preventivas**

##### **3.4.1.7.1 Actividades**

A1. Revisar los resultados de las confirmaciones de los procedimientos operacionales, el análisis de datos, incluido el análisis de tendencias, el análisis del riesgo y el análisis de los resultados de los ensayos de aptitud para identificar las mejoras necesarias y las potenciales fuentes de no conformidades.

## **4. DISCUSIÓN**

Existen trabajos donde se ha hecho un llamado para que los desarrolladores de ISO/IEC 17025 reestructuren el contenido de la norma [13] y evolucionen a un pensamiento sistémico, apoyándose en las herramientas normativas de la familia 9000: (1) haciendo efectiva la relación que existe por los principios de ISO 9001 [14] que se declara a nivel institucional en el comunicado ILAC ISO IAF [15] y (2) usando el modelo de gestión de las mediciones ISO 10012.

Lo anterior para que a su vez, los laboratorios rescaten el contexto científico que existe en la planificación estratégica del cumplimiento de los requisitos de la norma ISO/IEC 17025 y que es uno de los principios subyacentes de ISO/IEC 17025 [16]; principios considerados como “las fuerzas principales detrás de todos los requerimientos de la norma ISO/IEC 17025 y que apoyan en el entendimiento del cómo y por qué un requisito en particular puede ayudar al laboratorio a implementar el proceso requerido para el reconocimiento de su competencia”.

Cabe mencionar que el modelo de planeación que se comparte en este trabajo surge luego de más de 10 años de estudio y análisis de la norma ISO/IEC 17025 y más de 7 años de aplicación práctica con grupos a cargo del trámite de acreditación de sus laboratorios; las actividades desglosadas son las que han probado ser más efectivas, sin embargo sigue abierta la posibilidad que con los avances en el conocimiento de la operación de laboratorios las actividades propuestas requieran actualizaciones.

## **5. CONCLUSIONES**

Este trabajo presenta un marco de actividades típicas para implantar un sistema de gestión ISO/IEC 17025 que conserve el enfoque basado en procesos de ISO 10012.

El punto de partida, es el entendimiento de que el requisito en ISO/IEC 17025 para el Método de ensayo y de calibración y validación de los métodos, representa al laboratorio como un todo e incluye la relación con las actividades administrativas y de calidad.

## **REFERENCIAS**

- [1] Rodríguez Báez, María del Rosario y Carlos A. Rivera Orozco. Uso de ISO 10012 en el Modelo de Integración de ISO/IEC 17025 en un Sistema ISO 9001 en Simposio de metrología 2008 CENAM, (SM2008-M202-1017-1).
- [2] Norma internacional ISO 10012:2003. Sistemas de gestión de las mediciones. Requisitos para los procesos de medición y los equipos de medición, primera edición, 2003-04-15, 19 p.
- [3] Norma internacional ISO/IEC 17025:2005. Requisitos generales para la competencia técnica de los laboratorios de calibración y ensayo, segunda edición, 2005-05-15, 29 p.

- 
- [4] Norma mexicana NMX-CC-9004-IMNC-2009. Gestión para el éxito sostenido de una organización – Enfoque de gestión de la calidad, tercera edición 2010-01-21, 51 p.
  - [5] Norma internacional ISO 9000:2005. Sistemas de gestión de la calidad. Fundamentos y vocabulario.
  - [6] Norma mexicana NMX-EC-17000-IMNC-2007. Evaluación de la conformidad – Vocabulario y principios generales.
  - [7] Norma mexicana NMX-Z-055-IMNC-2009 Vocabulario internacional de metrología – Conceptos fundamentales y generales, términos asociados (VIM), cuarta edición, 2009-12-24, 64 p.
  - [8] CENAM (Área de metrología de materiales) Guía sobre la Calificación de Equipo de Instrumentos Analíticos/ CENAM/ marzo de 2004 (DI-2-PTC-620-RAT-001-2004), 21 p.
  - [9] Norma mexicana NMX-CH-5725-2-IMNC Exactitud (veracidad y precisión) de los resultados y métodos de medición – Parte 2: Método básico para la determinación de la repetibilidad y reproducibilidad de un método de medición normalizado.
  - [10] JCGM 100:2008 GUM 1995 with minor corrections (Evaluation of measurement data — Guide to the expression of uncertainty in measurement) First edition 2008, corrected version 2010.
  - [11] ISO 19011: 2011 Guidelines for auditing management systems, second edition 2011-11-15, 44 p.
  - [12] Deming, W. Edwards. La Nueva Economía para la industria, el gobierno y la educación. España: 2008, Ed. Díaz de Santos, 200 p.
  - [13] Rodríguez Báez, María del Rosario y Carlos A. Rivera Orozco. Enfoque basado en procesos para la reestructura de la norma ISO/IEC 17025 en Simposio de metrología 2010 CENAM.
  - [14] Norma internacional ISO 9001:2008. Sistemas de gestión de la calidad. Requisitos.
  - [15] Joint IAF-ILAC-ISO Communiqué on the Management Systems Requirements of ISO/IEC 17025:2005, General requirements for the competence of testing and calibration Laboratories. January 2009.
  - [16] A121 -17025 Principles, Canadian Association for Laboratory Accreditation Inc. (CALA) Revision 1.1 – February 2009.

## MEASUREMENT OF NANOPARTICLES SIZE BY AFM

José Luis Cabrera Torres  
 Centro Nacional de Metrología (CENAM)  
 km. 4.5 Carretera a los Cués, Municipio El Marqués, Querétaro. C.P.76246. México  
 Teléfono: +52(442)211.0500 ext. 3229; jcabrera@cenam.mx

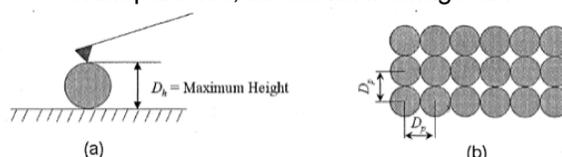
**Resume:** The main objective of this paper on nanoparticle size measurement is to show a method to measure (and their assessment of the uncertainty) of nanoparticles with size in the range from 10 nm to 300 nm and from three different materials (nano gold, nano silver and polystyrene) by Atomic Force Microscope (AFM),

### 1. INTRODUCTION

Nanoparticle is one of the most promising creations of science. Numerous nano-products are developed globally to utilize the advantages of the nanoparticles for making daily lives more healthy and convenient. However, the nanoparticles could be hazardous to environment, health and safety in some way. Thus, characterizing particle size is essential as a start to investigate the property characterization of nanoparticles [1].

The material of the nanoparticles in this paper include nano gold, nano silver and polystyrene. General information about the nanoparticles is listed in table 1.

- a) The diameter of nanoparticle is defined  $D_h$  as the maximum height of a nanoparticle, as show in image 1a.
- b) The diameter of nanoparticle is defined  $D_p$  as the pitch of any two adjacent nanoparticles, as shown in image 1b.



**Image 1a and 1b:** Measurement methods used for nanoparticle diameter determination: (a)  $D_h$  as the maximum height of a nanoparticle, (b)  $D_p$  as the pitch of any two adjacent nanoparticles.

**Table 1.** General information of nanoparticles

No.	Material	Nominal size [nm]	Manufacturer
G1	Nano Gold	10	BBInternational
S2	Nano Silver	20	nanoComposix
P3	Polystyrene latex	30	JSR
P4	Polystyrene latex	100	JSR
P5	Polystyrene latex	300	JSR
MR30	Nano Gold	30	NIST

AFM images were obtained and measured by a JEOL™ instrument model JSPM 5200, with tapping (or intermittent) mode and by image analysis software WinSPM JEOL System™. A high resolution AFM tip by NANOSENSORS™ (AR5-NCH-10 AFM tip) was used.

The standard used and the source of traceability to the SI units was the Reference Material 8012 (Gold Nanoparticles, Nominal 30 nm Diameter) developed by National Institute of Standards & Technology (NIST) [2].

### 2.1 DESCRIPTION OF THE MEASUREMENT METHODS USED

The following two methods for nanoparticle diameter measurement were followed out:

### 2.2 SAMPLE PREPARATION, MEASUREMENT PROCEDURE AND DATA ANALYSIS:

#### Sample preparation.-

A drop of the aqueous suspension of each samples was placed on a substrate (mica) allowed to dry in a desiccators jar, at a mean temperature of 20 °C. Just before deposition, the mica sample was glued to a steel disc and cleaved using the adhesive tape method.

#### Measurement procedure.-

After the adjustment of the optical lever system and the adjustment cantilever, typical AFM parameters were:

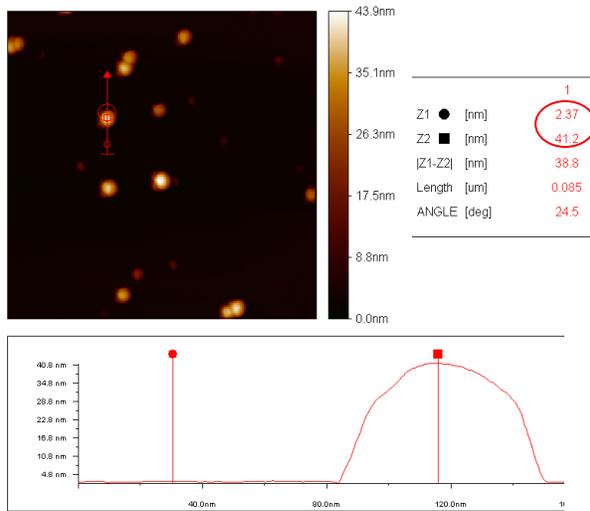
AFM Mode: AC (“Tapping”); Clock speed: 100 μs; Feedback Filter: 1.00 Hz; Loop gain: 4; Scan range: variable (at least 3 to 20 measurable nanoparticles were measured at a time per image).

At least six (6) images on different areas were obtained in order to allow a reasonable statistical evaluation of the particle size distribution.

The Reference Material (MR30) was measured before, among, and after the sample measurements, to calibrate each axis for the AFM analysis.

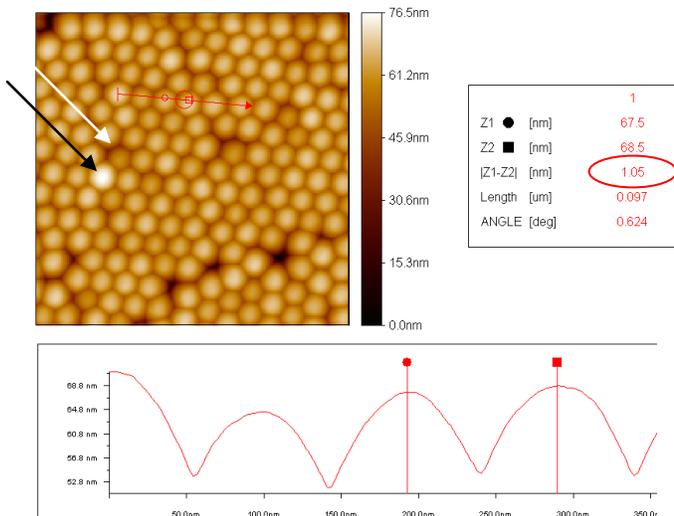
For each sample (G1, S2, P3, P4, P5 and MR30) the **measurand is the mean diameter of nanoparticle** obtained from two different methods:

- **Maximum height ( $D_h$ ):** Prior to the analysis, each of the images was levelling. This can be accomplished by subtracting the highest point to the particle ( $Z_2$ ) minus the mean of the range of the substrate (mean of  $Z_1$ ), see image 2.



**Image 2:** Example of the maximum height of a nanoparticle method ( $D_h$ ): The highest point to the particle,  $Z_2 = 41.2$  nm. The value of the substrate height,  $Z_1 = 2.37$  nm. The real size of this particle is then assessed by the height of the highest point of the particle minus the substrate height,  $D_h = Z_2 - Z_1 = 41.2$  nm -  $2.37$  nm =  $38.83$  nm

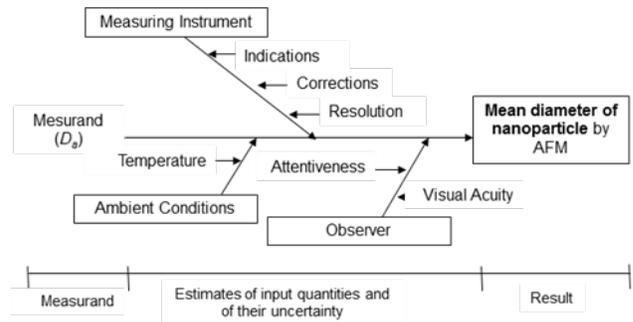
- **Pitch of any two adjacent nanoparticles ( $D_p$ ):** Prior to the analysis, the metrologist was ensured that two adjacent nanoparticles were parallel to the same x-y plane (by their same “height” colour). Then, a measure from the center-to-center distance of two adjacent nanoparticles was carried out.



**Image 3:** Example of the pitch of any two adjacent nanoparticles method ( $D_p$ ): First, verify the same “height” color of two adjacent nanoparticles (the black and white arrows indicates a “brilliant” and a “dim” nanoparticles, respectively; these nanoparticles cannot be measurable because they are in different x-y planes). Then, add a mark in each center of these two nanoparticles. Measure the length of their center-to-center distance of these two adjacent nanoparticles. In this example, length of diameter polystyrene spheres (nominal  $0.1 \mu\text{m}$ ) is equal to  $0.097 \mu\text{m}$

Uncertainty of measurement.-

The uncertainty of measurement was evaluated according to the Evaluation of measurement data — Guide to the expression of uncertainty in measurement JCGM 100:2008 - GUM 1995 with minor corrections. The uncertainty sources were divided into components associated with the realisation of the object compared, and those associated with the comparison method. The measurement uncertainty budget is reported in separate sheets for each sample.



**Diagram 1.** Visualisation of the model of measurement

**Table 2.** Measurement Method/Model

Measurement Method:	Maximum height of a nanoparticle ( $D_h$ )	Pitch of any two adjacent nanoparticles ( $D_p$ )
Measurement Model:	$D_a = \frac{\sum(D_h + \delta i_h)}{m}$ ... (1)	$D_a = \frac{\sum(D_p + \delta i_p)}{m}$ ... (2)

$D_a$  = mean diameter  
 $D_p$  = nanoparticle diameter at the pitch of any two adjacent nanoparticles  
 $D_h$  = nanoparticle diameter at the maximum height of a nanoparticle

$\delta_{i_{P,h}}$  = correction to the indication  $D_P$  and  $D_h$ , due thermal effects, artefacts effects, finite resolution of AFM, etc.  
 m = number of measurements

The correction  $\delta_{i_{P,h}}$  to the indication  $D_P$  and  $D_h$  takes the form

$$\delta_{i_{P,h}} = i_{RM} - i_{AFM} - \delta_{i_{env}} - \delta_{i_{res}} - \delta_{i_{artifacts}} \dots\dots(3)$$

- $i_{RM}$  = particle size of Reference Material 8012 (gold nanoparticles, Nominal 30 nm diameter).
- $i_{AFM}$  = indication of the AFM
- $\delta_{i_{env}}$  = correction due to environmental effects (temperature)
- $\delta_{i_{res}}$  = correction due to the finite resolution of the AFM
- $\delta_{i_{artifacts}}$  = correction due to the considered artifacts effects

In eq. (3) the environmental contribution  $\delta_{i_{env}}$  can be written

$$\delta_{i_{env}} = i_{RM,Nom} \cdot \bar{\alpha} \cdot \delta t \dots\dots\dots(4)$$

- $i_{RM,Nom}$  = Best estimate of the true value of the Reference Material, based on some different techniques.
- $\alpha$  = arithmetic mean of the linear expansion coefficients of the materials of the gold nanoparticles ( $-13 \times 10^{-6} / ^\circ C^{-1}$ ) at 25 °C
- $\delta t$  = temperature difference in laboratory ( $\pm 2$  °C)

Assuming that none the estimates in the correction model given by eq. (3) are correlated, the standard uncertainty  $u(\delta_{i_{P,h}})$  of the correction  $\delta_{i_{P,h}}$  is obtained by application of eq. (5)

$$u(\delta x) = \sqrt{\sum c_i^2 u^2(x_i)} \dots\dots\dots(5)$$

giving:

$$u(\delta_{i_{P,h}}) = \sqrt{u^2(i_{RM}) + u^2(i_{AFM}) + i_{RM,Nom}^2 \cdot \bar{\alpha}^2 \cdot u^2(\delta t) + u^2(\delta_{i_{res}}) + u^2(\delta_{i_{artifacts}})} \dots\dots(6)$$

**3. RESULTS**

Using the Reference Material, the following information is available on the estimates of the input quantities and their associated standard uncertainties:

**3.1 Measurement Standard ( $i_{RM}$ ,  $i_{RM,Nom}$ ):-** The report of investigation of the Reference Material 8012 by NIST (National Institute of Standards and Technology) correspond to Gold Nanoparticles, Nominal 30 nm diameter. The expanded uncertainty to AFM technique is  $\pm 1.1$  nm. Assuming the coverage factor,  $k=2$ , for 95% expanded uncertainty interval, we thus obtain

$$u(i_{MR}) = \frac{U_{MR}}{k} = \frac{1.1}{2} = 0.55 \text{ nm}$$

**3.2 Measurements ( $i_{AFM}$ ):-** The nanoparticle diameter was measured several times by two methods. The result obtained was

$$i_{AFM} [D_{hMR}] = 22 \pm 3.4 \text{ nm} \quad n = 53$$

$$i_{AFM} [D_{PMR}] = 32.5 \pm 6.4 \text{ nm} \quad n = 12$$

$$u\{i_{AFM} [D_{hMR}]\} = \frac{s}{\sqrt{n}} = \frac{3.4}{\sqrt{53}} = 0.4670 \text{ nm}$$

$$u\{i_{AFM} [D_{PMR}]\} = \frac{s}{\sqrt{n}} = \frac{6.4}{\sqrt{12}} = 1.8475 \text{ nm}$$

**3.3 Temperature and linear expansion coefficient**

**( $\delta_t$ ,  $\alpha$ ):-** The samples G1, S2, P3, P4, P5 and Reference Material 8012 were kept near a Scanning Probe Microscope JSPM-5200 for a minimum of one hour prior to the measurements to stabilise their temperature. This is deemed sufficient to ensure that their temperature difference is within  $\pm 2$  °C. The arithmetic mean of the values of the linear expansion coefficients of the materials of gold, silver and polystyrene is

$$\bar{\alpha} = -7.07 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ C^{-1}$$

The uncertainty of the arithmetic mean of the linear expansion coefficients and of their difference is deemed insignificant according to the approximation made in the model. It thus remains to consider the uncertainty due to the possible difference in the temperatures of the gold, silver and polystyrene. Because nothing is known about the actual temperatures, it is reasonable to assume a rectangular distribution of the difference and then

$$u(\delta t) = \frac{2 \text{ } ^\circ C}{\sqrt{3}} = 1.2 \text{ } ^\circ C$$

**3.4 Resolution of the AFM ( $\delta_{i_{res}}$ ):-**

The scale interval of the measurement of the height ("Z") is 1 nm. It is therefore possible to assume that the dispersion of the indications, caused by the finite resolution, remains with  $\pm 0.5$  nm. Since more than one indication was taken, the limits of the variability caused by the finite resolution can be made smaller,

e.g. by a factor or two. The distribution has to be assumed rectangular

$$u(\delta i_{res}) = \frac{0.5 \text{ nm}}{2\sqrt{3}} = 0.1443 \text{ nm}$$

**3.5 AFM artifacts ( $\delta i_{artifacts}$ ).**- There are many artifacts that can appear in AFM images:

- Tip Effects: The various artifacts that can occur due to the interaction of the tip with the sample (general tip-sample convolution; dirty-contaminated tip; blunt tip; etc.).
- Scanner Artifacts: Effects due to the peculiarities of the piezoelectric scanner (piezo creep; edge overshoot; etc.).
- Other Artifacts: Sample drift; laser interference patterns; flying tips; etc.)

In addition, there may be effects caused by imperfect flatness and parallelism of the measuring surfaces and of their perpendicularity with the measurement axis. To simplify the presentation, we assume that the total influence of all these effects is within  $\pm 3$  nm of the indication. These limits gives, as a worst case, assuming a rectangular distribution

$$u(\delta i_{artifacts}) = \frac{3 \text{ nm}}{\sqrt{3}} = 1.732 \text{ nm}$$

The correction values (obtained from the measurement of the reference material and used in measurement models) were:

$$\delta i_h = 2.7 \text{ nm} \quad \delta i_p = -7.6 \text{ nm}$$

**\*Table 3 Uncertainty budget for sample G1**

Xi	P. D.	u <sub>i</sub> (y)	c <sub>i=∂d/∂xi</sub>	u(x <sub>i</sub> )	v
iRM	N	0.55	1.00	0.55	∞
iAFM <sub>h</sub>	N	-0.47	-1.00	0.47	52
∂i env	R	0.0002	0.0002	1.15	∞
∂i res	R	-0.14	-1.00	0.14	∞
∂i artifacts	R	-1.73	-1.00	1.73	∞
∂ih	N	0.72	1.00	0.72	∞
Dh	N	0.14	1.00	0.14	534
u <sub>c</sub> (d) =	0.74				
v <sub>eff</sub> (d) =	313.13				
U(d) =	1.5				
k =	2 (95%)				

**\*Table 4 Uncertainty budget for sample S2**

Xi	P. D.	u <sub>i</sub> (y)	c <sub>i=∂d/∂xi</sub>	u(x <sub>i</sub> )	v
iRM	N	0.55	1.00	0.55	∞
iAFM <sub>h</sub>	N	-0.47	-1.00	0.47	52
∂i env	R	0.0008	0.0007	1.15	∞
∂i res	R	-0.14	-1.00	0.14	∞
∂i artifacts	R	-1.73	-1.00	1.73	∞
∂ih	N	0.72	1.00	0.72	∞
Dh	N	0.63	1.00	0.63	188
u <sub>c</sub> (d) =	2.15				
v <sub>eff</sub> (d) =	12064.12				
U(d) =	4.3				
k =	2 (95%)				

**\*Table 5 Uncertainty budget for sample P3**

Xi	P. D.	u <sub>i</sub> (y)	c <sub>i=∂d/∂xi</sub>	u(x <sub>i</sub> )	v
iRM	N	0.55	1.00	0.55	∞
iAFM <sub>p</sub>	N	-1.8489	-1.00	1.8489	11
∂i env	R	-0.0008	-0.0007	1.15	∞
∂i res	R	-0.14	-1.00	0.14	∞
∂i artifacts	R	-1.73	-1.00	1.73	∞
∂ip	N	1.93	1.00	1.93	∞
Dp	N	0.94	1.00	0.94	112
u <sub>c</sub> (d) =	2.42				
v <sub>eff</sub> (d) =	31.96				
U(d) =	4.8				
k =	2 (95%)				

**\*Table 6 Uncertainty budget for sample P4**

Xi	P. D.	u <sub>i</sub> (y)	c <sub>i=∂d/∂xi</sub>	u(x <sub>i</sub> )	v
iRM	N	0.5500	1.00	0.5500	∞
iAFM <sub>p</sub>	N	-1.8489	-1.00	1.8489	11
∂i env	R	-0.0008	-0.0007	1.1547	∞
∂i res	R	-0.1443	-1.00	0.1443	∞
∂i artifacts	R	-1.7321	-1.00	1.7321	∞
∂ip	N	1.9290	1.00	1.9290	∞
Dp	N	0.2175	1.00	0.2175	499
u <sub>c</sub> (d) =	1.94				

$v_{\text{eff}}(d) =$	13.37
$U(d) =$	3.9
$k =$	2 (95%)

**\*Table 7 Uncertainty budget for sample P5**

$X_i$	P. D.	$u_i(y)$	$C_i = \partial d / \partial x_i$	$u(x_i)$	$\nu$
<b>iRM</b>	N	0.55	1.00	0.55	$\infty$
<b>iAFM<sub>p</sub></b>	N	-1.8489	-1.00	1.8489	11
<b><math>\partial i</math> env</b>	R	-0.0008	-0.0007	1.1547	$\infty$
<b><math>\partial i</math> res</b>	R	-0.1443	-1.00	0.1443	$\infty$
<b><math>\partial i</math> artifacts</b>	R	-1.7321	-1.00	1.7321	$\infty$
<b><math>\partial i_p</math></b>	N	1.9290	1.00	1.9290	$\infty$
<b>D<sub>p</sub></b>	N	0.8064	1.00	0.8064	112
$u_c(d) =$	2.09				
$v_{\text{eff}}(d) =$	17.96				
$U(d) =$	4.2				
$k =$	2 (95%)				

\*Where:

- $X_i$  = Quantity
- P.D. = Probability Distribution
- $u_i(y)$  = uncertainty contribution
- $C_i = \delta d / \delta x_i$  = Sensitivity Coefficient
- $u(x_i)$  = Uncertainty
- $\nu(d)$  = Degree of freedom
- $u_c(d)$  = Combined Standard Uncertainty
- $v_{\text{eff}}(d)$  = Effective degree of freedom
- $U(d)$  = Expanded uncertainty
- $k$  (95%) = Coverage factor

**Measurement results**

**Measurement Instrument:** JEOL JSPM-5200  
**Date of measurement:** From April 13 to May 30/ 2012  
**Temperature:** 20 °C ± 2 °C

**Table 8 Measurement results (Sample G1)**

**Instrument Conditions during Measurement:**

*Measurement mode:* Tapping

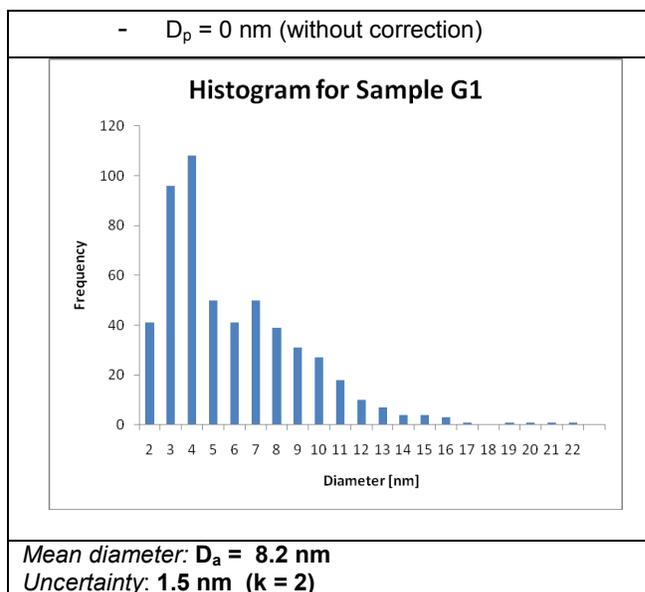
*Frame size:* from 0.25x0.25 µm to 1.00 µm x 1.00 µm

*Number of measuring particles:*

- $n_h = 535$  nanoparticles for  $D_h$
- $n_p = 0$  nanoparticles for  $D_p$

*Height or pitch measurement of particle size:*

- $D_h = 5.4$  nm (without correction)



**Table 9 Measurement results (Sample S2)**

**Instrument Conditions during Measurement:**

*Measurement mode:* Tapping

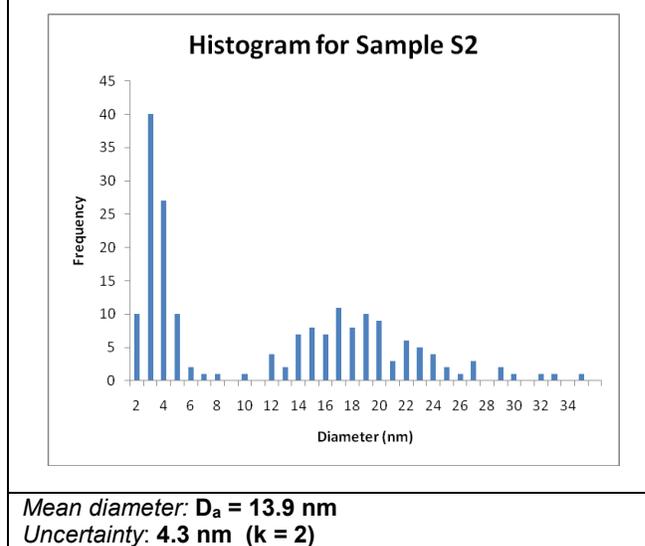
*Frame size:* 1.00 µm x 1.00 µm

*Number of measuring particles:*

- $n_h = 189$  nanoparticles for  $D_h$
- $n_p = 0$  nanoparticles for  $D_p$

*Height or pitch measurement of particle size:*

- $D_h = 11.2$  nm (without correction)
- $D_p = 0$  nm (without correction)



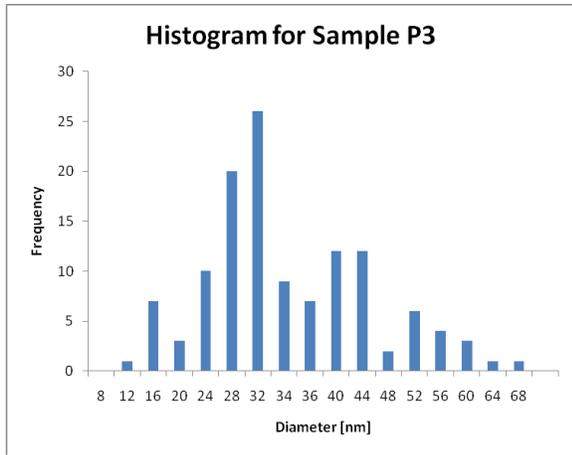
**Table 10 Measurement results (Sample P3)**

**Instrument Conditions during Measurement:**  
*Measurement mode:* Tapping  
*Frame size:* 1.00  $\mu\text{m}$  x 1.00  $\mu\text{m}$   
*Number of measuring particles:*

- $n_h = 13$  nanoparticles for  $D_h$
- $n_p = 113$  nanoparticles for  $D_p$

*Height or pitch measurement of particle size:*

- $D_h = 13.7$  nm (without correction)
- $D_p = 34.7$  nm (without correction)



*Mean diameter:*  $D_a = 27.1$  nm  
*Uncertainty:* 4.8 nm ( $k = 2$ )

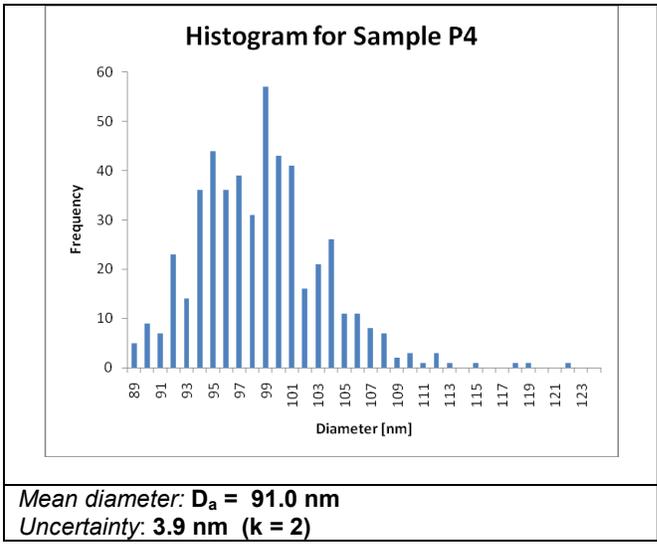
**Table 11 Measurement results (Sample P4)**

**Instrument Conditions during Measurement:**  
*Measurement mode:* Tapping  
*Frame size:* 1.00  $\mu\text{m}$  x 1.00  $\mu\text{m}$   
*Number of measuring particles:*

- $n_h = 0$  nanoparticles for  $D_h$
- $n_p = 500$  nanoparticles for  $D_p$

*Height or pitch measurement of particle size:*

- $D_h = 0$  nm (without correction)
- $D_p = 98.5$  nm (without correction)



*Mean diameter:*  $D_a = 91.0$  nm  
*Uncertainty:* 3.9 nm ( $k = 2$ )

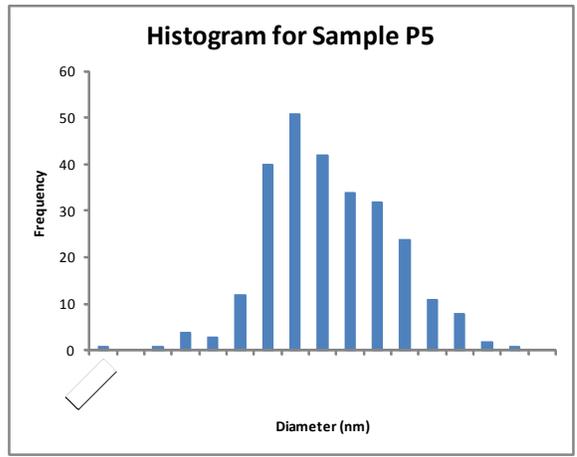
**Table 12 Measurement results (Sample P5)**

**Instrument Conditions during Measurement:**  
*Measurement mode:* Tapping  
*Frame size:* 2.00  $\mu\text{m}$  x 2.00  $\mu\text{m}$   
*Number of measuring particles:*

- $n_h = 0$  nanoparticles for  $D_h$
- $n_p = 270$  nanoparticles for  $D_p$

*Height or pitch measurement of particle size:*

- $D_h = 0$  nm (without correction)
- $D_p = 313.5$  nm (without correction)



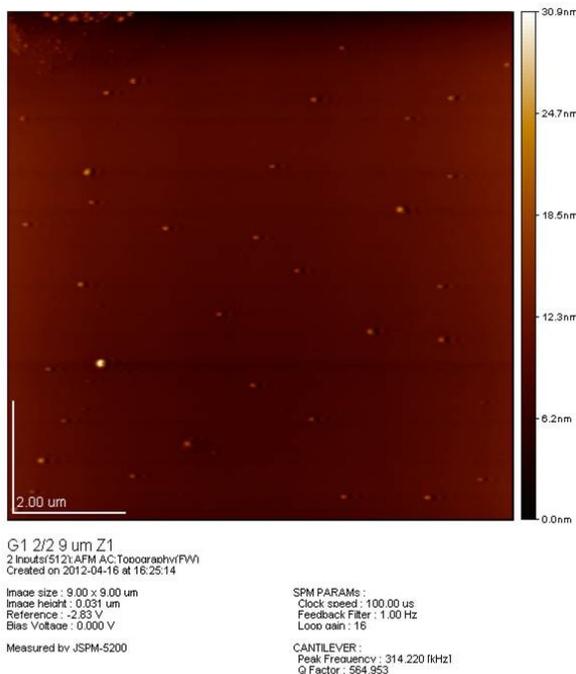
*Mean diameter:*  $D_a = 305.9$  nm  
*Uncertainty:* 4.2 nm ( $k = 2$ )

**Table 13** Summary of results of nanoparticle diameter by AFM

Sample	Nominal diameter [nm]	Measured mean diameter [nm]	$u_c$ [nm]	Effective degree of freedom $V_{eff}$
G1	10	8.2	1.5	313.13
S2	20	13.9	4.3	12064.12
P3	30	27.1	4.8	31.96
P4	100	91.0	3.9	13.37
P5	300	305.6	4.2	17.96

**4. DISCUSSION OF RESULTS**

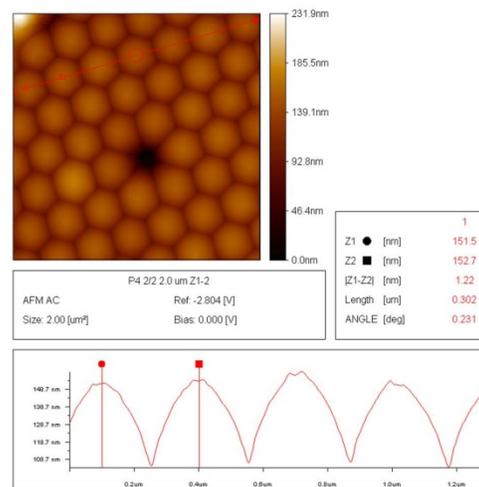
AFM probes the surface forces between a cantilever tip and the samples deposited on a flat substrate (mica in this case). The tip was rastered over the analysis area reproducing 3D topographic images. Height measurements (diameters) could be obtained with sub-nanometer precision on samples G1 and S2 (sample S2 presents a bimodal distribution at 2.7 and 17.1 nm) by the “maximum height of the nanoparticle ( $D_h$ ) method”, because the particles were separated.



**Image 4:** Nanoparticles of Gold (sample G1) measured by the maximum height of nanoparticle method ( $D_h$ ). The diameter of the particle is represented by its height.

The dimension that best characterises the nanoparticle in G1 and S2 samples was the height. With the “maximum height of a nanoparticle measurement ( $D_h$ ) method”, the particle size diameter was defined as the maximum height of the particle, and this parameter was also constant and was independent of tip diameter. This is a major advantage over other techniques because the measurement does not depend on the quality of the probe.

The diameters of the samples P3, P4 and P5 were determined by the pitch of any two adjacent nanoparticles ( $D_p$ ) because the particles were together with each other. Line profiles (red line on particles, image 5) were helpful for measuring nanoparticle sizes (pitch) of nanoparticles in monolayers. Measuring the “pitch” of the nanoparticles is very accurate because it does not depend on the specific probe geometry.



**Image 5:** Nanoparticles or polystyrene (P4) measured by the pitch of any two adjacent nanoparticles method ( $D_p$ ). Monolayers of nanoparticles were formed during sample preparation in P3, P4 and P5 samples.

**5. CONCLUSIONS**

The atomic force microscope is ideal for measuring images of nanoparticles adhered to surfaces. This report of nanomaterial characterization was intended primarily to evaluate and qualify two methodology related to the physical/dimensional characterization of nanoscale particles of five different materials. Was a pleasure take part in this nanoparticle characterization, due both size and material property of nanoparticles are especially important among many challenges for developments in

nanotechnology, mostly concerned of environment and human health when they are frequently used in industries and laboratories.

#### **ACKNOWLEDGMENT**

The author thanks the Dimensional Metrology Division of CENAM all the facilities provided for the completion of this work. Also, thanks to Dra. Melina Perez Urquiza their support in the preparation of samples G1 and S2.

#### **REFERENCES**

- [1] Technical Protocol of Supplementary Comparison on Nanoparticle Size, Asia Pacific Metrology Programme (APMP). March 06, 2012.
- [2] Report of Investigation; Reference Material 8012: Gold Nanoparticles, Nominal 30 nm Diameter; NIST. 13 December 2007.
- [3] An Introduction to Metrology; Rein Laaneots-Olev Mathiesen; TUT Press.

## MEJORA CONTINUA EN CAPACITANCIA

Isabel Castro, Harold Sánchez  
Laboratorio Metrológico de Variables Eléctricas, Instituto Costarricense de Electricidad  
San Pedro de Montes de Oca, San José, Costa Rica  
Tel: (506) 2206 12 27, (506) 2283 46 22, [bcastro@ice.go.cr](mailto:bcastro@ice.go.cr), [hsanchez@ice.go.cr](mailto:hsanchez@ice.go.cr)

**Resumen:** En Costa Rica el Laboratorio Metrológico de Variables Eléctricas (LMVE) del Instituto Costarricense de Electricidad (ICE) desarrolla y mejora las capacidades de medida para fomentar y apoyar los procesos de innovación y desarrollo industrial en el país. En telecomunicaciones, la medición y control histórico de la capacitancia de líneas telefónicas permite la predicción de fallas, evitando cortes en el servicio proporcionado por el ICE. Este artículo presenta las mejoras más relevantes que se han tenido en mediciones de capacitancia, que permiten al LMVE disponer de alcances de medición más amplios y con mejor incertidumbre.

### 1. INTRODUCCIÓN

A través de un convenio estatal ICE-Ministerio de Economía, Industria y Comercio de Costa Rica se establece el LMVE como Instituto Metrológico Nacional (IMN) designado desde el año 2004. Desde entonces, el LMVE debe someter periódicamente sus Capacidades de Medición y Calibración (CMCs) y su Sistema de Gestión de Calidad (SGC) a aprobación por los países firmantes del Acuerdo de Reconocimiento Mutuo (ARM) del Comité Internacional de Pesas y Medidas (CIPM) [1].

Las CMCs aprobadas y publicadas por el Buró Internacional de Pesas y Medidas (BIPM) deben ser respaldadas con capacidad técnica demostrada, a través de participación en comparaciones internacionales y un SGC eficiente, con lo cual se brinda validez a los certificados de calibración emitidos por el LMVE ante los países firmantes del ARM.

En Costa Rica, la Ley # 8279 tiene como propósito establecer el Sistema Nacional para la Calidad (SNC) [2] como marco estructural para las actividades vinculadas al desarrollo y la demostración de la calidad, que facilite el cumplimiento de los compromisos internacionales en materia de evaluación de la conformidad, que contribuya a mejorar la competitividad de las empresas nacionales y proporcione confianza en la transacción de bienes y servicios.

Esta Ley se aplica a todos los bienes y servicios y actividades de evaluación de la conformidad, incluida la metrología, que se lleven a cabo para demostrar el cumplimiento de los requisitos

voluntarios o reglamentarios aplicables a estos bienes, y obliga a los laboratorios oficiales, estatales o privados, que brindan servicio al Estado a acreditarse ante el Ente Costarricense de Acreditación (ECA), de acuerdo con el procedimiento que defina dicho Ente.

El ICE, además de tener a su cargo el LMVE, es el principal operador de telecomunicaciones en Costa Rica, el cual confirma un incremento sostenido de abonados año con año solamente en el sistema de telefonía fija. A principios de 2012 la densidad de telefonía en este rubro es superior al 76.9 % de los hogares costarricenses, con una tasa mayor a 24.9 líneas por cada 100 habitantes [3].

En años anteriores el porcentaje de fallas en las líneas telefónicas residenciales alcanzó relaciones que rondan el 38 % de la capacidad instalada en el país, por lo cual un mejor control de calidad y predicción de fallas se vuelve un factor relevante en la economía del operador de telecomunicaciones. Por ello, la medición de capacitancia resulta un parámetro eléctrico importante porque afecta a la calidad de la transmisión de voz ó datos.

Las líneas de telecomunicación tienen una capacitancia determinada por unidad de longitud, donde a mayor daño presente en el par de cobre mayor será esta capacitancia. La capacitancia es un problema también en cables blindados porque el material interior del cilindro protegido por la malla se comporta como dieléctrico. En líneas microfónicas la capacitancia del cable determina la longitud máxima que puede tener esa línea sin afectar al audio, cuanto más larga sea la línea y mayor sea la capacitancia, menor es el ancho de banda de transmisión. Por su naturaleza, un equipo de

medición eléctrica solo puede detectar una avería cuando esta se ha producido. No obstante, si la prueba se hace oportunamente, pueden evitarse averías importantes del servicio telefónico.

## 2. CAPACIDADES DE MEDICIÓN Y CALIBRACIÓN EN CAPACITANCIA

Las CMCs del LMVE en la magnitud de capacitancia, publicadas por el BIPM al día de hoy, corresponden al mejor alcance e incertidumbre de medición más pequeña que hasta el año 2010 era posible lograr realizando calibraciones más o menos rutinarias empleando los patrones y sistemas de medición disponibles.

En el área de capacitancia los patrones de mayor jerarquía con los que se contaba eran un Puente RLC y una Década de Capacitancia con un intervalo de generación nominal de 1 pF hasta 1.1 µF. La Tabla 1 muestra las CMCs publicadas por el BIPM desde el 23 de marzo del 2010.

**Tabla 1.** CMCs en Capacitancia publicadas por el BIPM (Frecuencia = 1 kHz)

Valor nominal del Capacitor (pF)	Incertidumbre de Medición (µF/F)
10	500
100	200
1000	75

Las especificaciones de estabilidad del puente RLC llegan a ser de hasta 500 µF/F para este intervalo de medición, de acuerdo al fabricante, y dado que en esta época la calibración se realizaba empleando el método de medición directa, esta incertidumbre tuvo un aporte significativo en las CMCs presentadas por el LMVE ante el BIPM.

Además, para el caso de valores bajos de capacitancia se mantuvo una alta incertidumbre, dado que estas mediciones se soportaron en las especificaciones de la década de capacitancia, la cual cuenta con un valor de offset grande.

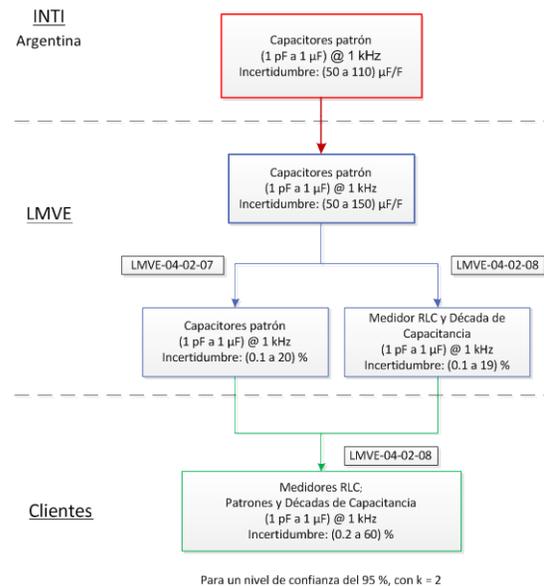
El LMVE ha detectado que para mejorar el proceso productivo del ICE en cuanto a predicción de fallas en sistemas telefónicos, entre otros procesos importantes, se necesita un alcance de medición más amplio con menor incertidumbre con un soporte técnico más sólido en la medición de la capacitancia. De aquí la necesidad de que el

LMVE mejore su infraestructura y métodos de calibración en capacitancia. Para lograr esto, se incorporaría al LMVE nuevo equipamiento y se realizaría una capacitación de alto nivel, para realizar las adecuaciones técnicas necesarias.

## 3. MEJORES EQUIPOS

En el año 2008, el LMVE adquirió dos conjuntos de capacitores patrón. Uno de ellos consta de cuatro capacitores con dieléctrico de aire y valores nominales de 1 pF a 1000 pF, y el segundo con cuatro capacitores con dieléctrico de mica y valores nominales de 0.01 µF a 10 µF. Estos equipos tienen como uso primario la realización de calibración y verificaciones de funcionamiento de puentes LCR de cuatro terminales, teniendo conectividad directa a medidores que comúnmente se emplean en el ICE. Con estos capacitores se logró ampliar el alcance de medición y mejorar la incertidumbre de medición gracias a que tienen mejor estabilidad a largo plazo que la década de capacitancia utilizada.

En 2009, para sustentar sus CMCs, el LMVE estableció su trazabilidad en mediciones de capacitancia como se ilustra en el diagrama de trazabilidad mostrado en la figura 1.



**Fig. 1** Diagrama de trazabilidad para la magnitud de Capacitancia, por el método de calibración por medición directa.

A finales del año 2010, el LMVE adquirió tres patrones de capacitancia con dieléctrico de sílica fundida, con valores de 1 pF, 10 pF y 100 pF. Con estos capacitores se tiene una mejora en incertidumbre, teniendo una contribución por especificaciones de estabilidad a largo plazo menor a 1.5  $\mu\text{F}/\text{F}$  por año para este intervalo de valores.

Los efectos ambientales, principalmente de humedad y temperatura, tienen un mínimo impacto en el valor de estos patrones pues se encuentran en un contenedor sellado para evitar el ingreso de la humedad y cuentan con su propio horno controlado en temperatura, el cual evita cambios mayores a 0.01 °C ante cambios de 1 °C en la temperatura ambiente en el laboratorio. Adicionalmente a estos capacitores, se adquirió un puente de capacitancia multifrecuencia de alta exactitud, con el cual es posible realizar mediciones de capacitancia desde 0.01 pF hasta 1  $\mu\text{F}$  a frecuencias desde 50 Hz hasta 20 kHz. El puente dispone de un indicador digital de 8 dígitos, con funciones que permiten obtener una resolución relativa de hasta 1 nF/F. La exactitud del puente, de acuerdo a las especificaciones del fabricante, depende del valor medido y de la frecuencia de medición, donde la mínima incertidumbre es de 5  $\mu\text{F}/\text{F}$  para mediciones realizadas a 1 kHz en el intervalo de capacitancia de 10 pF a 100 pF.

Para aprovechar al máximo las capacidades del equipamiento adquirido se requiere ampliar la competencia técnica del personal del LMVE, principalmente a través de capacitación y aplicación de métodos de calibración adecuados, con lo cual será posible ofrecer servicios de calibración con la mínima incertidumbre posible.

#### 4. CAPACITACIÓN Y EXPERIENCIA

En 2011 se solicitó capacitación técnica al Centro Nacional de Metrología de México, principalmente en:

- manejo de puentes RLC y medidores de capacitancia de alta exactitud,
- manejo y configuración de patrones con dieléctrico de sílica fundida, aire, gas y mica, y
- métodos de calibración y estimación de incertidumbre para los métodos de sustitución y medición directa para patrones y décadas de capacitancia y puentes RLC.

El conocimiento y experiencia adquiridos contribuyeron principalmente a la mejora de los procedimientos de calibración, donde ahora se consideran aspectos importantes como:

- definición clara entre los métodos de calibración por comparación directa o sustitución, los equipos que se pueden calibrar con cada método y los cálculos de incertidumbre correspondientes al método empleado,
- definición de la configuración de terminales del equipo bajo calibración,
- determinación del valor del mesurando y la estimación de incertidumbre de medición,
- identificación de los efectos que tiene la temperatura tanto en los patrones de referencia como en los patrones bajo calibración.

En cuanto a la estimación de incertidumbre se tomaron en cuenta las contribuciones involucradas de acuerdo a cada método de calibración empleado.

Para el caso específico de los patrones de aire y mica, las mediciones de temperatura son un factor muy importante, pues el coeficiente de temperatura de estos patrones puede llegar a ser de hasta 40  $\mu\text{F}/\text{F}$  por °C, y para los instrumentos bajo calibración puede ser incluso mayor. Debido a esto, es muy importante realizar correcciones por temperatura y calcular correctamente su contribución de incertidumbre.

En cuanto a la estabilidad de los patrones utilizados, se empleó el historial y gráficos de control disponibles para realizar sistemáticamente la estimación de la contribución de incertidumbre por este efecto. La tabla 2 muestra una relación completa de las contribuciones consideradas en los nuevos procedimientos de calibración del LMVE.

Se definió que el puente de capacitancia de alta exactitud sea usado para realizar las calibraciones por sustitución y sirva de apoyo para realizar verificaciones intermedias de los patrones.

Tanto los patrones como el puente de capacitancia de alta exactitud del LMVE mantendrán su trazabilidad mediante calibraciones internacionales cada dos años. Para ello se elegirá un IMN firmante del ARM del CIPM, cuyas capacidades de medición y calibración estén aceptadas y publicadas en la base de datos del BIPM y pueda realizar la

calibración con incertidumbre tal que no degrade la incertidumbre actual del LMVE.

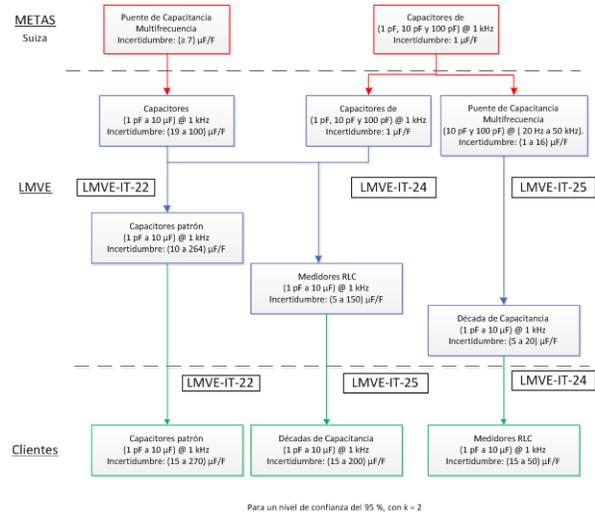
**Tabla 2. Contribuciones de Incertidumbre en los Métodos de Calibración Empleados, para capacitores con dieléctrico de aire y valores nominales de 1 pF a 100 pF.**

Principales Contribuciones de Incertidumbre en los Métodos de Calibración Empleados	Valor típico (máximo)
· Dispersión de lecturas.	· 1 $\mu\text{F}/\text{F}$
· Resolución de lecturas	· 0.05 $\mu\text{F}/\text{F}$
· Incertidumbre del valor de los coeficientes de temperatura involucrados.	· 40 $\mu\text{F}/\text{F} / ^\circ\text{C}$
· Incertidumbre del valor de temperatura del LMVE.	· 0.3 $^\circ\text{C}$
· Incertidumbre por calibración del capacitor patrón.	· 100 $\mu\text{F}/\text{F}$
· Incertidumbre por estabilidad del capacitor patrón.	· 220 $\mu\text{F}/\text{F}$

Con base en lo anterior, el LMVE designa como patrón nacional los capacitores con dieléctrico de sílica fundida, a partir de los cuales se logra un nuevo esquema de trazabilidad, diseminando la unidad de capacitancia en Costa Rica hasta los equipos del cliente. El nuevo esquema de trazabilidad se muestra en la figura 2.

A raíz de estas mejoras, el LMVE se propone reducir en al menos en un 50 % la incertidumbre de las CMCs actualmente publicadas, ampliando además su alcance de medición.

Antes de proponer nuevas CMCs, el LMVE espera los resultados finales de una comparación bilateral con el National Institute of Standards and Technology (NIST) de los Estados Unidos de Norteamérica para valores de 1 pF, 10 pF y 100 pF.



**Fig. 2. Diagrama de trazabilidad propuesto, para la magnitud de capacitancia.**

### 5. COMPARACIÓN BILATERAL ICE-NIST

En el marco del ARM del CIPM, la realización de comparaciones permite a los participantes conocer el grado de equivalencia entre laboratorios, sirviendo de soporte para sustentar las CMCs de cada IMN.

En busca de dar soporte a las CMCs del LMVE se propuso al NIST la realización de una comparación bilateral en el año 2011. Los objetos de comparación utilizados corresponden a los patrones de capacitancia con dieléctrico de sílica fundida, con valores de 1 pF, 10 pF y 100 pF.

Esta comparación bilateral podrá ser concluida hasta que finalice el proceso de publicación en el BIPM de resultados de las comparaciones de capacitancia SIM.EM-K4, SIM.EM-S4 y SIM.EM-S3 para capacitores de 10 pF, 100 pF y 1000 pF, respectivamente, en las cuales participó el LMVE.

Con los resultados de esta comparación bilateral, se pretende realizar la confirmación de la competencia técnica del personal del LMVE, además de ser el requisito formalmente establecido para la solicitud de revisión de las CMCs para la magnitud de capacitancia.

A partir de los resultados de esta comparación se espera que la propuesta de incertidumbre de las nuevas incertidumbres de las actuales CMCs del LMVE sean similares a las mostradas en la Tabla 3.

**Tabla 3.** Incertidumbre de medición esperada a partir de los resultados de la comparación bilateral ICE-NIST. (Frecuencia = 1 kHz)

Valor nominal del Capacitor (pF)	Incertidumbre de Medición ( $\mu\text{F}/\text{F}$ )
1	264
10	80
100	90

De los resultados obtenidos se observa que la mayor contribución a la incertidumbre, es presentada por la estabilidad de los patrones, ya que son equipos nuevos que no se han recalibrado con tanta frecuencia, como para determinar una mejor estabilidad metrológica a lo largo del tiempo.

## 6. CONCLUSIONES

El LMVE ha realizado importantes avances en el proceso de calibración en capacitancia, movido por algunas áreas tradicionales de la industria que han evolucionado hacia una mayor complejidad, requiriendo intervalos de medida más amplios con menores incertidumbres. Con la actualización de las CMCs a partir de esta propuesta se obtendrá la formalización de estas mejoras y la capacidad de atender las necesidades del mercado.

El equipamiento actual permite al LMVE disponer de dispositivos equivalentes a los de otros IMN de mayor trayectoria en la calibración de capacitores patrón, teniendo por mejorar la incertidumbre de medición a niveles del orden de 5  $\mu\text{F}/\text{F}$  en los valores de 1 pF, 10 pF y 100 pF, como mínimo.

Las mejoras que se perciben en el futuro, en la capacidad de calibración del LMVE, permitirán a la empresa operadora de telecomunicaciones de Costa Rica, un ahorro sustancial en la reducción de fallas en las líneas telefónicas, que se verá traducido en una mejor economía y servicio al cliente para el ICE.

## REFERENCIAS

- [1] International Committee of Weights and Measures, "Mutual recognition of national measurement standards and of calibration and measurement certificates issued by national metrology institutes", 1999.
- [2] Ley # 8279 Sistema Nacional para la Calidad. Presidencia de la República. San José, Costa Rica. 2002.
- [3] Convertir el acceso a la banda ancha en un "derecho civil básico" en todo el mundo. Unión Internacional de Telecomunicaciones ITAMMUN, 2011.

# DEVELOPMENT OF A NEW THIN FILM SOI-MEMS AC-DC THERMAL CONVERTER WITH A RESISTIVE SILICON DETECTING ELEMENT

Horacio V. Estrada  
Centro Nacional de Metrología (CENAM) - México  
hestrada@cenam.mx

**Abstract:** An all-resistive structure is being proposed and developed at CENAM as an AC-DC thermo-converter. The converter's input resistor (heater) is defined from a Cu-Ni thin film alloy on top of the detecting, high thermal sensitivity silicon resistor, micromachined from a thin (active) layer of an SOI-silicon wafer, and electrically insulated by a thin-oxide layer. Preliminary prototypes have been fabricated and characterized successfully. The resistance-to-power sensitivity of the converters can be as high as  $150 \Omega/\text{mW}$ . This converter is targeted measure the RMS-value of AC-signals with low uncertainty and be used as a possible reference device for such a purpose.

Index Terms — AC-DC thermo-converter, high thermal sensitivity, MEMS device, RMS-value measurement

## 1. INTRODUCTION

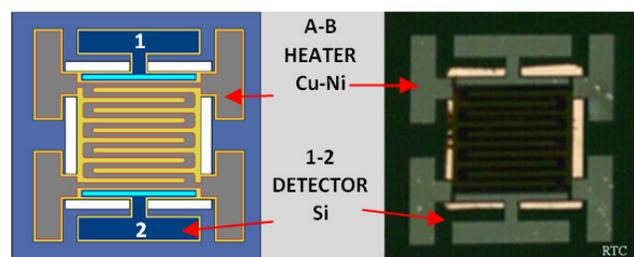
RMS-to-DC conversion is best realized through thermoelectric principles where the heating of an input resistance, proportional to the applied power (Joule effect), is measured with a temperature detecting element that is placed around or on the sides of the heating element [1]. The conversion AC-DC conversion standard used at CENAM and other National Metrology Institutes (NMIs), is the planar multi-junction thermo-converter (PMJTC) [2-4], developed at PTB and NIST, and based on one hundred thermocouples positioned around the heating element and connected in series so as to maximize the converter's sensitivity.

Other converters developed to measure the RMS-content of AC signals reported in the literature [5,6], consider two thin-film resistive elements, made of various metallic alloys, chosen to achieve high thermal sensitivity, placed on next to heating element and configured in a bridge configuration to translate the resistance changes to a voltage signal.

The converter under development, referred to as resistive thermo-converter (RTC), is a structure with two resistive elements: a silicon temperature detecting element that acts as a platform for a Cu:Ni thin-film heating resistor defined on top its top, and separated by an oxide layer of a few thousand angstroms. The silicon's detecting element is chosen to obtain a TCR of about  $1\text{-}2 \text{ \%}/^\circ\text{C}$ , resulting in a converter's thermal sensitivity of about  $120 \Omega/\text{mW}$ . The heater's TCR was determined to be  $\sim 2 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$

## 2. THE RESISTIVE-TYPE MEMS THERMO-CONVERTER

The proposed thermo-converter is micromachined on the active layer of a silicon-on-insulator (SOI) wafer using MEMS fabrication principles. The areas of the handle wafer underneath the converter are removed by well-known plasma or chemical etching processes. The active layer, of about  $10\text{-}20 \mu\text{m}$  in thickness and of medium electrical resistivity, enables us to have a detector of relative high temperature coefficient (TCR) of about  $20,000 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ , enabling the detection of small temperature changes and be able to use this converter for the measurement of a few mV-level signals. The converter's configuration is shown in Fig. 1. The heater is a sputtered Cu:Ni thin film meandering element of about  $6,000 \text{ \AA}$  in thickness and around  $120 \Omega$  resistance value. It is defined on top of the detecting P-type silicon resistor of whose resistance is about  $7,000 \Omega$ .



**Figure 1.** Structure of the RTC as designed, and after its fabrication; the Cu:Ni heater (A-B) lays on top of the silicon detecting element (1-2), separated from each other by a  $\sim 1,000 \text{ \AA}$  oxide layer. The silicon platform is liberated in the central section.

The RTC was designed to allow the effective transfer of heat from the heater to the detector since these two resistors are separated by a very thin oxide layer of approximately 1,000 Å. The detecting element acts as a spatial thermal-integrator through which other thermoelectric effects (e.g., Thomson effect) can be effectively discriminated. Through the proposed RTC's configuration possible thermal gradients set along the heater may have an insignificant effect on the conversion process. The heat produced by signals (flowing currents) is accounted (integrated) regardless of where the heat (along the heating element), is generated.

It is important to mention that this converter differs from other resistive-type converters [5,6] in the way the heat produced by the input resistor (transferred through the oxide layer) is detected and integrated over all points of the heater's length, and that due to the relatively high silicon's thermal conductivity, possible thermal gradients are minimized.

### 3. AC-DC CONVERSION CHARACTERIZATION OF THE RTC

Prototypes have been fabricated and characterized successfully. The RTC's AC-DC voltage difference characteristics were comparatively determined against one of the PMJTCs standard converters used by CENAM. Both converters were connected in parallel to a HP5700A signal calibrator, from which 1V-signals (DC and AC for frequencies ranging from 20 Hz to 1 MHz) were obtained. For the characterization process, calibration protocols established for the purpose were implemented, including heating periods of 90 seconds, over 7 switching cycles the AC and DC signals.

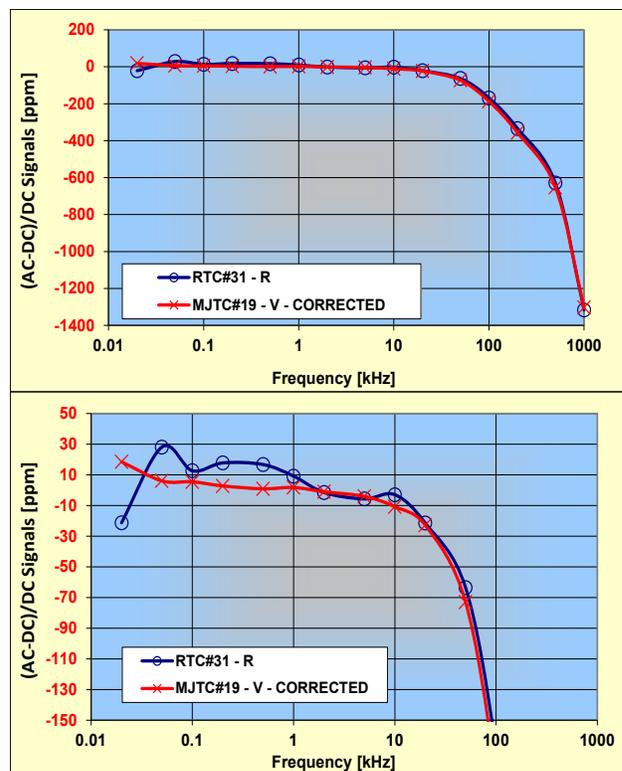
Results for the conversion characterization are summarized in Fig. 2 where the performance of the RTC is compared with the PMJTC's response for the signals programmed from the HP-5700A calibrator. The conversion-difference error, determined through annual calibrations performed for the converter (PMJTC#19) used in this comparison, illustrated in Fig. 3, was taken into consideration to better evaluate the performance of the RTC.

The conversion AC-DC difference for the RTC has been established in a similar manner as it is defined for the PMJTC, expressed in Eqn. 1:

$$\delta = (Q_{ac} - Q_{dc})/Q_{dc} \Rightarrow \tag{1}$$

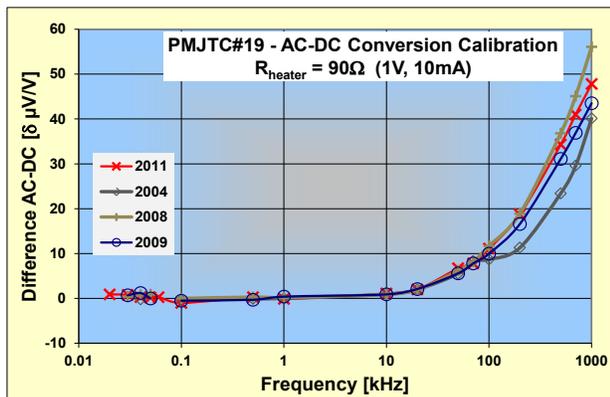
$$\Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \delta = (E_{ac} - E_{dc})/nE_{dc} \Big|_{V_{ac}=V_{dc}} \quad \text{PMJTC} \\ \text{or} \\ \delta = (\Delta R_{ac} - \Delta R_{dc})/n\Delta R_{dc} \Big|_{V_{ac}=V_{dc}} \quad \text{RTC} \end{array} \right.$$

where n is the power constant that relates these differences to the Joule effect, whose value was experimentally determined to be near 2.



**Figure 2.** AC-DC conversion difference recorded for the HP- 5700A calibrator versus frequency. The PMJTC's thermopile voltage difference (red) and the RTC's change in resistance of the detecting silicon resistor (blue).

The comparison of the RTC#31 against the PMJTC#19 (illustrated in Fig. 2) indicate that the RTC may provide a good alternative for the measurement of the RMS value of AC-signals with relatively low uncertainties. The RTC exhibits transfer characteristics a few parts per million away from those representing the PMJTC devices.



**Figure 3.** Calibration curves for the PMJTC#19 determining its intrinsic AC-DC conversion errors as a function of frequency. The 2011 curve (red) was used to compare the RTC in Fig. 2.

#### 4. CONCLUSIONS AND FUTURE WORK

We are encouraged by the results that have been, thus far, obtained; the results presented in Fig. 2 enable us to conclude that the RTC performs relatively well and may be used as a conversion standard. Future work will focus on a design modification so as to minimize the heat losses, from the heated platform area to the supporting frame. Similarly, the heater's geometry and dimensions will be modified to have a bifilar configuration and different resistance values. The packaging will be improved so as to reduce parasitic effects and heat losses associated with the wires' dimension used to connect the converter to the metal housing. In addition, a different insulating material between the heater and detector will be considered to improve the thermal conductivity between them.

#### ACKNOWLEDGEMENT

This work has been partially supported by FORDECYT- CONACYT, Grant 115976.

#### REFERENCES

- [1] M. Klonz, H. Laiz, and E. Kessler, Development of Thin-Film Multijunction Thermal Converters at PTB/IPHT, *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, 50, 6, pp.1490-1498, December 2001.
- [2] M. Klonz and T. Weimann, Accurate Thin Film Multijunction Thermal Converter, *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, 38, 2, pp.335-337, April 1989.
- [3] L. Scarioni, M. Klonz, and T. Funck, Quartz Planar Multi-junction Thermal Converter as a New AC-DC Current Transfer Standard Up to 1 MHz, 2008 Conference on Precision Electro-magnetic Measurements Digest, Broomfield, CO pp. 648-49., 8-13 June 2008.
- [4] Joseph R. Kinard, Senior Member, IEEE, D. B. Novotny, T. E. Lipe and D. Huang, Development of Thin-Film Multijunction Thermal Converters at NIST, *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, 46, 2, pp.347-351, April 1997.
- [5] F. L. Katzmann, M. Klonz, T. Spiegel and E. Kessler, Thin-Film AC-DC Converter with Thermoresistive Sensing, *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, 46, 2, pp.382-386, April 1997.
- [6] L. Di Lillo, R. García, L. Fraigi, and H. Laiz, A Thin-Film AC-DC Thermal Converter with VO2 Resistive Sensing, 2008 Conference on Precision Electro-magnetic Measurements Digest, Broomfield, CO 2008.

## NUEVAS INSTALACIONES DEL LABORATORIO DE RESISTENCIA ELÉCTRICA DEL CENAM

Ben-Hur Morales, Felipe L. Hernández, Benjamín Rodríguez  
Centro Nacional de Metrología, CENAM  
km 4.5 carretera a Los Cués, Municipio El Marqués, Querétaro. C. P. 76246  
442 211-0500 al 04, bmorales@cenam.mx, fhernand@cenam.mx, brodrigu@cenam.mx

**Resumen:** El Laboratorio de Resistencia Eléctrica del CENAM necesitaba instalaciones con mejores condiciones técnicas y ambientales debido a la medición de resistencia eléctrica de alta exactitud. El Edificio de Laboratorios Especiales (ELE) se construyó para satisfacer la necesidad de los laboratorios para llevar a cabo metrología de alta exactitud. Durante el verano de 2011, el laboratorio de Resistencia Eléctrica fue trasladado de sus instalaciones del edificio E a las nuevas instalaciones del edificio ELE.

### 1. INTRODUCCIÓN

Para la medición de resistencia eléctrica en alta exactitud, es necesario tomar en cuenta algunos factores que influyen en el valor de resistencia. Uno de los factores que más afectan la medición de resistencia eléctrica es la temperatura. Otro factor es la humedad del aire. Debido a esto, es necesario contar con un control de temperatura y de humedad que proporcione un ambiente estable para los patrones y equipos dentro del laboratorio. Otro aspecto que se debe cuidar es la interferencia electromagnética del ambiente. Una capa de blindaje electromagnético es necesaria para ayudar a reducir la interferencia ocasionada por señales no deseadas dentro del laboratorio. La calidad de la energía eléctrica suministrada a los equipos de laboratorio debe tener mínimo ruido eléctrico y armónico, por lo que es necesario contar con un sistema de suministro eléctrico que contribuya a reducir estas componentes.

El antiguo laboratorio de Resistencia Eléctrica del edificio E tenía un control de temperatura de  $(23.0 \pm 0.5)$  °C. Para resistores que se calibran en aire y con coeficientes de temperatura altos, esto se reflejaba en una mayor dispersión de los datos y mayor incertidumbre. No había control de humedad en el aire, con variación de humedad relativa desde 10 % hasta más de 70 %. La medición de alta resistencia (mayor a 10 M $\Omega$ ) no puede realizarse a elevada humedad relativa. El blindaje electromagnético del laboratorio no era suficiente para realizar mediciones de muy baja señal.

El laboratorio nuevo de Resistencia Eléctrica comenzó a construirse en el ELE a finales del año 2010. Se prestó atención a varios aspectos de la construcción del laboratorio, como el blindaje

electromagnético, sistema eléctrico y sistemas de aire acondicionado. Una vez terminada la construcción, se necesitó tiempo para ajustar las condiciones ambientales del laboratorio a las requeridas. Durante el verano de 2011 comenzó la operación del traslado del equipo de medición del laboratorio antiguo a las nuevas instalaciones del edificio ELE.

Previo a la puesta en función de estas instalaciones, se realizó la determinación de los valores de referencia de 1  $\Omega$  en aceite y 10 k $\Omega$  en aire en el laboratorio de origen. Una vez instalados en su nueva ubicación, se realizó la puesta a punto de los sistemas de medición y se repitió la operación de medición de los resistores patrón de 1  $\Omega$  y de 10 k $\Omega$ . Los valores obtenidos en el laboratorio del edificio ELE tenían una diferencia de aproximadamente 5 partes en  $10^8$  para los resistores de 1  $\Omega$  en aceite y aproximadamente 2 partes en  $10^8$  para los resistores de 10 k $\Omega$  en aire. La incertidumbre expandida tanto para resistores de 1  $\Omega$  tipo Thomas como resistores de 10 k $\Omega$  de Evanohm es de 0.3  $\mu\Omega/\Omega$ , por lo que estas diferencias no representan un cambio significativo en los valores de los resistores patrón y de esta manera poder continuar con los servicios de calibración. En el ELE, se observó una menor dispersión de las mediciones de los resistores de 10 k $\Omega$  en aire, lo que indica que las condiciones en el ELE favorecen la calibración de resistores que se hacen a temperatura ambiente.

### 2. LABORATORIO DEL OHM

Todos los laboratorios del edificio ELE están contruidos por debajo del nivel del suelo con la intención de protegerlos de la radiación electromagnética del Sol así como atenuar la influencia de las señales de sistemas de

comunicación (señales de televisión, radio, telefonía).

El laboratorio del OHM está constituido por tres secciones:

- Sección de “Servicios de Calibración” donde se localiza el área en la que se realizan mediciones de baja resistencia en valores que van de 1 mΩ a 1 kΩ, también incluye un área para la medición de alta resistencia, donde se miden valores desde 10 MΩ a 1 TΩ, utilizando para ello una jaula de Faraday.
- Sección del Efecto Hall Cuántico (EHC) donde nace la trazabilidad de los valores de la escala de referencia del laboratorio.
- Sección de Comparadores de Corriente Criogénicos (CCC) donde se efectúa la medición de valores de resistencia desde 10 kΩ a 10 MΩ.

La ubicación y el diseño de las secciones del laboratorio están dispuestas de tal manera que se busca optimizar la atención de las actividades que se realizan cotidianamente. La sección de servicios de calibración tiene una ubicación donde el tránsito de personal es mayor, respecto de las otras dos secciones, dado que es donde se concentra la mayor carga de trabajo. El espacio del EHC está ubicado en el sitio de tránsito medio, por lo que resulta apropiado, adicionalmente a la ejecución del EHC para desarrollar o reparar la instrumentación metrológica del laboratorio. El espacio de menor tráfico corresponde a donde se encuentra el CCC, cuyo control de temperatura es el más exigente. Dada esta condición, es necesario que las puertas de ingreso sean abiertas la menor cantidad de veces posible.

### 2.1 Control de temperatura

El laboratorio cuenta con un control de temperatura dedicado a cada sección de acuerdo a los requerimientos de medición determinados por valor de resistencia a medir y las características metrológicas de los elementos resistivos:

- Sección de Servicios de calibración (23.0 ± 0.5) °C
- Efecto Hall Cuántico (23 ± 1) °C
- Comparadores de Corriente Criogénicos (23.0 ± 0.1) °C

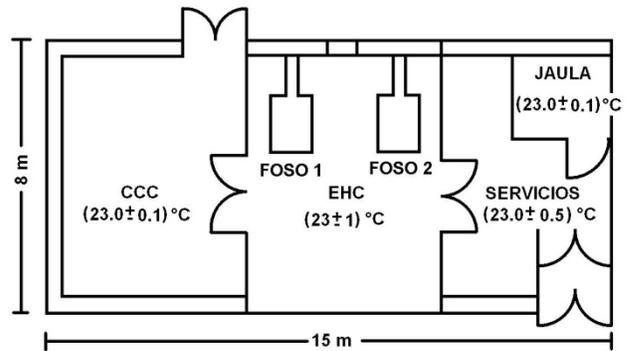


Fig 1. Laboratorio del OHM ubicado en el ELE del CENAM.

En el área de Servicios de Calibración y EHC, el ingreso del aire acondicionado hacia el interior se hace a través de un flujo laminar que permite reducir los gradientes de temperatura en cada una de las secciones. El aire ingresa por la parte superior del laboratorio, formando un colchón de aire que posteriormente pasa a través de una estructura metálica perforada que lo distribuye en forma homogénea haciéndolo fluir hasta el suelo. De esta manera se logra que la temperatura a nivel de zona de trabajo sea la requerida. En los muros, cerca del nivel del piso hay conductos para el retorno del aire hacia las unidades de tratamiento [1].

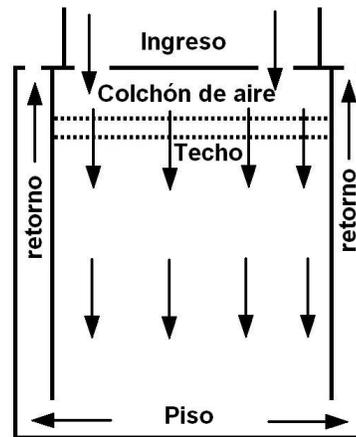
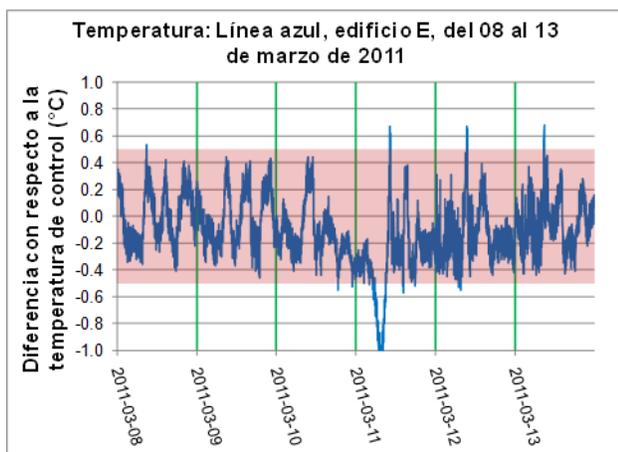


Fig 2. Flujo laminar de aire del laboratorio.

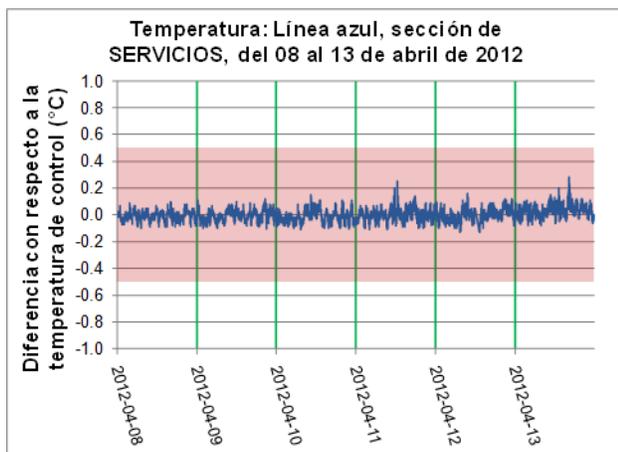
A la entrada del laboratorio se encuentra instalada una esclusa, para mantener el ambiente dentro del laboratorio estable.

En todas la secciones hay un control de humedad de (45 ± 15) %.

El control de temperatura en el laboratorio del edificio E era de  $(23.0 \pm 0.5) ^\circ\text{C}$ . El control de temperatura actual en la sección de Servicios del ELE es de aproximadamente  $(22.8 \pm 0.2) ^\circ\text{C}$ , mejor que el control solicitado de  $(22.8 \pm 0.5) ^\circ\text{C}$ .



**Fig 3.** Temperatura del laboratorio de Resistencia Eléctrica del edificio E en marzo 2011.



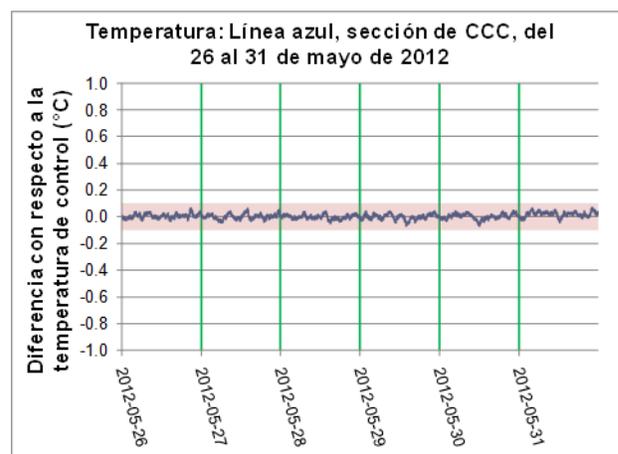
**Fig 4.** Temperatura sección de Servicios en el ELE en abril 2012.

El control de la temperatura de la sección de CCC se solicitó de  $(22.8 \pm 0.1) ^\circ\text{C}$ . Actualmente la temperatura en la zona de trabajo se encuentra dentro del intervalo de temperatura solicitado (ver Fig. 5).

Todas las mediciones de temperatura se realizaron con un termómetro de resistencia de platino al nivel de la zona de trabajo, la cual es la de interés debido

a que allí se localizan los sistemas de medición y los equipos a calibrar.

Para evitar alterar la temperatura de la sección de CCC, se cuenta con sistemas de medición automáticos que no requieren presencia humana durante su funcionamiento. Al programar las mediciones de forma automática, el personal del laboratorio se retira de la sección de CCC y llevar a cabo las mediciones bajo condiciones controladas de temperatura.



**Fig 5.** Temperatura sección de CCC en el ELE en mayo de 2012

## 2.2 Blindaje electromagnético

La estructura del laboratorio es totalmente metálica, incluyendo paredes, puertas, piso y techo, conformando con esto, una jaula de Faraday que cubre las tres secciones del laboratorio. Las paredes están constituidas por un ensamble de paneles metálicos conectados eléctricamente al techo, al piso y entre sí. Bajo la superficie del piso está instalada malla metálica de cobre con apertura de hueco menor a 1 cm y está conectado eléctricamente a las paredes y al techo del laboratorio para brindar continuidad eléctrica y proporcionarle al laboratorio un blindaje electromagnético.

En la sección de servicios de calibración está instalada una jaula de Faraday con blindaje electromagnético para bajas frecuencias la cual dispone de un control de temperatura de  $(23.0 \pm 0.1) ^\circ\text{C}$  y se utilizará para la medición de alta resistencia. El sistema de medición de alta resistencia que se instalará al interior de la jaula actualmente está siendo automatizado con la

finalidad de realizar mediciones sin presencia humana durante el proceso [2].

## 2.4 Sistema eléctrico

El laboratorio cuenta con tres tipos de energía eléctrica distribuidas en cada sección:

- Energía ininterrumpida, suministrada por una fuente de alto desempeño (120 V  $\pm$  0.12 V de corriente eléctrica alterna) que alimenta los sistemas de medición de alta exactitud (comparadores de corrientes, multímetros de 8 ½ dígitos de alta exactitud, electrómetros y calibradores).
- Energía ininterrumpida, suministrada por un UPS (uninterrupted power supply), tratada por transformadores de aislamiento y filtros para reducir ruido en la línea eléctrica, utilizada para energizar computadoras, baños de aceite de temperatura controlada y fuentes.
- Energía suministrada por CFE, sin tratamiento, utilizada para los equipos de propósito general que no requieren de un buen suministro eléctrico para su operación.

El ELE dispone de un sistema de tierra en el que están conectados todos los laboratorios de manera independiente. Está dedicado a la protección del personal en caso de cortocircuitos al interior de los laboratorios y a la conducción de corrientes ruidosas ocasionadas por el uso de instrumentación y herramientas de taller cuyo funcionamiento depende de resistencias calefactoras o motores energizados con corriente alterna. Y de un segundo sistema, útil en la eventualidad de descargas atmosféricas.

El laboratorio del OHM utiliza uno de estos sistemas de tierra, específicamente el que se encarga de conducir las señales no deseadas generadas por herramientas eléctricas y equipos motorizados. También cuenta con un sistema de tierra propio, construido independiente de los sistemas de tierra del edificio, en donde se conectan los equipos de medición de alta exactitud y la instrumentación metrológica vulnerable a los efectos causados por la presencia de ruido eléctrico.

## 2.5 Otros requerimientos

La operación de los sistemas de medición basados en el Comparador de Corrientes Criogénico y el Efecto Hall Cuántico requieren del uso de gases criogénicos que por su naturaleza son de alto riesgo debido a que son materiales que desplazan de manera rápida al oxígeno del aire en caso de un derrame, pudiendo provocar asfixia. Una medida de seguridad con la que cuentan dos áreas del laboratorio contra contingencias de este tipo es la disposición de sensores de saturación de oxígeno en el aire. En el evento de una fuga importante de líquidos criogénicos, se activan cuando el nivel de oxígeno cae por debajo de 18 % (el aire normalmente contiene más de 20 % oxígeno) habilitando un sistema de extracción rápida que expulsa los gases asfixiantes al exterior del edificio ingresando aire fresco al interior.

En todas las secciones del laboratorio hay iluminación fluorescente cuyos balastos han sido colocados fuera del laboratorio para minimizar el ruido eléctrico que pudieran introducir. En la sección de CCC adicionalmente se cuenta con iluminación LED, que disminuye la interferencia ocasionada por el ruido electromagnético generado por el uso de lámparas fluorescentes y también permite ahorro de energía.

En el piso de la sección del EHC están construidos dos fosos. Uno de estos se utiliza para contener la instrumentación del EHC. Y el segundo se utilizará en el futuro para reproducir el EHC en muestras de Grafeno.

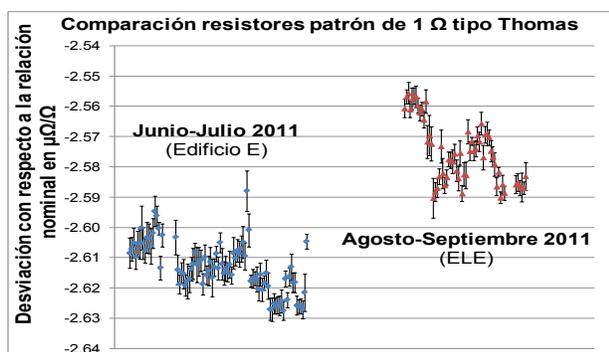
La instrumentación que compone al experimento del EHC precisa de un par de bombas mecánicas de vacío que se encuentran instaladas al exterior del laboratorio con la intención de minimizar problemas debidos al ruido eléctrico y evitar el ruido acústico.

El laboratorio del OHM, en su sección de Servicios de Calibración, cuenta con dos baños de alta estabilidad que controlan la temperatura de aceite mineral en donde se depositan los resistores de referencia. Estos baños representan una carga térmica importante del laboratorio, por lo que se colocaron en la sección del EHC. Para conectar estos resistores a los sistemas de medición que se encuentran en la sección de Servicios, se utilizan cables que atraviesan una de las paredes del laboratorio a través de un ducto que comunica la sección de Servicios con la sección del EHC.

### 3. RESULTADOS

#### 3.1 Comparación resistores tipo Thomas 1 Ω

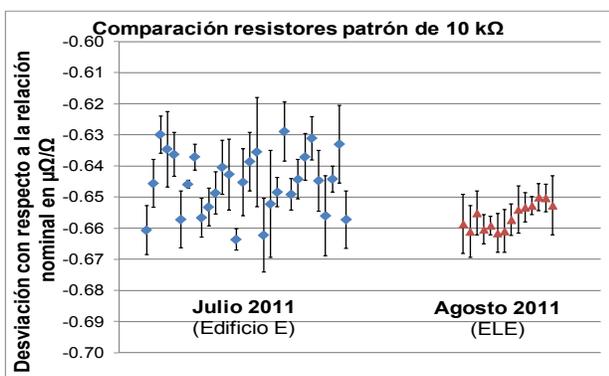
Previo al traslado, los resistores patrón de 1 Ω se alojaron en un baño de aceite auxiliar y se midieron en el laboratorio del edificio E. Posteriormente en el ELE, se alojaron en el baño de aceite principal y se midieron nuevamente. La diferencia entre ambos grupos es de aproximadamente 5 partes en 10<sup>8</sup>. Esta diferencia puede deberse a varios factores: al traslado del resistor, a la configuración del sistema de medición, a las condiciones del ELE o al nivel de aceite sobre el resistor patrón.



**Fig 6.** Comparación entre resistores patrón de 1 Ω medidos en el E y en el ELE en aceite a 25.00 °C.

#### 3.2 Comparación resistores ESI SR104 10 kΩ

Los resistores de 10 kΩ se midieron tanto en el laboratorio del edificio E como en el ELE en aire. La diferencia entre los grupos de mediciones es menor a 2 partes en 10<sup>8</sup>. Lo que puede observarse es la disminución de la dispersión de las mediciones en el ELE.



**Fig 7.** Comparación entre resistores patrón de 10 kΩ medidos en el E y en el ELE en aire a 23 °C.

### 4. CONCLUSIONES

Las instalaciones y condiciones ambientales del ELE han permitido realizar mediciones de alta exactitud y determinar los valores de la escala de resistencia eléctrica. La temperatura es uno de los factores de influencia que más afectan a la resistencia eléctrica. Al poder controlarla, se pueden mantener a los patrones más estables durante más tiempo.

Con los resistores de 10 kΩ expuestos al aire se obtuvo una dispersión menor en las mediciones debido al control de temperatura del laboratorio y a la alimentación eléctrica de menor ruido eléctrico. Esto nos permite mantener los patrones que trabajan en el aire más estables y poder ofrecer servicios de calibración de mejor calidad a nuestros clientes.

Al controlar la humedad del aire en el laboratorio del ELE, las mediciones de alta resistencia no dependerán de la época del año.

Con las condiciones del laboratorio de las nuevas instalaciones del ELE, se espera poder reducir el nivel de incertidumbre que actualmente se ofrece para los servicios de calibración de resistencia eléctrica en el CENAM.

### REFERENCIAS

- [1] Ahmad Soueid, "NIST Advanced Measurement Laboratory (AML) Presentation", [http://www.wtec.org/qsb/metrology/presentations/Soueid\\_Ahmad/AhmadSoueid-NIST\\_AMLPresentation-NNIWkshop.pdf](http://www.wtec.org/qsb/metrology/presentations/Soueid_Ahmad/AhmadSoueid-NIST_AMLPresentation-NNIWkshop.pdf), Mayo 2012.
- [2] A. H. Pacheco, B. Rodríguez, F. L. Hernández, "Mejoras en la Mediciones de Alta Resistencia en el CENAM", Simposio de Metrología 2012.

# DEVELOPMENT OF A MEASUREMENT REFERENCE SYSTEM FOR THE CALIBRATION OF INSTRUMENTS USED IN CONDUCTED EMISSIONS TESTING

Jesús Huerta Chua  
 Centro Nacional de Metrología  
 Carretera a Los Cués km 4.5, 76246 El Marqués, Querétaro, México  
 Tel.: +52-442-2110500, jhuerta@cenam.mx

**Abstract:** This paper describes the implementation of the measurement reference system (MRS) for the calibration of artificial mains networks (AMNs) at CENAM. AMNs are instruments used in test laboratories to measure conducted emissions from electrical and electronic equipment. The development of this MRS is based primarily on the CISPR-16.1, CISPR-16.2, CISPR-16.4 international standards, as well as on ANSI-C63.

## 1. INTRODUCTION

In the area of measurements for electromagnetic compatibility, it is very important to isolate the equipment under test (EUT) from any external interference to avoid adverse effects on the measurements. For example, shielding from electromagnetic fields is accomplished by using Faraday cages, anechoic chambers, etc. In the case of systems for conducted disturbance measurements, it is necessary to use artificial mains networks (AMNs). An AMN is a kind of specialized low-pass filter which maintains the characteristic impedance “seen” by the EUT at a specified value, and isolates it from unwanted RF signals coming through the mains. It also provides a 50 Ω output impedance at the measurement port of the electromagnetic interference receiver. Typically, there are two types of AMNs, the V-network and delta-network; the former type couples the asymmetrical voltages, while the latter one couples the symmetric and the asymmetric voltages separately.

This paper summarizes the work performed for the implementation of a measurement reference system (MRS) to be used on the calibration of V-type AMNs. The CISPR-16.1 [1] and ANSI-C63 [2] define the quantities and measurand values for different types of AMNs. The MRS was characterized and tested on the calibration of two different AMNs. In the development's stage of this system, it was necessary to design and build an adaptor for the AMN's port assigned to EUT which enables the characterization of the AMNs. The AMN's port assigned to the EUT is a 3-contact receptacle (for regular plugs used to connect the power supply line), however, it is necessary to measure from this receptacle with a vector network analyzer (VNA). In addition, a bifilar-to-coaxial interface (B-C adaptor), described in section IV, was built to interconnect the AMN's port and the VNA. A set of special structures

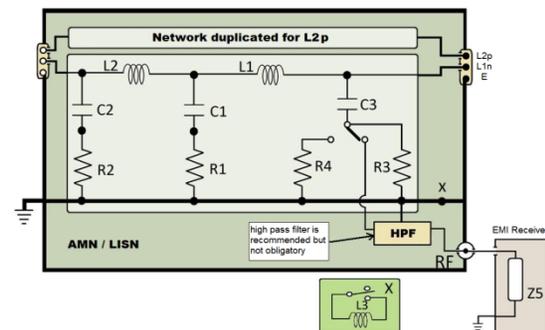
was also built to eliminate measurement's errors from the VNA when the B-C adaptor is used.

## 2. ARTIFICIAL MAINS NETWORK (AMN) [1]

An AMN is an instrument that:

1. Provides a predefined line impedance over its operation frequency range.
2. Blocks unwanted signals coming from the AC power supply to the EUT.
3. Provides an impedance match between the EMI receiver and the AMN's RF port.

The CISPR 16-1 standard defines the electrical circuits for several types of AMNs, providing reference values for each of the circuit elements. The Figure 1 shows the schematic of the electric circuit that models a type V 50 Ω/50 μH+5 Ω AMN. L2 = 250 μH , C2 = 4 μF and R2 = 10 Ω, which form a filter that blocks all unwanted signals and stabilizes the mains' impedance.



**Figure 1** Schematic of a type 50 Ω / 50 μH + 5 Ω AMN, Z5 = 50 Ω (Input Impedance of EMI receiver), from [1].

C3 = 0.25 μF decouples the EMI receiver from the main network within the 9 - 150 kHz frequency range, whose a considerable impedance has to be considered on all EMI measurements. Due to high values of C1 = 8 μF and C2 = 4 μF the network chassis must be securely grounded, or alternatively,

an inductor must be used between chassis and mains connection. The value of this inductor, L3, is 1.6 mH and its position is shown in the Figure 1, marked and matched with the label X. The values of the other elements of Figure 1 are for R1 = 5 Ω, R3 = 1 kΩ, R4 = 50 Ω and L1 = 50 μH.

### 3. STANDARD FOR AMNs' MEASURANDS IN THE 150 kHz TO 30 MHz RANGE [3]

The calibration of AMNs (also known as line impedance stabilization networks, LISN) requires a highly accurate reference system for the following measurements:

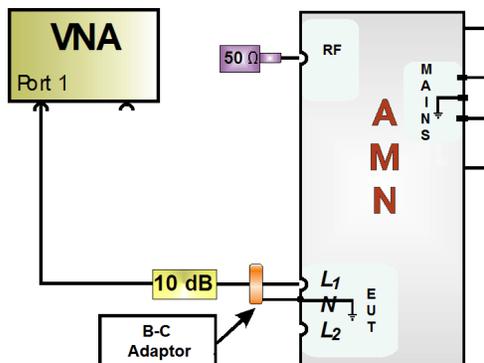
1. **Impedance** (ohms), at the AMN's port used to connect the EUT (EUT-port).
2. **Insulation** (dB), between the AMN's mains cord terminal (mains-port) and the port assigned to the EUT.
3. **Insertion loss** (dB), (also known as the voltage-division factor) measured between the port assigned to EUT and the port assigned to the RF receiver (RF-port).

#### Impedance

The AMN's impedance must be measured in magnitude and phase. The impedance's values and tolerances are given by CISPR 16-1-2 [3], section 4.1, and by ANSI C63.4 [2], whose are presented in Table I.

**Table I** Impedance values for AMNs as indicated by the standards [3].

Impedance magnitude	Magnitude tolerance	Phase tolerance
50Ω	±20 %	±11.5°
150Ω	±20Ω	No more than 20°

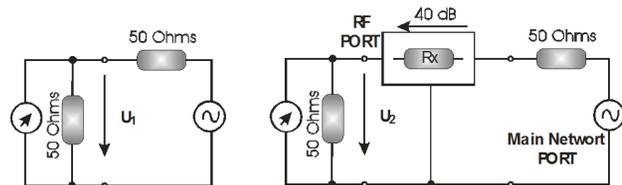


**Figure 2** Setup recommended by the CISPR standard for the characterization of the AMNs' impedance [3].

The measurements must be performed with the AMN's RF-port terminated with a 50 Ω load and the power supply's terminals short circuited to the ground system, as shown in Figure 2. The measurement could be also performed with the power supply's terminal in open-circuit configuration or terminated with 50 Ω loads [3]. According to CISPR 16-1, these values must be fulfilled at all operating temperatures that the AMN reaches under normal use, at constant current conditions, up to the maximum specified current.

#### Isolation

In order to ensure that unwanted signals do not affect the measurements, it is necessary to ensure a minimum level of isolation from the mains network to the AMN power supply terminals, and to the RF-port. The Figure 3 shows the test setup used for the measurement of isolation. where  $U_1$  represents the voltage to be measured separately from the source, and  $U_2$  denotes the voltage measured at the RF port.



**Figure 3** Measurement setup for the isolation of AMNs [3].

To obtain the isolation, it is first necessary to get a signal level  $U_1$  across a load impedance of 50 Ω applied by a generator with a source impedance of 50 Ω. Subsequently, the same generator is connected between AMN's mains terminal and reference ground; the AMN's EUT-port must be terminated with a 50 Ω load and then the output voltage  $U_2$  is measured at the AMN's RF-port (with an impedance of 50 Ω).

The minimum isolation levels required by the CISPR standard for the V-type AMNs at different frequency ranges can be estimated by Eqn.(1) and its reference values are shown in Table II.

$$U_1 - U_2 \geq F_D + A \tag{1}$$

Where:

$U_1$  is the reference voltage at the mains network terminals in dB (μV).

$U_2$  is the output voltage at the AMN's RF-port in dB (μV).

$F_D$  is the minimum isolation requirement, in dB (see Table II).

$A$  is the attenuation from the 10 dB attenuator.

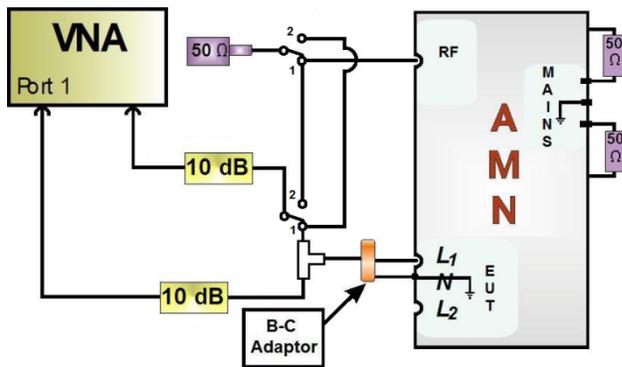
**Table II** Minimum isolation values for V-type AMNs.

V-Type AMN	Frequency range, in MHz	Minimum isolation, in dB
50 Ω / 50 μH + 5 Ω	0.009 – 0.05	0 – 40 *
	0.05 – 30.0	40
50Ω / 50 μH	0.15 – 30.0	40
50 Ω/5 μH + 1 Ω	0.15 – 3.0	0 – 40 *
	3.0 – 108	40

(\*) Minimum isolation rises linearly with the frequency's logarithm [3].

**Insertion Loss**

The insertion loss can be measurement by means of the setup shown in Figure 4 (position 2 of switches) using a vector network analyzer (VNA); also it can be performed through a combination of generator and receiver. All the terminals of the AMN's ports not connected must be terminated with 50 Ω loads.



**Figure 4** Diagram for measuring insertion loss [3].

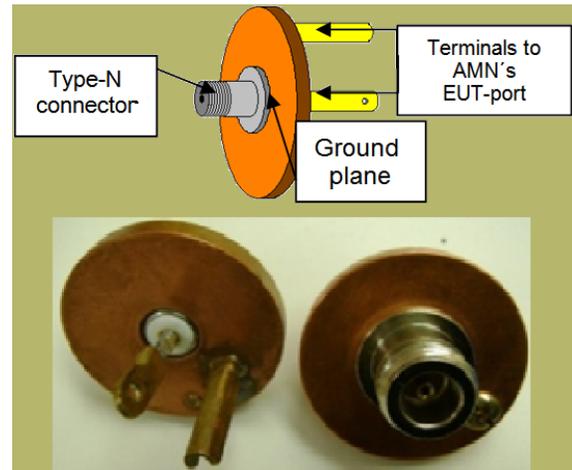
Due to the AMN's EUT-port has a frequency-dependant input impedance; the response of the VNA needs to be normalized before to take the measurements, using the measurement of voltage at the EUT-port (position 1 of switches, see Fig. 4). The 10 dB attenuators, shown in the setup, are intended to give an exact 50 Ω load and source impedances, which can be omitted when is used a VNA for the measurements.

**4. B-C ADAPTOR**

Two adaptors (one for neutral and one for phase of AMN's EUT-port) to convert the two-wire output into a 50 Ω coaxial port, were designed and manufactured at CENAM.

The adapter must be mechanically rigid, with a minimum distance between the connector pins and with low electrical resistance. Copper was used for

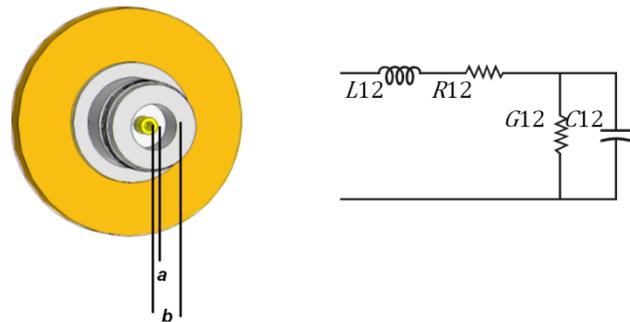
machining the base of each connector because it is a good conductor with low resistivity ( $\approx 17.24 \times 10^{-7} \Omega \cdot m$ ); hence, a circular structure, machined to install a screw-type N connector, of copper with a 5 mm thickness was designed to be used like the ground plate of the adaptor.



**Figure 5** Illustration and photograph of a Bifilar to Coaxial adaptor (B-C adaptor).

The internal pin of the type-N coaxial connector was welded to a small rectangular bar for making the connection with the line or neutral of the mains network supply. Finally, a ground pin is soldered at the correct position of the circular copper plate.

**Electrical model**



**Figure 6** Simplified model for B-C connector based on Transmission Line Theory.

For the physical on electrical modeling of the B-C adaptor was used the transmission line model [4] illustrated in Figure 6, where the terminals to EUT-port (non coaxial part, see Fig. 5) are neglected in the model because they are completely flushed inside the AMN once B-C adaptor is connected. Then, the resulting electrical model is shown in Figure 6.

The mathematical equations that describe the electrical model of Figure 6 are (2)-( 5).

$$R_{12} = \frac{1}{2\pi} \left( \frac{1}{a} + \frac{1}{b} \right) \sqrt{\frac{\omega\mu_c}{2\sigma_c}} \cdot l \quad [\Omega] \quad (2)$$

$$L_{12} = \left[ \frac{1}{\omega} R_{12} + \mu_c \cdot \ln \frac{b}{a} \right] \cdot l \quad [H] \quad (3)$$

$$C_{12} = \frac{2\pi\epsilon_c}{\ln \frac{b}{a}} \cdot l \quad [F] \quad (4)$$

$$G_{12} = \omega \cdot C_{12} \cdot \left( \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \right) \cdot l \quad [S] \quad (5)$$

The variables involved in Eqns. (2)-(5) are as follows:

$R_{12}$  Coaxial transmission line resistance, due to conductor material used for building the B-C adapter.

$L_{12}$  Parasitic coaxial transmission line inductance.

$C_{12}$  Parasitic coaxial transmission line capacitance.

$G_{12}$  Parasitic coaxial transmission line conductance.

$a$  Radius of the inner conductor,

$b$  Inner radius of the outer conductor

$\omega$  Angular frequency =  $2\pi f$

$\mu_c$  Magnetic susceptibility.

$$\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \frac{H}{m}$$

$\sigma_c$  Electric conductivity (copper  $5.8 \times 10^7 \frac{S}{m}$  brass

$$1.6 \times 10^7 \frac{S}{m}$$

$l$  length of the line.

$\epsilon_c$  Permittivity =  $\epsilon_r \epsilon_0$

$$\left( \text{teflon } \epsilon_r = 2.1, \text{ vacuum } \epsilon_0 = \frac{1 \times 10^{-4} F}{36\pi m} \right)$$

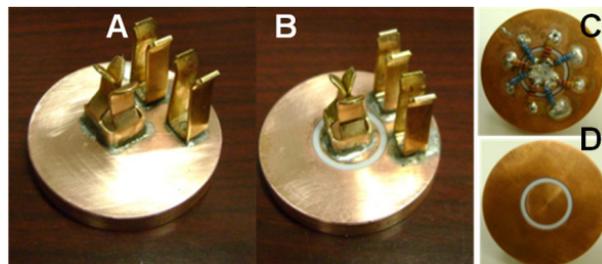
$\frac{\epsilon''}{\epsilon'}$  Loss tangent (Teflon = 0.0002)

Each value for the electrical elements of the model can be obtained by replacing the geometric dimension in equations (1) to (4). It is also necessary to use the electromagnetic properties of the materials involved. The dimensional values are:  $a = 3 \text{ mm}$  ( $3 \times 10^{-3} \text{ m}$ ),  $b = 7 \text{ mm}$  ( $7 \times 10^{-3} \text{ m}$ ),  $l = 2.5 \text{ cm}$  ( $2 \times 10^{-2} \text{ m}$ ) and the frequency range used to calculate the electrical elements is from 100 kHz to 100 MHz (measurement capability of VNA used for present work).

### 5. SHORT, OPEN AND LOAD STRUCTURES.

Due to the error correction technique used in this work is the SOL (Short-Open-Load), the structures designed and constructed were short, open and load, whose are shown in Figure 7. The dimensions and characteristics of these structures are similar to the B-C adaptor, in order to the reference plane is closest to the ground plate of the B-C adaptor. The designed load has a value of  $50 \Omega$  in the AMN's operation frequency range (9 kHz to 100 MHz). In

this work the structures were characterized in the 100 kHz to 40 MHz range, due to the measurement capabilities and the AMN used as EUT in the calibration procedure.



**Figure 7** Photographs A) Short, B) Open front view, and D) Open and C) Charge opposite view.

The measurements (reflection coefficient) were made in one port, and was used a commercial kit for "calibration" in order to correct the systematic errors of the VNA. Subsequently, B-C adaptor was connected to the terminal of the coaxial cable, and in the adaptor were connecting one by one the structures (Open, Short and Load).

The ideal characteristics of the structures for all measurement frequency range are:

- Open - magnitude of  $1 v/v$  - phase of  $0^\circ$ ,
- Short - magnitude of  $1 v/v$  - phase of  $180^\circ$ ,
- $50 \Omega$  load - magnitude of  $0 v/v$  - phase of  $0^\circ$  (actually phase need not be zero)

The ideal values compared to the measured values of each structure have differences which are acceptable for this application. These differences were considered in the uncertainty estimation.

### 6. CHARACTERIZATION OF AMN IMPEDANCE.

The measurement reference system for the calibration of AMNs at CENAM comprises the following parts:

- An instrument capable to measure complex impedance and insertion loss. In this work was used an HP 3589A vector network analyzer.
- A set of adaptors for making scattering parameters measurements at the AMN's EUT-port. The adaptors were described in IV section.
- A set of structures to remove the systematic errors of the VNA, including the effect from the B-C adaptor. The structures were described in V section.
- $50 \text{ ohm}$  coaxial terminations to load the unused AMN ports.
- Low loss coaxial cable.

Using the equipment listed above and the standard [3], the MRS was development to measure the AMN's impedance in its EUT-port.

The measurements were performed using the setup shown on Figure 2. Because VNA port is considered to be highly stable with an input impedance of 50 Ω, it was not necessary to use a 10 dB pad attenuator. Figure 8 shows a diagram and a photograph of this reference system.

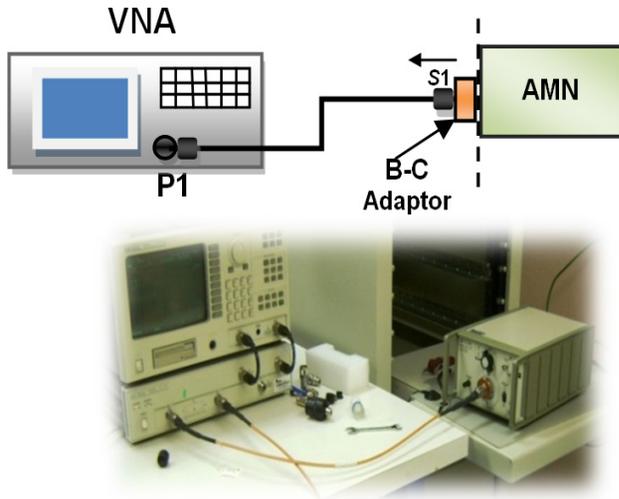
The VNA gives readings of scattering parameters, for one port measurements, the measured parameter is **S11** (reflection coefficient,  $\Gamma(\omega)$ ), therefore, it was necessary to make a conversion from **S11** by using the equation (5) in order to obtain the impedance **Z** :

$$Z = Z_0 \cdot \left( \frac{1 + \Gamma(\omega)}{1 - \Gamma(\omega)} \right) \tag{5}$$

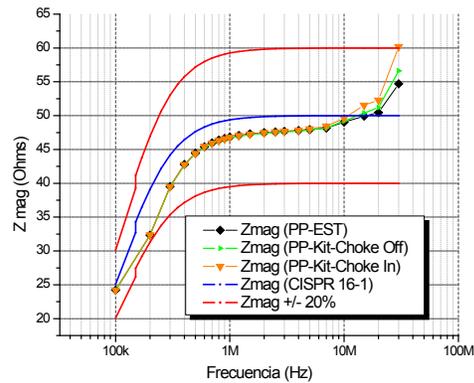
where:

- Z** Complex impedance
- Z<sub>0</sub>** Characteristic impedance (50 ohms)
- Γ(ω)** Complex reflection coefficient

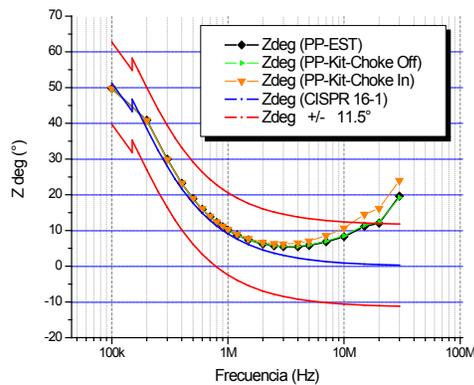
For the characterization of the impedance, the equation (5) must be expressed in terms of magnitude and phase. This will be described on the Uncertainty assessment section.



**Figure 8** Diagram and photograph of the measurement setup used to obtain the AMN impedance.



**Figure 9** Magnitude of the impedance for an AMN model 3816-2 obtained under different measurement conditions.



**Figure 10** Phase of the impedance for an AMN model 3816-2, obtained under different measurement conditions.

The AMN's impedance measurements were performed with an HP 3589A VNA whose systematic errors were corrected with the three-terms technique and using Open-Short-Load standards. For quality assurance, tests were also performed using a commercial set, and the set designed at CENAM. Measurements were performed with the CHOKE activated (1.6-mH inductor intended for protection). Graphics obtained between different measurement setups are shown on Figures 9 and 10. The graph in the Figure 9 shows the impedance magnitude in ohms, while the Figure 10 shows the impedance phase in degrees; the reference values and tolerances from the standard [3] are also plotted.

- **Z (PP\_EST)** Impedance using Short-Open-Load structures designed and fabricated at CENAM.
- **Z (PP-Kit-Choke Off)** AMN impedance using a commercial calibration kit at low-frequency.

- **Z (PP-Kit-Choke In)** AMN impedance calibration kit using the low-frequency tuning of VNA, CHOKE activated switch.
- **Z (CISPR 16-1)** impedance makes the CISPR 16 - 1.

## 7. UNCERTAINTY

According to [5] and using [6] the measurement uncertainty of the AMN calibration was analyzed and estimated. Measurands for the AMN's calibration are three, as an example only one of these is presented in this paper. The uncertainty assessment for the two other measurands is quite similar.

The steps for estimating the uncertainty are:

1. Definition of the measurands
2. Identifying sources of uncertainty
3. Quantifying the value of the measurands
4. Combining the contributions to the uncertainty of the measurands
5. Determining the combined uncertainty
6. Choosing the desired level of confidence
7. Expressing the result of the expanded measurement uncertainty.

### Measurand

The measurand is the complex impedance at the EUT port calculated from one-port measurements of the reflection coefficient using a VNA, and it is divided in two parts:

- *Magnitude* of the impedance at specific points in the frequency range from 100 kHz to 100 MHz
- *Phase* of the impedance at specific points in frequency of 100 kHz to 100 MHz

### Uncertainty Sources:

1. Instrument of measurement.
2. B-C adaptor.
3. Dispersion of measurements.

*Instrument of measurement:* This source encompasses all contributions to the uncertainty affecting the VNA measurement of the 1-port reflection coefficient. For example, directivity, source coupling, etc. This source is associated with measurement errors in both magnitude and phase (S11em and S11ef).

*B-C adaptor:* This source of uncertainty is due to the adaptor that is used to take measurements of AMN and structures OPEN, SHORT and LOAD designed to correct systematic errors of the VNA input uncertainty is included in source of uncertainty due to the measuring instrument, cited above.

*Dispersion of measurements:* This source refers to the change in value of the measurand at different times under the same conditions of measurement. It can be attributed to environmental changes, changes in the supplied energy values, or involuntary movement of the cables, etc.

### Mathematical Model

The equation that describes the mathematical model of the impedance magnitude is given by the equation 6, while for the impedance phase, is given by the equation 7, which are written at the end of the document.

The variables concerned in Eqns. (6) and (7) are as follows:

- $Z_m$  is the AMN impedance magnitude  $[\Omega]$ .
- $Z_f$  is the AMN impedance phase  $[\circ]$ .
- $Z_0$  is characteristic impedance (50  $\Omega$ )  $[\Omega]$ .
- $S_{11m}$  is reflection magnitude measured  $[V]$ .
- $S_{11f}$  is reflection phase measured  $[\circ]$ .
- $S_{11em}$  is the error in the reflection magnitude coefficient  $[V]$ .
- $S_{11ef}$  is the error in the reflection phase coefficient  $[\circ]$ .

The uncertainties estimation results in magnitude and phase are shown by the Tables III and IV, which are located at the end of this article.

## 8. CONCLUSIONS

This paper reports the establishment of a measurement reference system (MRS) for the calibration of artificial mains networks (AMNs), in the frequency ranges between 150 kHz to 30 MHz and 150 KHz to 100 MHz.

The results presented are for one of the 3 measurands, the AMN impedance. The measurement setups are completely different for each one, however, the more sensitive one to implement was presented in this paper.

## REFERENCES

- [1] CISPR 16-1-1 Specification for radio disturbance and immunity measuring apparatus and methods.
- [2] ANSI C63.4-2001 Standard for Methods of Measurement of Radio-Noise Emissions.
- [3] CISPR 16-1-2, Ancillary equipment- Conducted disturbance.
- [4] Carl T. A. Johnk, Electromagnetic Theory, fields and waves, Limusa, 1999, p-p 600-607.

- [5] CISPR 16-4-2, Measurement Instrumentation uncertainty
- [6] Wolfgang A. Schmid y Ruben J. Lazos Martínez Guide for estimating the uncertainty of

measurement, El Marqués, Qro., México, abril de 2004.

$$Z_m = Z_0 \sqrt{\frac{(S_{11m} - S_{11em})^2 + 2 \cdot (S_{11m} - S_{11em}) \cdot \cos(S_{11f} - S_{11ef}) + 1}{(S_{11m} - S_{11em})^2 - 2 \cdot (S_{11m} - S_{11em}) \cdot \cos(S_{11f} - S_{11ef}) + 1}} \quad [\Omega] \quad 6$$

$$Z_f = \arctan\left(-\frac{2 \cdot (S_{11m} - S_{11em}) \cdot \sin(S_{11f} - S_{11ef})}{(S_{11m} - S_{11em})^2 - 1}\right) \quad [^\circ] \quad 7$$

**Table III** Uncertainty budget for AMN's impedance magnitude in one frequency point, measured magnitude of 51 ohm and phase of 15°.

Uncertainty Sources	Estimate Value	U	Dispersion Function	Divisor	Standard Uncertainty	U	Sensibility Coefficient	U	Uncertainty Contribution	U	Degrees of Freedom	
Instrument <b>S11em</b>	0.00	v/v	Gaussiana	2.0	0.0114	v/v	-7.22	$\frac{\Omega}{\sqrt{V}}$	-0.08	$\Omega$	100	
B-C adaptor <b>S11m</b>		v/v	Gaussiana	$\sqrt{10}$	0.0075	v/v	-7.22	$\frac{\Omega}{\sqrt{V}}$	-0.05	$\Omega$	60	
Instrument <b>S11ef</b>	0.00	°	Gaussiana	2.0	3.1685	°	0.22	$\frac{\Omega}{^\circ}$	0.71	$\Omega$	100	
B-C adaptor <b>S11f</b>		°	Gaussiana	$\sqrt{10}$	1.3758	°	0.22	$\frac{\Omega}{^\circ}$	0.31	$\Omega$	60	
Dispersion <b>S11m</b>	0.13	v/v	Gaussiana	$\sqrt{10}$	0.0001	v/v	7.22	$\frac{\Omega}{\sqrt{V}}$	0.00	$\Omega$	9	
Dispersion <b>S11f</b>	86.73	°	Gaussiana	$\sqrt{10}$	0.0332	°	-0.22	$\frac{\Omega}{^\circ}$	-0.01	$\Omega$	9	
Impedance <b>Z0</b>	50.0	$\Omega$	<b>No Uncertainty source</b>									
<b>AMN Impedance Magnitude</b>	51.0	$\Omega$									Standard Combined Uncertainty	0.8
											Effectives Degrees of Freedom	138
											<b>k</b>	3.0
											Expanded Uncertainty	1.6

**Table IV** Uncertainty budget for AMN's impedance phase in one frequency point, measured magnitude of 51 ohm and phase of 15°.

Uncertainty Sources	Estimate Value	U	Dispersion Function	Divisor	Standard Uncertainty	U	Sensibility Coefficient	U	Uncertainty Contribution	U	Degrees of Freedom	
Instrument <b>S11em</b>	0.00	v/v	Gaussiana	$\sqrt{10}$	0.0114	v/v	-110.18	$\frac{^\circ}{\sqrt{V}}$	-1.25	°	100	
B-C adaptor <b>S11m</b>		v/v	Gaussiana	$\sqrt{10}$	0.0075	v/v	-110.18	$\frac{^\circ}{\sqrt{V}}$	-0.83	°	60	
Instrument <b>S11ef</b>	0.00	°	Gaussiana	2.0	3.1685	°	0.02	$\frac{^\circ}{^\circ}$	0.06	°	100	
B-C adaptor <b>S11f</b>		°	Gaussiana	$\sqrt{10}$	1.3758	°	0.02	$\frac{^\circ}{^\circ}$	0.02	°	60	
Dispersion <b>S11m</b>	0.13	v/v	Gaussiana	2.0	0.0001	v/v	110.18	$\frac{^\circ}{\sqrt{V}}$	0.01	°	9	
Dispersion <b>S11f</b>	85.73	°	Gaussiana	$\sqrt{10}$	0.0332	°	-0.02	$\frac{^\circ}{^\circ}$	0.00	°	9	
<b>AMN Impedance Phase</b>	15.0	°									Standard Combined Uncertainty	1.5
											Effectives Degrees of Freedom	157
											<b>k</b>	2.0
											Expanded Uncertainty	3.0

# DESARROLLO DE UNA ANTENA SEMI-ISOTRÓPICA PARA EMISIONES RADIADAS E INMUNIDAD ELECTROMAGNÉTICA EN EL INTERVALO DE FRECUENCIAS DE 300 MHz A 3 GHz.

Miguel Angel Muñoz Sancén, José Alfredo Tirado Méndez y Roberto Linares y Miranda  
SEPI-ESIME Zacatenco Unidad Profesional "Adolfo López Mateos",  
Zacatenco. Del. Gustavo A. Madero, C.P. 07738, México D.F.  
Tel. (55) 57296000, 57296300, 56242000, e-mail: angel\_ipn@hotmail.com

**Resumen:** En este trabajo se presenta el desarrollo de una antena Semi-Isotrópica de banda ancha (300 MHz -3 GHz), con una relación de onda estacionaria de 1.4, Factor de Antena de 18.45 dB/m y Ganancia de 4.9 dB a 1 GHz. La antena es útil en la evaluación de emisiones y la susceptibilidad a la energía electromagnética radiada de acuerdo a la norma IEC 61000-4-3.

## 1. INTRODUCCIÓN

La Compatibilidad Electromagnética (conocida por sus siglas EMC) es la rama de la tecnología electrónica y de telecomunicaciones que se ocupa de las interferencias entre equipos eléctricos y sistemas y electrónicos. Se define según la norma de la IEC [1] como: "la habilidad de cualquier dispositivo, aparato, equipo o sistema que funciona con energía eléctrica de forma satisfactoria en su entorno (ambiente) electromagnético y sin producir perturbaciones electromagnéticas (emisiones) intolerables. Básicamente en el área de la Compatibilidad Electromagnética se analizan las perturbaciones electromagnéticas que generan o que afectan a los dispositivos, aparatos, equipos o sistemas que funcionan con energía eléctrica para que estos puedan coexistir [1], [2].

Desde el punto de vista de EMC la perturbación electromagnética es energía electromagnética que degrada el funcionamiento de cualquier dispositivo, aparato, equipo o sistema que funciona con energía eléctrica, la cual produce el fenómeno que se conoce como Interferencia Electromagnética EMI [3] (por sus siglas en inglés). Para que exista un fenómeno de EMI se deben de presentar tres elementos: una fuente generadora de la perturbación, un medio donde este se propaga y un elemento víctima que es afectado por la perturbación y que como consecuencia es interferido.

Para evaluar los niveles de emisiones e inmunidad de energía electromagnética radiada de cualquier sistema que funciona con energía eléctrica y verificar su conformidad con los límites

establecidos por las normas (esto es su compatibilidad electromagnética o EMC) se utilizan antenas. Esta evaluación se lleva a cabo en lugares donde se conoce el ambiente electromagnético; tales como: sitios de área abierta OATS (por sus siglas en inglés), cámaras anecoicas y semianecoicas COMTS (por sus siglas en inglés). Las antenas que se utilizan en estos sitios para dicha evaluación son las antenas de banda ancha de tipo bicónicas o Log-periódicas de arreglo de dipolos o las Biconilog que son antenas híbridas. Las antenas logarítmicas tienen un diagrama de radiación direccional y las antenas bicónicas tienen un diagrama de radiación de tipo dipolo. Para cubrir el intervalo de frecuencia que especifican normas tales como IEC 61000-4-3, CISPR 22, FCC parte 15 (30 MHz a 3 GHz) se requiere usar varias antenas. Un parámetro importante en las antenas aparte de la Relación de Onda Estacionaria (ROE) para las evaluación de las emisiones electromagnéticas radiadas es el Factor de Antena AF (por sus siglas en inglés) y para la evaluación de la inmunidad electromagnética radiada es la Ganancia de la antena.

El diseño de antenas Semi-Isotrópicas de bajo costo y alto rendimiento es un compromiso que debe cumplirse para facilitar la caracterización de ambientes electromagnéticos. De igual forma, para la medición de emisiones radiadas en pruebas de EMC se propuso una antena que pueda recibir energía electromagnética sin importar su orientación.

Una antena Isotrópica es un elemento ideal ya que, en teoría, es aquella que radia o recibe energía de la misma manera y con la misma

intensidad en todas direcciones. La antena Semi-Isotrópica es una aproximación y posee la característica de recibir o radiar campo electromagnético de igual forma en sus tres planos principales, (x,y),(x,z) y (z,y).

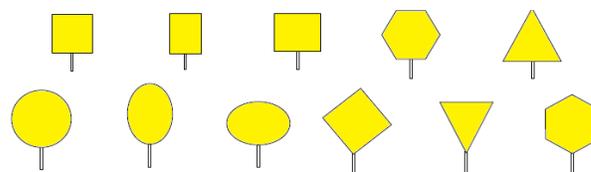
En este trabajo se presenta el desarrollo de una antena Semi-Isotrópica de banda ancha (300 MHz a 3 GHz), con una ROE de 1.4, Factor de Antena (AF) de 18.45 dB/m y Ganancia de 4.9 dB a 1 GHz. Esta antena puede utilizarse para evaluar las emisiones y la susceptibilidad a la energía electromagnética radiada de acuerdo a la norma IEC 61000-4-3, además tiene aplicación en las bandas de UHF y Microondas tales como: telefonía móvil, identificación por RFID, Wi-Fi entre otras. El trabajo está distribuido en dos partes principales: (1) Investigación sobre antenas de banda ancha y sus parámetros, donde se determina la factibilidad de diseñar una antena Semi-Isotrópica teniendo dos dipolos ortogonales; (2) Resultados de simulación y experimentales, en este apartado se presenta los resultados de simulación por computadora y los medidos en laboratorio para la antena desarrollada, en los cuales se obtuvo una muy buena concordancia.

## 2. LA ANTENA DE BANDA ANCHA Y SUS PARAMETROS DE DISEÑO

Una antena receptora es un transductor eficiente de energía electromagnética radiada (en forma de campo eléctrico y campo magnético) a energía electromagnética que se conduce (en forma de tensión y corriente). De manera recíproca, una antena transmisora transforma la energía electromagnética que se conduce a una energía electromagnética radiada. Esta definición, en general, se aplica para antenas de banda estrecha y de banda ancha. Con respecto a la respuesta en frecuencia, una antena de banda ancha (WB) es un radiador no resonante cuya impedancia permanece constante sobre un intervalo de frecuencias mayor o igual a dos octavas, o mayor o igual a una década.

Las antenas de banda ancha requieren un buen acoplamiento con el espacio circundante para evitar la reflexión de energía [3] [4]. Estas antenas en el área de EMC normalmente son de volumen grande, se emplean para evaluar las emisiones e inmunidad electromagnética desde 30 MHz hasta los 2 GHz, de acuerdo a las normas y en casos especiales hasta 10 GHz o más.

La tecnología de Banda Ultra Ancha UWB (por sus siglas en inglés), es una buena alternativa para desarrollar antenas útiles en la evaluación de la conformidad de la EMC, de volumen reducido. Las antenas con tecnología UWB tienen la ventaja de que pueden diseñarse con diagramas de radiación direccionales u omnidireccionales, anchos de banda amplios, ganancias altas y dimensiones pequeñas. Estas antenas se han desarrollado en diversas configuraciones empleando tecnologías de microcinta, por ejemplo: monopolos planos, antenas circulares, rectangulares, triangulares, bicónicas, trapezoidales, entre otras, como se muestra en la figura 1.



**Fig. 1.** Diferentes geometrías de las antenas (UWB).

La antena dipolo de brazos redondos es una de las mejores opciones, debido a su ancho de banda y diagrama de radiación omnidireccional; tiene la ventaja de que se pueden mejorar sus características modificando sus dimensiones y la geometría de sus brazos, llegando así a un dipolo de brazos elípticos.

### 2.1 Longitud de onda

Para el diseño de una antena dipolo de banda ancha es necesario escoger una frecuencia base. La antena puede ser de diferentes longitudes de onda  $\lambda$  dependiendo de las frecuencias que se quieran obtener.

$$\lambda = \frac{c}{f}, \quad (1)$$

donde: c es la velocidad de la luz (m/s) y f es la frecuencia de referencia (Hz).

### 2.2 Campo magnético

El campo magnético para una antena dipolo se expresa de la siguiente manera [5]:

$$H_{\phi} = I \sin \theta \frac{e^{-j\beta r}}{2\lambda r}, \quad (2)$$

donde: I es corriente en la antena, r es trayectoria del origen al punto de evaluación del campo y  $\beta$

Numero de onda. El  $\text{sen}\theta$  define la trayectoria del campo.

**2.3 Campo eléctrico**

Una vez que el campo magnético ha sido obtenido, se puede obtener el campo eléctrico por medio de la impedancia del medio. La ecuación se escribe de la siguiente manera:

$$E_{\theta} = \eta H_{\phi} = \eta I \text{sen}\theta \frac{e^{-j\beta r}}{2\lambda r}, \quad (3)$$

donde:  $\eta$  es la impedancia intrínseca del vacío ( $\Omega$ ).

**2.4 Coeficiente de reflexión**

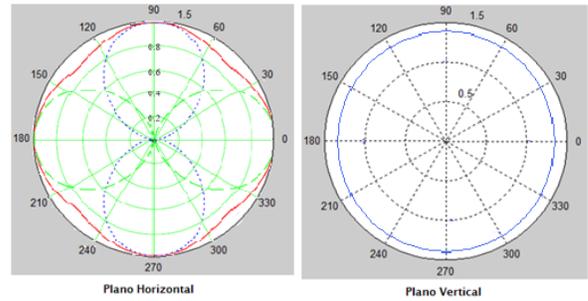
El coeficiente de reflexión de un dispositivo describe la amplitud o la intensidad de la onda reflejada en relación con una onda incidente, en el puerto de entrada del dispositivo [6]. El coeficiente de reflexión se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$\Gamma = \frac{Z_L - Z_0}{Z_L + Z_0} \quad (4)$$

donde  $Z_L$  es Impedancia de la antena ( $\Omega$ ) y  $Z_0$  es Impedancia de la línea de transmisión ( $\Omega$ ).

**2.5 Arreglo ortogonal de dos antenas dipolo para obtener el patrón de radiación Semi-Isotrópico**

Un arreglo de antenas es una configuración de dos o más antenas (elementos) que conjuntan sus características electromagnéticas. El campo total de un arreglo está determinado por la suma vectorial de los campos radiados por cada una de las antenas; suponiendo que la corriente en cada elemento es la misma. Si se tienen dos antenas dipolo colocadas noventa grados una con respecto del otra, separadas media longitud de onda; los diagramas de radiación omnidireccionales se interponen eliminando los nulos y formando un solo diagrama Semi-Isotrópico [7]. En la figura 2 se muestran los diagramas.



**Fig. 2. Diagrama de radiación en plano horizontal y vertical de un arreglo ortogonal de antenas dipolo.**

**3. RESULTADOS**

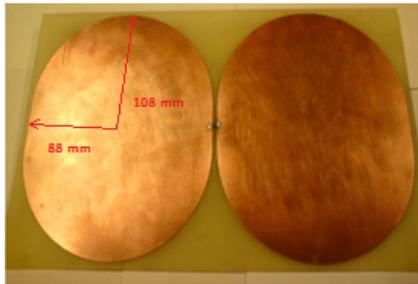
**3.1 Antenas de banda ancha**

Para desarrollar antenas dipolo se siguió el procedimiento de la sección 2. Variando la geometría del dipolo elíptico (brazos y longitud), se modificó la impedancia y por consiguiente sus características de radiación. Con este procedimiento, la impedancia se hace más estable en un intervalo mayor de frecuencias se tiene mayor ancho de banda.

Las características de diseño de la antena dipolo elíptica, respecto al ancho de banda y al acoplamiento de impedancia se llevo a cabo utilizando el programa de simulación por computadora CST, que utiliza el método Integración Finita en el Dominio del Tiempo. El parámetro de evaluación es el  $S_{11}$ , el cual define el nivel de acoplamiento de impedancia respecto a la frecuencia.

**3.2 Construcción de la antena**

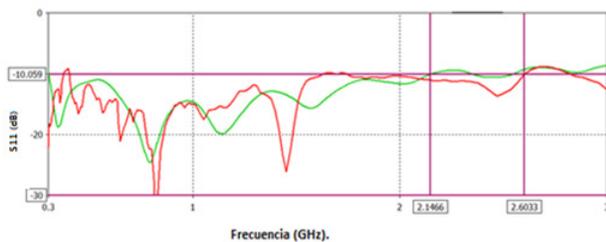
La antena dipolo elíptico se construyó en un sustrato de material FR4 de 16 mm de espesor con una sola cara de cobre de 0.034 mm. El conector que se utilizó es un SMA. En la figura 3 se muestra la antena.



**Fig. 3.** Fotografía de la antena construida.

La caracterización de la antena con respecto al parámetro  $S_{11}$  se realizó con un analizador de redes R&S modelo ZVT4 que opera en un intervalo de frecuencia de 300 KHz a 4 GHz.

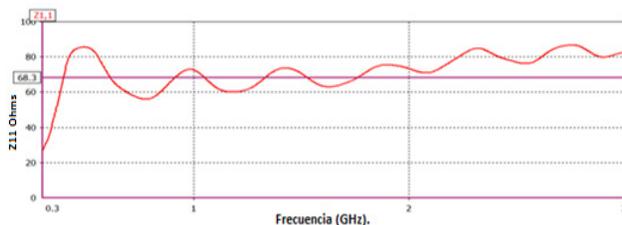
Los resultados del parámetro  $S_{11}$  de la simulación y los medidos se muestran en figura 4, donde la gráfica roja es la medida y la verde es la simulada.



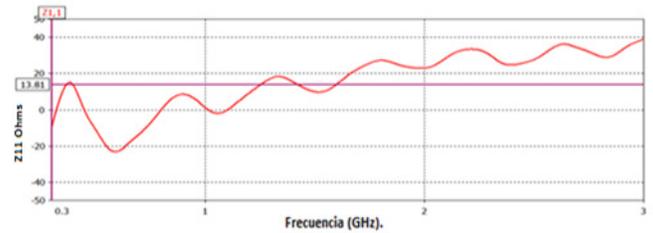
**Fig. 4** Gráfica del parámetro  $S_{11}$  medido (rojo) y simulado (verde) con el programa CST.

De la figura anterior se puede observar que los resultados experimentales y de simulación por computadora tiene un comportamiento similar, es decir mantienen niveles menores a los -10 dB. Ambos resultados presentan un buen acoplamiento por debajo de los -10 dB entre 300 MHz y 2.14 GHz y un desacoplamiento en la simulación a partir de los 2.14 GHz y en la medición después de 2.6 GHz.

El comportamiento de la impedancia de antena dipolo elíptico, para la parte real se muestra en la figura 5 y para la parte imaginaria en la figura 6.



**Fig. 5** Impedancia de la antena parte real.



**Fig. 6** Impedancia de la antena parte imaginaria.

La parte real de la impedancia de la antena tiene variaciones entre 30  $\Omega$  a 85  $\Omega$ , es más estable en el intervalo de frecuencia de 500 MHz a 2 GHz, su valor promedio es de 68.3  $\Omega$ . La parte imaginaria de la impedancia (reactiva), presenta un comportamiento inductivo definido a frecuencias mayores a 1 GHz.

Para alcanzar un buen acoplamiento se requiere de llevar a cabo una compensación, la cual se presenta en la siguiente subsección.

### 3.3 Compensación capacitiva del dipolo de banda ancha

La impedancia de una antena está conformada de una parte real y una imaginaria y se expresa por:

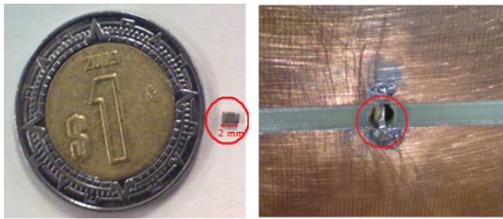
$$Z=R+j(X_L-X_C) \tag{5}$$

donde R ( $\Omega$ ) es la resistencia independiente de la frecuencia,  $X_L=\omega L$  la reactancia inductiva y  $X_C=1/\omega C$  ( $\Omega$ ) es la reactancia capacitiva;  $\omega=2\pi f$  (rad/s) es la frecuencia angular.

La compensación consiste en que la impedancia debe ser solo real, entonces para una frecuencia o dentro de un intervalo de frecuencias la reactancia inductiva y la reactancia capacitiva deben ser iguales ( $\omega L=1/\omega C$ ). Considerando una frecuencia central (1 GHz), donde la antena presenta una reactancia inductiva, se calcula la capacitancia, la cual corresponde a  $C=11.9$  pF.

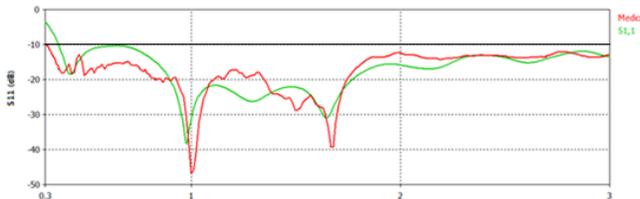
### 3.4 Efecto de la compensación capacitiva

Para llevar a cabo la compensación, se eligió un capacitor de montaje superficial de 12 pF y este se colocó en serie con el conductor central del conector SMA de la antena como se muestra en la figura 7 b).



a) b)  
**Fig. 7.** a) Capacitancia de montaje superficial, b) Conexión de la capacitancia en la terminal de la antena.

Los resultados de la simulación y la medición del parámetro  $S_{11}$ , se muestran en la figura 8.

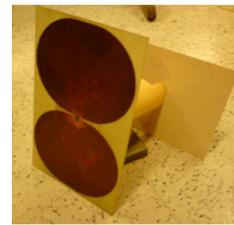


**Fig. 8.** Comparación del parámetro  $S_{11}$ , experimental (rojo); simulado (verde).

En la figura 8 se observa que la gráfica de la medición y la gráfica de la simulación tienen un comportamiento similar y que sus valores están por debajo de los -10 dB en el intervalo de frecuencia de los 340 MHz a los 3 GHz. También se observa en las gráficas de la figura 8 que se tiene dos picos de resonancia, los cuales no afectan al comportamiento de la antena.

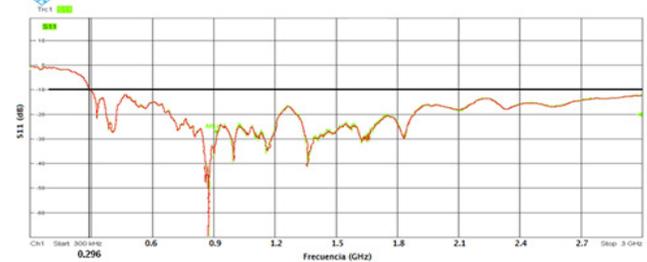
**3.5 Construcción del arreglo ortogonal**

Teniendo las dos antenas dipolo elípticas de banda ancha y caracterizadas, se procedió a la construcción del arreglo de antenas para tener una antena con comportamiento Semi-Isotrópico. Las antenas dipolo se separaron con un tubo PVC una distancia de media longitud de onda ( $\lambda/2$ ), distancia que se calculó a la frecuencia 1 GHz. El tubo también tiene la función de soporte. Con esto se asegura que nos se tengan perturbaciones. En la figura 9 se muestra la antena Semi-Isotrópica.



**Fig. 9.** Construcción del arreglo ortogonal de dos antenas dipolo.

Para combinar las señales provenientes de ambas antenas se utilizó un divisor/combinador de potencia de tres puertos de marca Mini-Circuits, con un intervalo de operación de 2 MHz a 1.2 GHz, y pérdida de inserción especificada por el fabricante de 4.8 dB. La conexión se llevo a cabo con cables coaxiales de bajas perdidas y conectores SMA. El comportamiento del arreglo respecto al parámetro  $S_{11}$  se muestra en la figura 10.



**Fig. 10.** Gráfica del parámetro  $S_{11}$  de la antena con arreglo ortogonal de dipolos con un divisor de potencia.

El divisor de potencia utilizado en el arreglo de antenas dipolo elípticas ayuda a tener un mejor acoplamiento, lo cual se observa en la figura 10, donde el parámetro  $S_{11}$  tiene valores por debajo de -10 dB desde la frecuencia de 296 MHz hasta los 3 GHz. Con esto se incrementó el ancho de banda.

**3.6 Diagrama de radiación**

Uno de los parámetros importantes de una antena es el diagrama de radiación. Para mostrar que el arreglo ortogonal de antenas elípticas tiene un comportamiento Semi-Isotrópico, se caracterizo tanto en su plano horizontal como vertical. La caracterización se llevo a cabo con dos antenas iguales dentro de una cámara semi-anechoica colocando una antena frente a otra separadas una distancia de tres metros, cumpliendo las condiciones de campo lejano, una de las antenas se configuró como emisora, conectándola a un

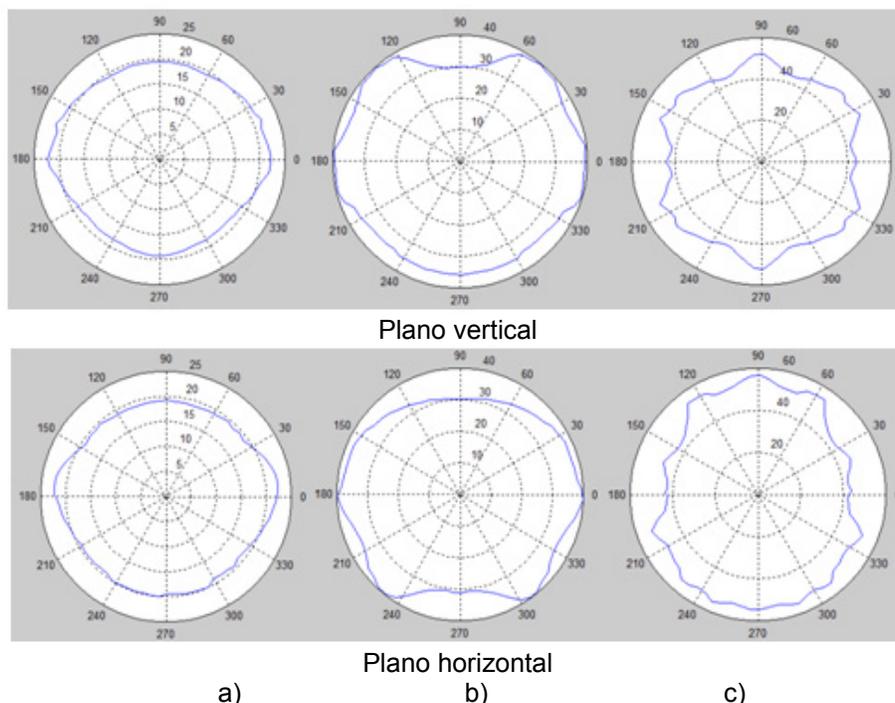
generador de señales, la segunda antena como receptora conectada a un analizador de espectros. En la figura 11 se muestra las gráficas polares de los diagramas de radiación medidos.

En la figura 11, tanto en el plano horizontal como en el vertical se tienen diagramas de radiación que no poseen nulos en ninguno de sus puntos. Existe radiación en los tres planos principales (x,y) (x,z) y (z,y), esta es la característica es la que define una antena Semi-Isotrópica.

Otros de los parámetros importantes son la Ganancia y Factor de Antena. Los resultados medidos con su incertidumbre se muestran en la tabla 1.

**Tabla 1.** Ganancia y Factor de Antena, con la incertidumbre de la medición.

Frecuencia (GHz)	Ganancia (dB)	Factor de Antena (dB/m)	Incertidumbre (dB)
0.3	5.1	14.66	±1.00
0.5	5.0	19.19	±0.75
1.0	4.9	25.31	±0.50
1.5	4.8	28.95	±0.75
2.0	5.1	31.14	±0.75
2.5	5.0	33.18	±0.75
3.0	4.7	35.06	±1.00



**Fig. 11.** Diagramas de radiación de la antena a) 300 MHz, b) 1 GHz, c) 3 GHz.

**4. DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES**

La caracterización de la antena se realizó de acuerdo a la norma 149-1979 ANSI/IEEE Standard test procedure for antennas [8] y la evaluación de incertidumbre se llevo a cabo de acuerdo con la “Guía para la expansión de incertidumbre en mediciones”[9] considerando solamente la incertidumbre de la calibración de los instrumentos que se utilizaron y no las condiciones ambientales. El Factor de Cobertura que se consideró es k=2, con el cual se determinó un nivel de confianza de aproximadamente 95%.

Una de las ventajas más importantes de este desarrollo fue la posibilidad de optimizar su tamaño, así como lograr un costo de fabricación muy reducido. A frecuencias por debajo de 1 GHz las dimensiones de una antena para EMC aumentan mucho debido a su longitud eléctrica. La antena desarrollada conserva dimensiones reducidas (0.35 m) en comparación con las antenas para EMC comerciales (las cuales poseen dimensiones que van desde 0.5 m hasta 2 m en promedio), conservando características similares e incluso superiores en cuanto a Ganancia, Factor de Antena y Ancho de banda.

**REFERENCIAS**

- [1] Norma IEC 61000-1, referencia de: More on EMC Terminology, IEEE TRANSACTIONS ON ELECTROMAGNETIC COMPATIBILITY, VOL. EMC-29, NO. 3, AUGUST 1987.
- [2] Antenna Catalog immunity emissions wireless site validation ETS lindgreen 2001.
- [3] H. Schantz, Introduction to ultra-wideband antennas. Ultra Wideband Systems and Technologies, 2003 IEEE Conference on. 16-19 Nov. 2003.
- [4] John D. Kraus, Ronald J. Marhefka, Antennas for all applications, Ed. McGraw-Hill , 2002.
- [5] Constantine A. Balanis, Antenna Theory: Analysis Design, John Wiley & Sons, Third Edition 2005.
- [6] Bernhart A. Gebb, Reflection Coefficient Applications in Test Measurements, Belden Electronics Division September 2002.
- [7] G. Fontgallant Mab de Melo R.M Valle, Quasi isotropic antenna for ultra wideband application, pp. 100-103 IEEE 2007.
- [8] 149-1979 IEEE Standard Test Procedure for Antennas.
- [9] ISO GUM Suppl. 1 (DGUIDE 99998), Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM) — Supplement 1: Numerical methods for the propagation of distributions.

## DISEÑO DE EXPERIMENTOS EMI RADIADAS PARA REDUCIR EMISIONES EN UN APARATO ELECTRODOMÉSTICO.

Ing. Angélica Chávez R., Dr. Roberto Linares y Miranda y MC. Rodrigo Jiménez.  
Departamento: Investigación y Desarrollo. MABE S.A. de C.V. y CIDESI  
Dirección: Parque Industrial Jurica Acceso B 406 Querétaro, Qro.  
Teléfono, 4422114800 fax: 4422114888 angelica.chavez@mabe.com.mx

**RESUMEN:** El presente trabajo propone un estudio estadístico (DDE) usando la metodología Six-Sigma aplicado a la medición de emisiones radiadas que generan los aparatos electrodomésticos; este estudio es una poderosa herramienta externa de control de la calidad que permite a los laboratorios de EMC verificar las causas y consecuencias de la generación de emisiones electromagnéticas, lo cual asegura el diseño adecuado del producto de acuerdo a la norma que le aplica en este caso la CFR47 Part 15-109 [1] y sus procedimientos generales de medición que se describen en la norma, obteniendo así un enorme beneficio para los diseñadores y usuarios finales del producto al identificar los diagramas de radiación para cada uno de los componentes del equipo bajo prueba (EBP) y reducir de manera importante los niveles de emisiones radiadas permitiéndole así al producto cumplir con los límites establecidos.

### 1. INTRODUCCIÓN

El trabajo anterior nos mostró la importancia de garantizar mediciones al utilizar un estudio estadístico GR&R [2] (Gage Repeatability & Reproducibility) para determinar los componentes de variabilidad en el sistema de medición de EMI. Los componentes de principal interés son la repetibilidad y reproducibilidad las cuales representan la precisión de la medición, con el resultado del trabajo anterior continuamos en la certeza de que el DDE nos permitirá identificar de manera precisa cuales de los componentes del electrodoméstico son los que generan más emisiones radiadas y como minimizar estas [3].

El presente trabajo permite a través de las herramientas procedentes del Six-Sigma usando el software minitab [4] se realizó el análisis gráfico y numérico de los datos obtenidos del DDE con ellos se puede predecir el diagrama de radiación, cuantificar con un intervalo de confianza del 95 % la contribución de cada uno de los componentes de variación del EBP, como son motor, tarjeta, arnés y gabinete con este resultado proponer una solución para minimizar las emisiones radiadas. Esto permitirá manejar las mismas plataformas de diseño para diferentes electrodomésticos de manera que al tener identificada la fuente de emisiones se apliquen los filtros necesarios para cumplir los requerimientos de la norma.

Este artículo está dividido en 5 secciones; en la primer sección se proporciona una introducción al tema del DDE y sus conceptos básicos usando la

metodología Six-Sigma, en la sección dos se analiza el planteamiento del DDE; en la sección tres el porqué de las variables de estudio Y y "X" y su optimización, la sección cuatro se enfoca al análisis de los resultados y por último se realiza la mejora en el diseño para cumplir con la prueba CFR47 Part 15-109.

### 2. PRINCIPIOS BÁSICOS DE DDE

Cuando usamos Six-Sigma se definen las 5 etapas que lo conforman: Definición, Medición inicial, Análisis, Mejora y Control del problema. En la etapa que estamos ahora es Análisis de las emisiones radiadas por el electrodoméstico, en el trabajo anterior [2] se hicieron las dos primeras etapas.

La medición de acuerdo a la CFR47 Part 15-109 genera un número muy grande de datos alrededor de 1700 mediciones para los diferentes ángulos, frecuencias, altura, polaridad horizontal y vertical de la antena, en este caso se fija a una altura de 1.7 metros se realiza en el nivel más crítico de emisiones radiadas que es la frecuencia de 48.1 MHz y polaridad vertical en solo dos ángulos 40 y 120 grados. Al dejar estos cuatro componentes fijos así como descartar como fuentes emisoras a varias partes del EBP se simplifica la medición y análisis de datos.

El diseño de experimentos es un medio que nos sirve para analizar múltiples "X" de manera eficiente y simultáneamente de manera que así podemos

cuantificar su efecto con la respuesta “Y” en este proyecto se usara un DDE 2X5 [2].

¿Qué significa DDE 2X5?

Es un experimento con 5 factores “X” y dos niveles, se elige este diseño de experimentos debido al número de variables que se observaron cómo significativas, existen 2 a la 5 = 32 combinaciones posibles donde las variables son:

**El ángulo** de medición, esto es el lado del electrodoméstico que queda más cerca de la antena en el momento de la medición, dependía de eso el nivel de emisiones, en este caso se eligen el de 40° por tener la menor intensidad y 120° por tener la mayor intensidad de emisiones normalmente se mide de 0° incrementando cada 10° hasta 350°.

**El motor** ya que al ser trifásico se sale de los límites de emisiones radiadas especificados por la norma y del observado hasta el día de hoy en motores monofásicos, este se mide dentro y fuera de la cámara.

**La tarjeta** controla el movimiento del motor trifásico la manera de controlar es mediante módulos de potencia, la cual es diferente a la fuente convencional para motor monofásico, esto genera ruido adicional del control, también se mide con la tarjeta dentro y fuera de la cámara.

**El arnés** al ser una línea de transmisión la distancia y distribución dentro de electrodoméstico le permite comportarse como antena, al usar diferentes tamaños, en este caso (40 cm y 140 cm) corto y largo.

**El gabinete** dependiente de la colocación de los componentes, motor, tarjeta y arnés, los cuales al ser colocados dentro de del gabinete les permite comportarse de diferentes maneras, se mide con gabinete dentro y fuera de la cámara.

**Estudiar diversas variables al mismo tiempo tiene la ventaja de:**

- Iterar para lograr las respuestas más rápidamente (diseños más eficientes).
- Habilitar para buscar relaciones entre las variables independientes (interacciones)
- Disminuir la variación en las estimaciones de los efectos.
- Reducir los costos de experimentación.

**3. DISEÑO DE EXPERIMENTOS 2x5**

El diseño de experimentos se corre en base al método de medición validado con anterioridad [1]. La tabla 1 muestra los requerimientos de prueba

para electrodomésticos de acuerdo al ETP910E [5] bajo los cuales se corrió el DDE.

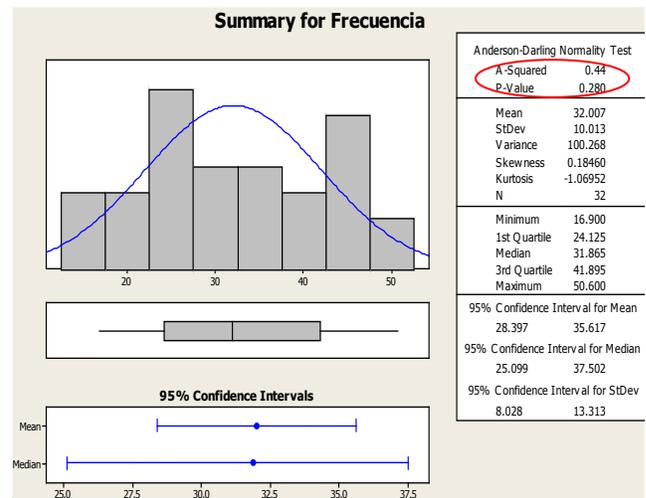
**Tabla 1. Límites de emisiones de acuerdo a la FCC Part. 15**

Radiated Emissions: FCC Part 15J Class B				
Radiated Frequency	Quasi-peak Spec Limit		Quasi-peak Measured disturbance	
	(µV/m)	(dBuV/m)	(µV/m)	(dBuV/m)
30MHz - 88MHz	100	40	50.6	Fuera
88MHz - 216MHz	150	43.52	45.8	Fuera
216MHz - 960MHz	200	46.02	48.7	Fuera
>960MHz	500	53.98	50.6	Fuera

\* The limits defined above assume field strength is measured at 3m

Lo primero que se debe hacer es analizar los datos obtenidos de la medición de DDE y comprobar que sean normales para esto usamos la gráfica de normalidad de datos ver gráfica 1.

En la cual se observa que el valor de P es > ó = a 0.05 por lo cual los datos son normales esto se observa también en la gráfica de distribución.



**Gráfica 1. De distribución normal de datos.**

Mediante el software de Minitab se genera las 32 corridas de forma aleatoria. A continuación se muestra la tabla 2 con las corridas y los datos obtenidos de cada medición.

Los experimentos de Factoriales Completos son aquellos en los que todas las combinaciones de todos los factores de todos los niveles son

probados. En este caso usaremos solo 5 factores en dos combinaciones para minimizar el número de pruebas.

La Ortogonalidad es una característica de diseños experimentales la cual describe la independencia entre los factores en un experimento. Un experimento está 'balanceado' cuando es ortogonal.

**Tabla 2. Generación aleatoria del experimento.**

StdOrd	RunOrd	CenterPt	Blocks	Ang.	Control	Motor	Gab.	Arnes	Frec.
2	1	1	1	120	In	In	In	Corto	43.50
16	2	1	1	120	Out	Out	Out	Largo	17.90
22	3	1	1	120	In	Out	In	Largo	43.60
32	4	1	1	120	Out	Out	Out	Largo	16.90
9	5	1	1	40	In	In	Out	Corto	45.80
21	6	1	1	40	In	Out	In	Corto	33.87
23	7	1	1	40	Out	Out	In	Largo	23.50
13	8	1	1	40	In	Out	Out	Largo	27.40
29	9	1	1	40	In	Out	Out	Largo	27.50
14	10	1	1	120	In	Out	Out	Corto	32.33
25	11	1	1	40	In	In	Out	Corto	42.80
28	12	1	1	120	Out	In	Out	Corto	32.50
3	13	1	1	40	Out	In	In	Corto	26.26
26	14	1	1	120	In	In	Out	Largo	38.60
30	15	1	1	120	In	Out	Out	Corto	31.40
31	16	1	1	40	Out	Out	Out	Corto	16.90
24	17	1	1	120	Out	Out	In	Corto	22.40
1	18	1	1	40	In	In	In	Largo	50.60
5	19	1	1	40	In	Out	In	Corto	31.30
27	20	1	1	40	Out	In	Out	Largo	24.60
17	21	1	1	40	In	In	In	Largo	48.70
6	22	1	1	120	In	Out	In	Largo	46.33
8	23	1	1	120	Out	Out	In	Corto	21.50
12	24	1	1	120	Out	In	Out	Corto	33.20
4	25	1	1	120	Out	In	In	Largo	39.18
11	26	1	1	40	Out	In	Out	Largo	25.10
7	27	1	1	40	Out	Out	In	Largo	24.10
10	28	1	1	120	In	In	Out	Largo	37.50
20	29	1	1	120	Out	In	In	Largo	34.75
15	30	1	1	40	Out	Out	Out	Corto	17.20
19	31	1	1	40	Out	In	In	Corto	24.20
18	32	1	1	120	In	In	In	Corto	42.80

**4. ANÁLISIS DE DATOS DE LA MEDICIÓN**

Nuestra meta con el DDE es determinar el efecto que tiene cada factor sobre la respuesta, independiente de los efectos de los otros factores. Si las columnas son Ortogonales (*balanceadas*), entonces podemos estimar el efecto de una variable independiente de los efectos de las otras variables.

**Tabla 3. Muestra las variables significativas.**

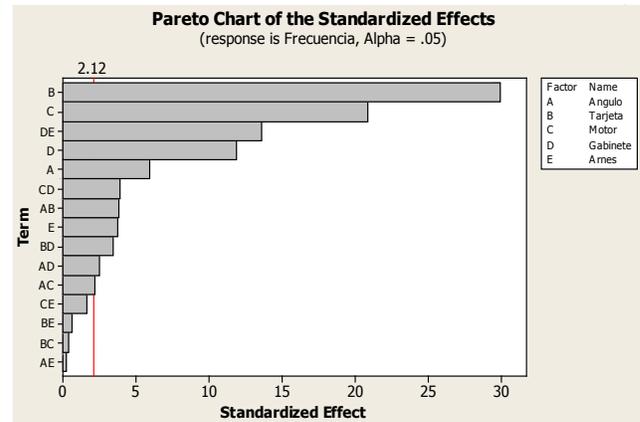
**Análisis Factorial Fit:**  
 Estimated Effects and Coefficients for Frecuencia (coded units)

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	P
Constant		32.007	0.2341	136.73	0.000
Angulo	2.785	1.392	0.2341	5.95	0.000
Tarjeta	-13.990	-6.995	0.2341	-29.88	0.000
Motor	-9.748	-4.874	0.2341	-20.82	0.000
Gabinete	-5.560	-2.780	0.2341	-11.88	0.000
Arnes	1.769	0.884	0.2341	3.78	0.002
Angulo*Tarjeta	1.774	0.887	0.2341	3.79	0.002
Angulo*Motor	1.039	0.519	0.2341	2.22	0.041
Angulo*Gabinete	-1.156	-0.578	0.2341	-2.47	0.025
Angulo*Arnes	0.122	0.061	0.2341	0.26	0.797
Tarjeta*Motor	-0.176	-0.088	0.2341	-0.38	0.712
Tarjeta*Gabinete	1.611	0.806	0.2341	3.44	0.003
Tarjeta*Arnes	-0.285	-0.143	0.2341	-0.61	0.551
Motor*Gabinete	-1.824	-0.912	0.2341	-3.90	0.001
Motor*Arnes	0.773	0.386	0.2341	1.65	0.118
Gabinete*Arnes	-6.348	-3.174	0.2341	-13.56	0.000

S = 1.32419 R-Sq = 99.10% R-Sq(adj) = 98.25%

Con el análisis estadístico  $P > 0.05$  muestra cuál de los factores y combinaciones son significativos en la gráfica 2, que es la de Pareto se observa gráficamente lo mismo.

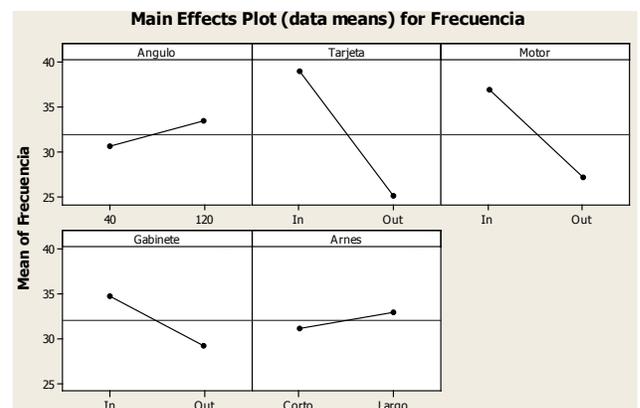
El valor de R-Sq del 99.10 % capta que el modelo es suficiente mente bueno ya que logra representar el efecto de las emisiones y su error es relativamente muy pequeño 0.09 %.



**Gráfica 2. Se observan las variables y sus combinaciones significativas.**

En la gráfica se observa que el factor tarjeta y motor son los más significativos, después la combinación arnés-gabinete y el gabinete por sí solo, se eliminan las combinaciones no significativas, ACD, ACE, ABE, ABC, etc. Para observar mejor los variables significativas.

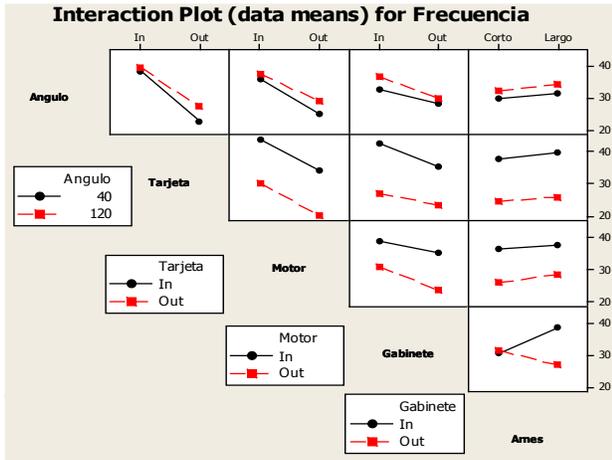
La siguiente gráfica 3 de efectos nos muestra de acuerdo a la inclinación de la línea cuales variables son más significativas. Es este caso tarjeta control y motor se observan como más significativas.



**Gráfica 3. De efectos principales.**

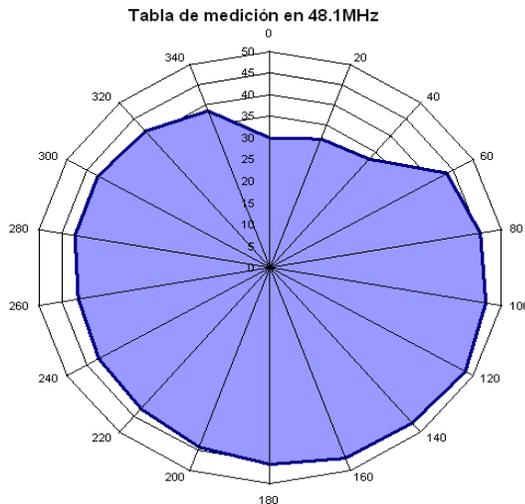
Tarjeta y motor nuevamente aparecen como las más importantes a analizar.

La Gráfica de Interacción compara el efecto de dos "X" cambiando simultáneamente. El eje "Y" siempre es la respuesta; una "X" se muestra sobre el eje X y la otra "X" está incluida en el cuerpo de la gráfica 4.



Gráfica 4. Interacción entre variables.

De las mediciones del DDE se pudo observar lo siguiente:



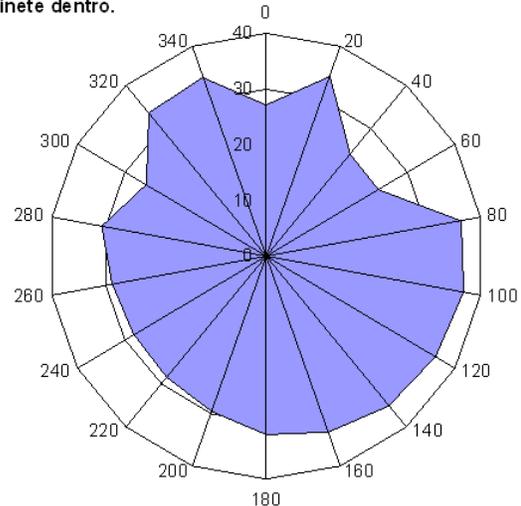
Gráfica 5. La combinación con emisiones fuera de especificación.

El patrón de radiación para el electrodoméstico muestra una área máxima de emisiones de 60° a 200° con el punto máximo en 120°, midiendo con la antena a una altura de 1.7m y en posición vertical, como lo muestra la tabla 2 RunOrder 18. Esta medición es del electrodoméstico con la combinación en todos los ángulos, tarjeta dentro, arnés largo 140 cm, motor dentro, esta es la

condición más crítica donde no se cumple con los límites de la prueba.

La siguiente gráfica tiene los resultados de la medición con el control motor fuera de la cámara, arnés largo y todos los demás componentes dentro de la cámara gráfica 6, con esta combinación las emisiones están dentro de los límites de la norma.

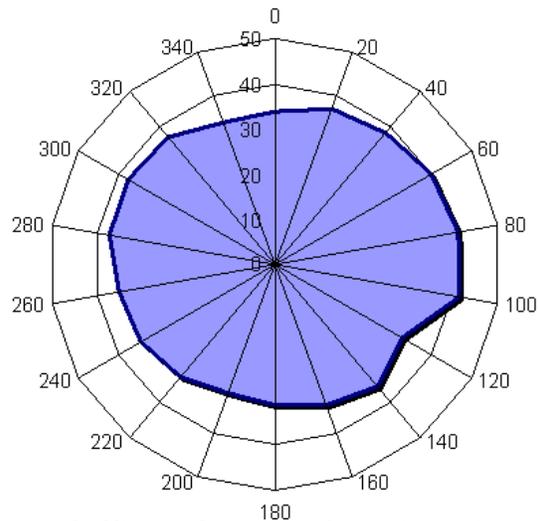
48.01 MHz Combinación con control motor fuera arnes largo, motor y gabinete dentro.



Gráfica 6. Con control del motor fuera de la cámara.

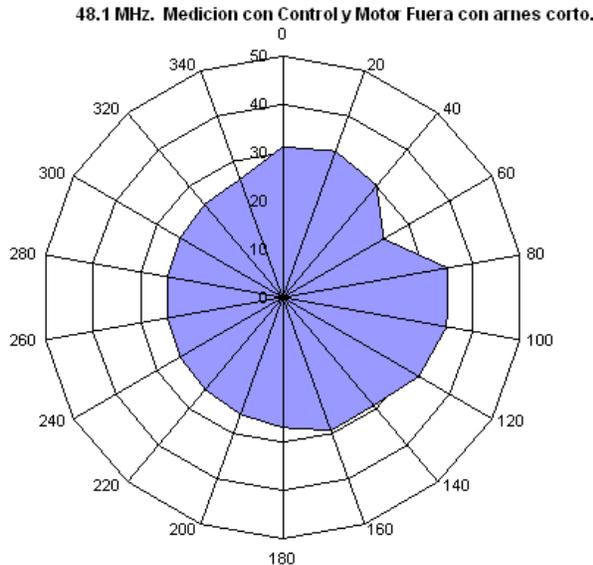
La gráfica 7 muestra el resultado de las emisiones con todos los componentes dentro de la cámara menos el motor, bajo esta condición también cumple con los límites de la norma sin embargo son más elevados los valores que en la gráfica 6.

48.1 MHz Con motor fuera de la cámara solo gabinete arnés corto y control del motor.



Gráfica 7. Con motor fuera de la cámara.

En la gráfica 8 se observa la reducción en el nivel de emisiones, cuando la medición no incluye al motor y control electrónico y se usa el arnés corto, los niveles de emisiones está en su valor más bajo.



Gráfica 8. Con motor y control electrónico fuera de la cámara y arnés corto.

### 5. MEJORA Y CONTROL DE PROBLEMA

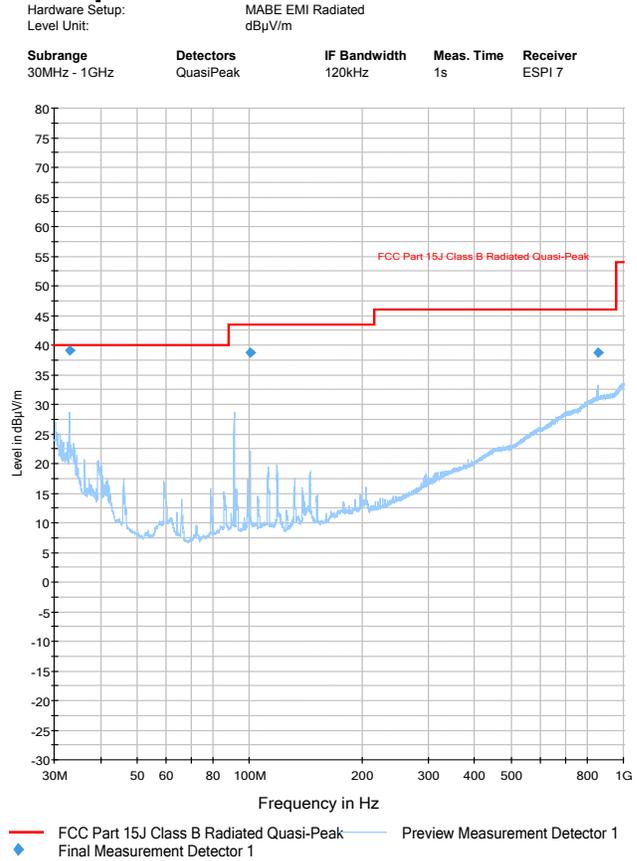
Con los resultados del análisis de datos nos damos cuenta cuales son las variables que más contribuyen al no cumplimiento con la norma, en paralelo se corrió un DDE para eliminar emisiones conducidas [6] con la implementación de este filtro se corre nuevamente la prueba en el electrodoméstico, en la gráfica 9 se observa una disminución importante de las emisiones radiadas.



Fotografía 1. Control electrónico cerca del motor.

En la fotografía 1 se observa el control del motor pegado a este, el arnés que va al control general mide 1.4m (arnés largo) en el círculo se observa la ferrita para eliminar emisiones, con este control y filtro se logra el resultado mostrado en la gráfica 5.

#### Scan Setup: EMI MABE Radiated FCC Part 15J Quasi-Peak [EMI radiated]



#### Hardware Setup: MABE EMI Radiated - [EMI radiated]

Subrange 1  
 Frequency Range: 26MHz - 1GHz  
 Receiver: ESPI 7  
 Transducer: Antenna / ESPI 3-Chase Broadband BiLog Antenna CBL 6112

#### Final Measurement Detector 1

Frequency (MHz)	QuasiPeak (dBµV/m)	Meas. Time (ms)	Bandwidth (kHz)	Antenna height (cm)	Polarity
32.940000	39.0	1000.000	120.000	160.0	V
100.320000	38.8	1000.000	120.000	140.0	V
856.260000	38.6	1000.000	120.000	160.0	H

(continuation of the "Final Measurement Detector 1" table from column 6 ...)

Frequency (MHz)	Turntable position (deg)	Corr. (dB)	Margin (dB)	Limit (dBµV/m)	Comment
32.940000	0.0	18.5	1.0	40.0	
100.320000	135.0	11.5	4.7	43.5	
856.260000	90.0	32.2	7.4	46.0	

Gráfica 9. Resultado con implementación de filtro y posición cerca del motor del control electrónico.

Como en el DDE está enfocado a la frecuencia que sigue teniendo problemas, podemos continuar con las mediciones considerando los cambios de acuerdo a los resultados, en emisiones conducidas [6] se aplica el cambio en el arnés disminuyendo al máximo la distancia entre la tarjeta control con

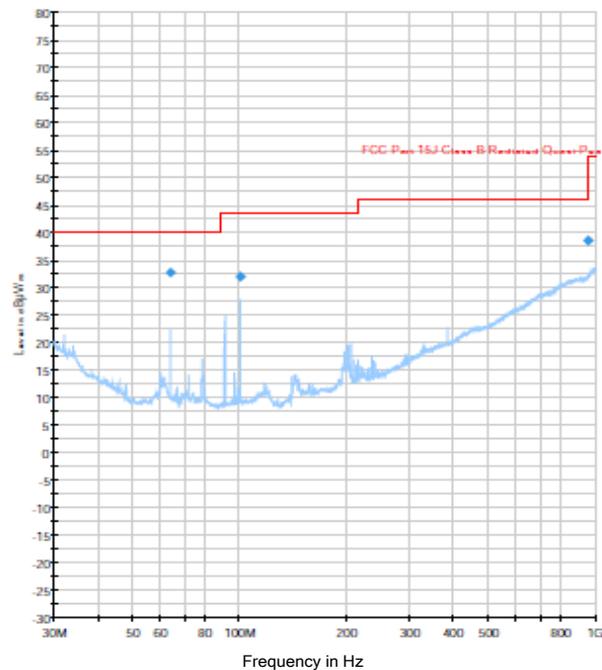
respecto a la tarjeta del motor estos quedan a 20 cm una de otra como se observa en la fotografía [2]. Se reubican las tarjetas dentro del gabinete y se blinda la tarjeta motor para disminuir las emisiones radiadas.

El arnés que va del control al motor se trenza y reduce al mínimo la distancia quedando en 1.20 cm, inicialmente estaba en 1.60 cm.

Con estos cambios de diseño se repiten mediciones en dos unidades diferentes para validar que los cambios son repetibles bajo las mismas condiciones de prueba.

**Scan Setup: EMI MABE Radiated FCC Part 15J Quasi-Peak [EMI radiated]**

Hardware Setup:	MABE EMI Radiated			
Level Unit:	dBµV/m			
Subrange	Detectors	IF Bandwidth	Meas. Time	Receiver
30MHz - 1GHz	QuasiPeak	120kHz	1s	ESPI 7



— FCC Part 15J Class B Radiated Quasi-Peak — Preview Measurement Detector 1  
 ◆ Final Measurement Detector 1

**Final Measurement Detector 1**

Frequency (MHz)	QuasiPeak (dBµV/m)	Meas. Time (ms)	Bandwidth (kHz)	Antenna height (cm)	Polarity
64.020000	32.7	1000.000	120.000	160.0	H
100.320000	32.6	1000.000	120.000	160.0	V
959.700000	38.6	1000.000	120.000	160.0	V

(continuation of the "Final Measurement Detector 1" table from column 6 ...)

Frequency (MHz)	Turntable position (deg)	Corr. (dB)	Margin (dB)	Limit (dBµV/m)	Comment
64.020000	0.0	9.7	7.3	40.0	
100.320000	45.0	11.5	11.5	43.5	
959.700000	90.0	33.7	7.4	46.0	

**Gráfica 10.** Resultado final con los cambios de control posición dentro del electrodoméstico y ruteo de arnés.



**Fotografía 2.** Posición Final del control parte superior atrás del electrodoméstico.

**6. CONCLUSIONES**

El uso adecuado de las herramientas y metodología de six- sigma principalmente del DDE nos permite dar soluciones de diseño anticipadamente con solo conocer los diagramas de radiación de los EBP que se desarrollan en MABE y usar esta información para mejorar los diseños de nuevos productos. El caso de estudio en este proyecto fue un electrodoméstico con control de motor trifásico de velocidad variable, la determinación de los factores que influyen en las emisiones permitió reducir el tiempo de diseño y pruebas los cuales permiten reducir las emisiones radiadas por debajo de los límites marcados en la norma CFR47 Part 15-109 sin necesidad de un rediseño completo del control electrónico o sistema.

**REFERENCIAS**

- [1] CFR47 Part 15-109: Code of federal regulations 47, part 15 – Radio frequency devices, Section 109 Radiated emission limits.
- [2] Cartel SM2010-Car-20 del Simposio de metrología CENAM 2010. pp.1-6.
- [3] Cartel SM2010-Car-20 del Simposio de metrología CENAM 2010. Gráfica 1 pp. 4.
- [4] Manual rápido Minitab GE&Mabe M.C. David Balderas Rev. 4 2007 pp. 4-7.
- [5] ETP910E. Jennifer Johnson Rev. 7 2009 dr. Ge USA pp. 44.
- [6] Cartel SM2010-Car-8 del Simposio de Metrología CENAM 2010. pp.1-7.

# CÁLCULO DEL ERROR DE COLIMACIÓN DE LA RETÍCULA EN LOS EJES HORIZONTAL Y VERTICAL DE UN TEODOLITO

Carlos Antonio Rivera Orozco <sup>(1)</sup>, Miguel Moreno Jasqui <sup>(2)</sup>, Nefthali Pavel Montes de Oca Cortés <sup>(2)</sup>,  
María del Rosario Rodríguez Báez <sup>(1)</sup>

(1) Bufete de ingenieros industriales, S.C. Francisco Pimentel 4104 B Chihuahua, Chih, C.P. 31100  
Teléfono: 614- 419 3700; correo electrónico: info@bii.com.mx

(2) Abreco Topografía Puente de la Morena 88 Del. Benito Juárez, México D.F. C.P. 03800  
Teléfono: 55- 2614 9555; correo electrónico: miguel@abreco.com.mx

**Resumen:** La norma ISO 17123 parte 3, describe el procedimiento para realizar pruebas de precisión a los teodolitos; los cálculos de las varianzas se explican para cada eje, pero el cálculo del error de colimación de la retícula sólo se presenta para el eje vertical. Este trabajo presenta los ejercicios realizados para deducir el cálculo del error de colimación de la retícula en el eje horizontal y explica su utilidad para el ajuste, calibración y evaluación metrológica de los teodolitos.

## 1. INTRODUCCIÓN

El teodolito es un instrumento de medida integrado por los sistemas óptico y mecánico, algunos más nuevos incluyen un sistema electrónico con un dispositivo visualizador digital. En todos los casos, las mediciones de ángulo que se realizan tienen como referencia dos círculos unitarios perfectos, trazados sobre ejes ortogonales (horizontal y vertical) cuyos centros coinciden y están ubicados en la intersección de los ejes de movimiento del instrumento que, por diseño, tiene capacidad de tomar lecturas de un mismo punto en dos posiciones mutuamente complementarias primera (I) y segunda (II). Todo lo anterior proporciona al teodolito propiedades autoconsistentes sobre las que están diseñadas las pruebas y cálculos estadísticos en la norma ISO 17123 parte 3 [1].

El apartado 2 de este trabajo describe los enfoques de las pruebas de precisión del teodolito; también se presentan los ejercicios realizados para estudiar el concepto del “índice del error vertical”<sup>1</sup> (que se menciona en la norma) y la deducción de los cálculos para el “índice del error horizontal” (que no se menciona en la norma). El apartado 3 describe las pruebas realizadas en un instrumento intervenido y presenta los resultados de las pruebas en el laboratorio. El apartado 4 relaciona los conceptos de los “índices del error”, con los resultados de las pruebas de precisión y la expresión de la incertidumbre.

<sup>1</sup> La norma presenta este concepto como «vertical index error,  $\delta_v$ » [2], en el desarrollo del trabajo se explica la transición hacia el concepto «error de colimación de la retícula» que describe mejor su naturaleza.

Los estudios que soportan este trabajo se realizaron en sesiones celebradas en ABRECO entre octubre de 2010 y julio de 2011, utilizando como auxiliar un libro de Excel programado con los algoritmos de la norma 17123 – 3; las pruebas en el laboratorio se realizaron los días 15 y 21 de julio de 2011.

## 2. PRUEBAS DE PRECISIÓN ISO 17123 – 3

La norma describe los procedimientos para realizar en campo, pruebas de precisión; los procesos también son idóneos para realizarse en condiciones de laboratorio; aunque esto cambia el enfoque experimental y modifica el sentido de la información que se obtiene. El subapartado 2.1 describe con brevedad los enfoques de cada prueba, la **tabla 3** sintetiza las fuentes que aportan variabilidad bajo el arreglo seleccionado para el laboratorio de ABRECO. El subapartado 2.2 presenta el concepto «error de colimación de la retícula», para cada eje.

### 2.1. Enfoques de las pruebas de precisión

Como se indicó antes, la norma describe las pruebas en campo, con el objetivo de realizar la confirmación metrológica del teodolito. Bajo estas condiciones intervienen factores que aportan variabilidad como: (1) características del instrumento (**tabla 1**), (2) soporte del instrumento, (3) distribución de los puntos<sup>2</sup>, (4) visibilidad de los

<sup>2</sup> La prueba horizontal se realiza midiendo de 4 a 5 puntos distribuidos en el eje horizontal en una circunferencia imaginaria centrada en el teodolito, con radio entre (100 y 250) m; la prueba vertical se realiza midiendo 4 puntos distribuidos en el rango de 30 ° de una vertical a una distancia aproximada de 50 m

puntos y (5) condiciones ambientales (**tabla 2**). La norma indica que, a diferencia de las pruebas en campo, a las pruebas de laboratorio no les afectan las condiciones ambientales, pueden resultar más caras y ofrecen niveles de precisión mayores [3].

**Tabla 1.** Características de diseño del teodolito que aportan variabilidad a la medición

Característica	Efecto en la medición
Aumentos del telescopio	Legibilidad del punto
Resolución óptica	Precisión de colimación
Diseño de retícula	Exactitud de colimación
Resolución del indicador	Incertidumbre de lectura
Construcción del teodolito	Precisión de medida
Desgaste del sistema	Precisión de medida
Tripié (soporte)	Estabilidad al enfoque

**Tabla 2.** Condiciones ambientales de campo que aportan variabilidad a la medición

Condiciones	Efecto en la medición
Humedad	Interferencia óptica por el vapor de agua en el ambiente
Temperatura	Interferencia óptica por efecto de la radiación solar
Distancia	Legibilidad del punto
Iluminación	Legibilidad del punto Legibilidad de escala (instrumentos mecánicos)

Considerando lo anterior, las pruebas de precisión tienen enfoques que dependen del sitio dónde se realizan (independientemente del personal). En las pruebas de campo se privilegian las condiciones de uso particular, en las pruebas de laboratorio se privilegia el desempeño intrínseco del sistema de medida. Las pruebas de campo permiten conocer si el instrumento se ajusta para un fin propuesto sin discriminar las fuentes de variabilidad; las pruebas de laboratorio permiten conocer si el instrumento mantiene las características metrológicas bajo las cuales fue diseñado por discriminación de fuentes de variabilidad.

Para minimizar las fuentes de variabilidad aportadas por el instrumento y las fuentes aportadas por las condiciones ambientales, en ABRECO se habilitó un cuarto de pruebas en planta baja, climatizado, con iluminación uniforme; un pedestal fijado con firmeza

al suelo y dos juegos de colimadores (uno por cada eje); lo anterior permite suponer que las pruebas de precisión se realizan bajo las condiciones experimentales que se desglosan en la **tabla 3** donde se indican las fuentes de variabilidad cuyos residuales son despreciables.

**Tabla 3.** Fuentes de variabilidad del instrumento y ambientales en el laboratorio de ABRECO

Fuente de variabilidad	Despreciable
Aumentos del telescopio <sup>3</sup>	Sí
Resolución óptica <sup>3</sup>	Sí
Diseño de retícula <sup>3</sup>	Sí
Resolución del indicador	No
Construcción del teodolito	No
Desgaste del sistema	No
Tripié	Sí
Humedad	Sí
Temperatura	Sí
Distancia	Sí
Iluminación	Sí

## 2.2. Error de colimación de la retícula

La norma presenta el concepto «vertical index error» (**ecuación 1**) <sup>4</sup> con dos características particulares:

- Es independiente a la desviación estándar experimental.
- Conserva una orientación con respecto al valor de referencia, es decir, puede ser positivo o negativo.

Para comprender el concepto se buscaron, sin éxito, definiciones operativas en el cuerpo de la norma y en el vocabulario [5]; también llamó la atención que la norma no ofrece un equivalente para el índice del error horizontal. Mientras el tema permanecía

<sup>3</sup> Se desprecia esta fuente de variabilidad porque la habilitación de puntos se hace por medio de colimadores enfocados al infinito, con retículas simples e iluminación independiente LED lo que permite enfocar con nitidez la coincidencia de la cruz filar del colimador con la correspondiente del teodolito, independientemente del número de aumentos del telescopio y su resolución óptica.

<sup>4</sup> Estas ecuaciones se presentan como la ecuación 34 en la norma, salvo que no incluyen el subíndice "V" [4].

abierto, se realizaba la validación de los algoritmos en Excel que incluían los cálculos de la **ecuación 1** en los datos del eje vertical y los cálculos de los errores de las lecturas complementarias del mismo punto<sup>5</sup> como se muestra en la **ecuación 2**; al realizar el análisis de los datos se observó que los errores de las lecturas complementarias horizontales tenían el mismo comportamiento que los cálculos intermedios para el índice del error vertical y con esta evidencia se dedujo la **ecuación 3** como la correspondiente horizontal de la **ecuación 1**; es decir, el «horizontal index error».

$$\delta_{Vi} = \frac{1}{n \times t} + \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^4 \frac{x_{j,k,I} + x_{j,k,II} - 360^\circ}{2} \quad (1)$$

$$\delta_V = \frac{\sum_{i=1}^4 \delta_{Vi}}{4}$$

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.

$$\begin{aligned} \text{Si } x_{j,k,I} < 180^\circ &\rightarrow e_k = x_{j,k,I} - x_{j,k,II} + 180^\circ \\ \text{Si } x_{j,k,I} \geq 180^\circ &\rightarrow e_k = x_{j,k,I} - x_{j,k,II} - 180^\circ \end{aligned} \quad (2)$$

Donde  $e_k$  = error de medida en el objetivo  $k$ .

$$\delta_{Hi} = \frac{1}{n \times t} + \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^5 e_k \quad (3)$$

$$\delta_H = \frac{\sum_{k=1}^4 \delta_{Hi}}{4}$$

Donde  $\delta_{Hi}$  = índice de error horizontal de la serie  $i$ ;  $\delta_H$  = índice de error horizontal del instrumento. Es oportuno indicar que  $t = 4$  en la **ecuación 1**, pero  $t = 5$  en la **ecuación 3**; esto porque la norma ISO 17123-3 indica 4 objetivos para la prueba vertical y 5 para la prueba horizontal.

Resuelto lo anterior aún quedaba por identificar la fuente del error en el instrumento, al inicio se pensó

<sup>5</sup> Curiosamente el cálculo de los residuales para la desviación estándar experimental horizontal no requieren los errores por lectura complementaria del mismo punto, por lo que el laboratorio considera como una innovación al método la adición de este algoritmo.

que se trataba de la desviación de los ejes de rotación del teodolito, sin embargo se descartó la idea cuando por accidente se realizó una corrida de lecturas con un instrumento desajustado de la retícula y se observó en Excel un comportamiento constante en los errores de las lecturas complementarias. El experimento se repuso haciendo pruebas a un teodolito intervenido en la retícula por una desviación conocida en el eje horizontal y en el eje vertical; los resultados confirmaron que los «índices de error» de cada eje reportaban el valor del error inducido. Se concluyó que, por sus características, era más apropiado nombrar estos cálculos bajo el concepto «error de colimación de la retícula».

### 3. PRUEBAS DEL TEODOLITO INTERVENIDO

Para probar las deducciones del apartado 2.2 se realizaron pruebas de precisión en el laboratorio utilizando un teodolito intervenido por una desviación horizontal  $e_D$  que toma como referencia el desplazamiento de la retícula en primera posición, el objetivo del experimento era demostrar que los resultados de los cálculos eran similares al error inducido en la retícula, para lo cual se aplicó el proceso que sigue:

- 1\_ Alinear en cero, en primera posición, la retícula ajustada con la cruz filar del colimador.
- 2\_ Pasar a segunda posición por medio de la vuelta de campana del telescopio.
- 3\_ Alinear la retícula con el colimador  $k$ , en el dispositivo visualizador se lee  $x_{\cdot,k,II} = 180^\circ$
- 4\_ Desplazar el telescopio, en el eje horizontal, el ángulo deseado<sup>6</sup> para la desviación  $e_D$ ; en el dispositivo visualizador se lee  $x_{\cdot,k,II} = 180^\circ + e_D$
- 5\_ Ajustar la retícula (utilizando punzón) hasta alinear con la cruz filar del colimador; con esta acción se conserva la lectura  $x_{\cdot,k,II} = 180^\circ + e_D$  en el dispositivo visualizador.
- 6\_ Pasar a primera posición por medio de la vuelta de campana del telescopio.
- 7\_ Alinear la retícula intervenida con la cruz filar del colimador.

Con el proceso anterior el dispositivo visualizador debe presentar una lectura  $x_{\cdot,k,I} = 0^\circ - e_D$ ; el

<sup>6</sup> Si el desplazamiento en segunda posición es  $180^\circ - e_D$  el error inducido en primera posición se observa “desviado a la derecha”, es decir, se trata de un error positivo; por lo tanto cuando el desplazamiento es  $180^\circ + e_D$  el error inducido es negativo.

algoritmo es similar para intervenir el instrumento para las pruebas en el eje vertical.

El 15 de julio de 2011 se realizaron 4 pruebas para el eje horizontal, el 21 de julio de 2011 se realizó una prueba para el eje vertical. Se eligieron valores  $e_D > 60'$ , lo suficientemente grande para reducir el efecto del error aleatorio. Los datos experimentales sólo se realizaron para el juego  $j = 1$ , los valores para los 2 juegos y las 4 series restantes se alimentaron con estos datos, los cálculos se realizaron en Excel con las **ecuaciones 1, 2 y 3**. Para las pruebas se usó el teodolito marca South Mod. ET-10 (n.s. T69417) con resolución de  $10''$  y con precisión –por diseño–  $\sigma_{THEO} = 10''$ .

La prueba de hipótesis queda como sigue:

$H_0$ : Si  $\delta_H \leq \Delta_- \cup \Delta_+ \leq \delta_H$  la ecuación 3 no es correcta.

$H_1$ : Si  $\Delta_- < \delta_H < \Delta_+$  la ecuación 3 es correcta.

Donde  $\Delta_-$  = límite inferior aceptado =  $e_D - 2\sigma_{THEO}$ ;  
 $\Delta_+$  = límite superior aceptado =  $e_D + 2\sigma_{THEO}$

La **tabla 4** presenta los resultados de las pruebas horizontales.

**Tabla 4. Resultados de las pruebas horizontales realizadas al teodolito el 2011-07-15**

Teodolito	$e_D ["]$	$\sigma_{THEO} ["]$	$\delta_H ["]$	$H_0$
ET-10	-120	10	-128	Falsa
ET-10	-60	10	-56	Falsa
ET-10	+ 60	10	74	Falsa
ET-10	+ 120	10	118	Falsa

La prueba para el eje vertical se realizó con el mismo teodolito, con un error inducido de  $5'$ , los resultados se muestran en la **tabla 5**. En este caso no se realizó prueba de hipótesis por considerar que la **ecuación 1** está suficientemente validada;

**Tabla 5. Resultados de las prueba vertical realizada al teodolito el 2011-07-21**

$e_D$	$\sigma_{THEO}$	$\delta_V$
$5'$	$10''$	$4'53,8''$

#### 4. DISCUSIÓN

Los resultados del error de colimación de la retícula en los ejes horizontal y vertical corresponden a la evaluación del sesgo del instrumento que tiene como referencia el círculo unitario de cada eje.

Estas pruebas deben realizarse en campo como parte de buenas prácticas de medición para conocer desajustes del instrumento por mal uso o daños por transportación, en el entendido que las incertidumbres de los resultados serán mayores a las observadas en el laboratorio.

Por otra parte, las pruebas de laboratorio bajo estas condiciones son útiles para (1) calificar la idoneidad del instrumento de medida en términos de la exactitud requerida para un proyecto, (2) evaluar el desgaste del instrumento en el tiempo, (3) evaluar la efectividad del mantenimiento realizado al teodolito y el ajuste de la retícula.

#### 5. CONCLUSIONES

El conocimiento de los enfoques de las pruebas para teodolitos permite a los usuarios analizar la información que producen; conocer el origen del «error de colimación de la retícula» permite un mayor enfoque en el análisis de datos sobre el desempeño del teodolito en pruebas de campo (ajuste al fin propuesto) o pruebas de laboratorio (confirmación metroológica).

#### 6. REFERENCIAS

- [1] International Standard ISO 17123 – 3, Optics and optical instruments – Field procedures for testing geodetic and surveying instruments – Part 3: Theodolites, First Edition 2001-12-01, 21 p.
- [2] *Ibidem*, p. 9
- [3] *Ibidem*, apartado 4.1, párrafo 4, p.2
- [4] *Ibidem*, apartado 6.3, p.9
- [5] International Standard ISO 17123 – 1, Optics and optical instruments – Field procedures for testing geodetic and surveying instruments – Part 1: Theory, Second Edition 2010-10-15, 35 p.

# ESTIMACIÓN DE VOLUMEN DE PARTÍCULAS AGLOMERADAS USANDO RECONSTRUCCIÓN TRIDIMENSIONAL BASADA EN UN SENSOR DE DESPLAZAMIENTO LÁSER

Jonny Paul Zavala De Paz, Eduardo Castillo Castañeda

Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, Unidad Querétaro, I.P.N.  
Cerro Blanco No. 141, Col. Colinas del Cimatarío, C. P. 76090, Santiago de Querétaro, Qro., México.  
[jzavalad0900@ipn.mx](mailto:jzavalad0900@ipn.mx)

**Resumen:** En este trabajo se presenta una técnica y datos experimentales de la reconstrucción tridimensional de partículas aglomeradas usando un sensor de desplazamiento láser. La técnica permite estimar el volumen de las partículas que miden menos de 1mm. Los aglomerados estudiados en este trabajo fueron generados a partir de un proceso de aglomeración de leche en polvo. Para validar esta técnica, un sistema mecánico fue construido; el cual permite el montaje del sensor de desplazamiento láser que se mueve en el eje z, como también un sistemas de posicionamiento angular donde se colocan los aglomerados y estos puedan rotar 360°.

## 1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad los sistemas de reconstrucción tridimensional han adquirido gran importancia debido a los avances que se han producido desde el punto de vista computacional y gracias a la integración y desarrollo de nuevos sensores. Frutos de estos avances tecnológicos se ha producido, primero, el desarrollo de escáneres 2D que permite digitalizar objetos planos y después, la aparición de escáneres 3D que permiten digitalizar objetos con volumen [1]-[3].

Durante mucho tiempo se han utilizado sistemas de metrología basados en el contacto directo como son las máquinas por coordenadas. La precisión, el tiempo de barrido y el deterioro de la superficie, junto con la aparición e implementación de nuevas técnicas ópticas y los adelantos electrónicos y computacionales, son algunas de las razones para reemplazar la técnica por sistemas ópticos. Diferentes métodos ópticos, como interferometría en luz blanca y monocromática [4][5], interferometría Moiré, proyección de franjas triangulación láser [6][7], compiten en efectividad, tiempo de análisis, resolución, costo y rango de medidas para el diseño de sistemas de reconstrucción 3D.

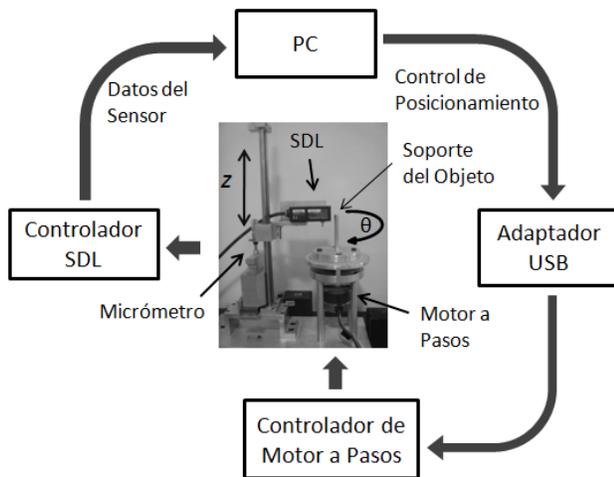
En los trabajos [8]-[14] se presentan diferente métodos ópticos para la medición 3D. Los sistemas ópticos de reconstrucción tridimensional son utilizados en la industria debido a las características no invasivas, facilidad de implementación, amplio rango de campo de observación y resoluciones adecuadas. Dentro del amplio rango de métodos

ópticos, la técnica de triangulación láser ofrece características interesantes, destacándose la facilidad en la implementación y reconstrucción de objetos.

En este trabajo se presenta un sistema de reconstrucción tridimensional basado en un sensor de desplazamiento láser (SDL). Este sensor trabaja sobre el principio de triangulación laser [15]-[17]. El sistema está formado por varios módulos, como son: sistema de posicionamiento lineal, sistema de posicionamiento angular, soporte del objeto, control de motor a pasos, control del SDL procesamiento de la información y visualización.

## 2. DESCRIPCION DEL SISTEMA

El sistema desarrollado en este trabajo es presentado en la figura 1. El sistema consiste en un sistema de posicionamiento lineal, en el cual está montado el SDL que se desplaza en el eje z utilizando un micrómetro. El sensor está montado sobre una base que le permite deslizarse por unos rieles, éste está conectado a un controlador que nos permite obtener el valor de la medición que arroja el sensor con respecto al objeto a medir. Los datos del sensor son extraídos por la PC a través del controlador del sensor.



**Fig. 1.** Sistema de reconstrucción tridimensional.

Un sistema de posicionamiento angular, éste consiste en posicionar a ciertos grados el objeto, en este caso la partícula, el cual tiene incrementos en grados ( $\Delta\theta$ ). Este sistema tiene una base giratoria que consta de un soporte donde va colocado el objeto. La base giratoria es movida utilizando un motor pasos, éste es manipulado usando un controlador de motor a pasos, lo que permite tener desplazamientos cada  $0.9^\circ$  por paso, teniendo un total de 400 pasos por vuelta (cada  $360^\circ$ ).

Se desarrollo un programa con un lenguaje de alto nivel para el control del sistema, donde desde la PC se crea una interfaz para que el usuario pueda obtener una nube de puntos del objeto a digitalizar.

El sistema de reconstrucción tridimensional presentada está basada en un sensor de desplazamiento láser (Modelo LK-G10 de KEYENCE). Este sensor trabaja sobre el principio de triangulación láser. La Tabla 1 muestra las especificaciones del sensor utilizado.

**Tabla 1.** Especificaciones del SDL.

Longitud de Referencia	10 mm
Rango de Medición	$\pm 1$ mm
Tipo de Láser	Diodo Láser
Diámetro del Spot	20 $\mu$ m
Resolución	0.01 $\mu$ m

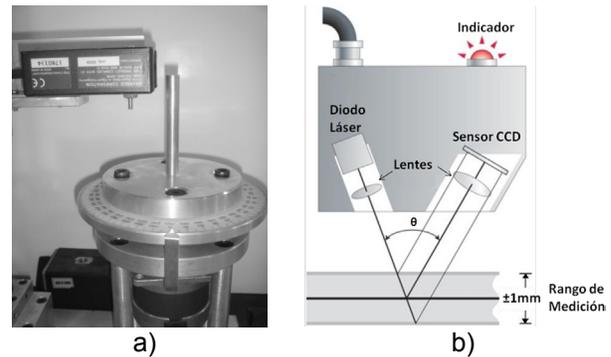
### 3. ADQUISICIÓN DE DATOS

Con este sensor podemos obtener la distancia de un objeto en una determinada posición. Al encontrar la distancia ( $r$ ), se tienen las tres coordenadas que

conforman la posición completa de un punto ( $x, y, z$ ). Cuando se obtienen una cantidad de puntos de un objeto, se puede reconstruir éste virtualmente.

Una vez que se conoce con exactitud la arquitectura del sistema y los elementos que modelan el sistema (distancias, orientaciones, escalados, etc.), se hace necesario el cálculo de coordenadas espaciales del objeto a digitalizar. Las coordenadas espaciales del objeto determinan la geometría de éste.

El objeto fue montado sobre el soporte de la base giratoria, como se presenta en la figura 2a. El SDL se colocó a una distancia de 10 mm al centro de la base, donde se empezó a obtener el valor de la distancia adquirida por el sensor. La figura 2b muestra el rango de medición del SDL.



**Fig. 2.** a) Sistema de posicionamiento angular. b) Rango de medición del SDL.

En la figura 3 se presenta el método utilizado para calcular profundidades  $D$ , es decir, las distancias entre los puntos de la superficie del objeto  $P$  y el sistema de CCD-láser, es el de triangulación [18]. El proceso de triangulación con láser consiste en calcular la profundidad  $D$  a la que se encuentra cada uno de los puntos de la superficie del objeto, mediante un sistema de coordenadas. Para ello el haz láser incide sobre la superficie del objeto y se adquieren un conjunto de puntos del objeto con el haz reflejando sobre éste.

El principio de adquisición de este proceso es el siguiente. Dados dos puntos  $C$  y  $L$  de los que se conoce la distancia que los separa  $B$ , es posible conocer la posición exacta que ocupa un punto  $O$  respecto a  $C$  y  $L$ , si además se conocen que los ángulos  $(\theta_1, \theta_2)$  forman el punto  $O$  (centro) con respecto a la línea base que une  $C$  y  $L$ . Se entiende que  $C$  es la posición del CCD,  $L$  la posición del laser

y O la posición que se quiere estimar del objeto visible desde C y L. Si se denotan y conocen los puntos de vista del CCD y el láser respecto al objeto como los ángulos  $(\theta_1, \theta_2)$ , el esquema de triangulación queda como se muestra en la figura 3. La cual se ubica el objeto sobre la plataforma giratoria. El ángulo  $(\theta_3)$ , que forma el láser y el CCD es de  $75^\circ$ .

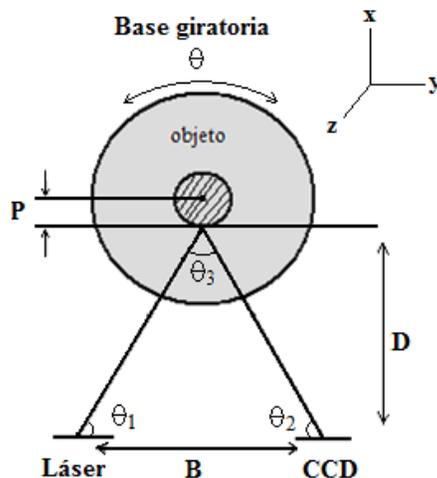


Fig. 3. Proceso de triangulación láser.

Cuando se coloca un objeto sobre el plano XY, el láser del sensor sufre una deformación debido a la geometría del objeto. La cantidad de desplazamiento que sufre cada punto del láser con el objeto respecto a la referencia, está relacionada con la altura  $(h)$  del objeto en ese punto.

Cuando la base gira tiene incrementos  $(\Delta\theta)$  para cada punto en el campo de vista del láser y posteriormente se calcula dividiendo el número de muestras  $(N)$  obtenidas en una rotación de  $360^\circ$ .

Entonces, para cualquier punto sobre la superficie, el radio  $(r)$  y el ángulo  $(\theta)$  fueron calculados. Conociendo las coordenadas polares, las coordenadas cartesianas  $(x, y)$  del sistema, fueron utilizadas las siguientes ecuaciones:

$$x = r \cdot \cos(\theta), \tag{1}$$

$$y = r \cdot \text{sen}(\theta), \tag{2}$$

$$z = h. \tag{3}$$

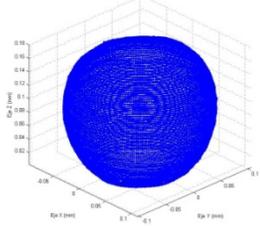
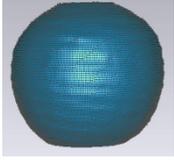
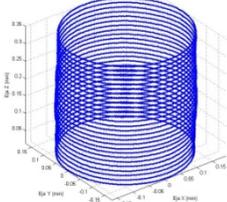
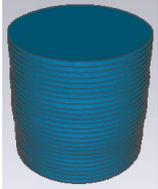
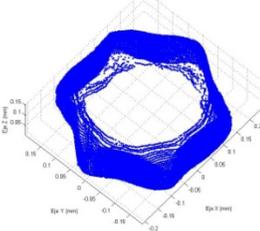
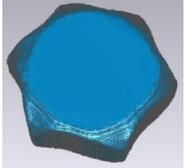
Para cada escaneo, el sensor se fue moviendo en la dirección del eje  $z$ . Para cada valor  $z$ , un escaneo fue realizado para obtener las coordenadas  $(x, y)$ .

## 4. RESULTADOS

### 4.1. Validación Experimental

Para validar esta técnica de reconstrucción tridimensional fueron utilizados objetos en forma de una esfera, un cilindro unitario y un prisma hexagonal. Se escaneó cada objeto hasta obtener la nube de puntos de cada uno. La Tabla 2 muestra los objetos usados para validar la técnica, la nube de puntos y su modelo en 3D.

**Tabla 2. Objetos utilizados para validar el sistema.**

<p><b>Esfera</b></p>		
<p><b>Cilindro Unitario</b></p>		
<p><b>Prisma Hexagonal</b></p>		

La Tabla 3 presenta los valores de los parámetros de forma de los objetos utilizados para validar el sistema.

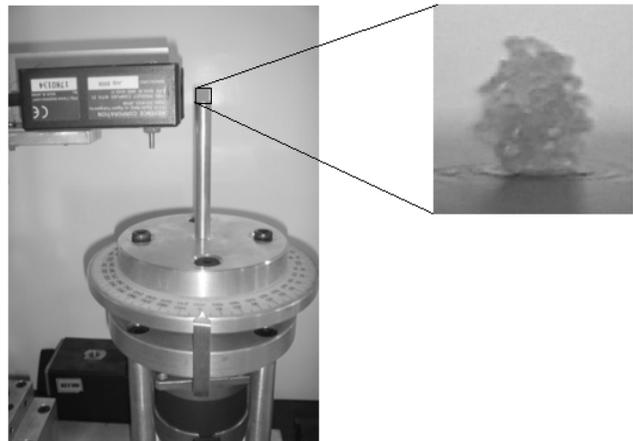
**Tabla 3. Valores de los parámetros.**

Objeto	Volumen Real (mm <sup>3</sup> ) V	Volumen (mm <sup>3</sup> ) V SDL	Error (%)	Área de Superficie Real (mm <sup>2</sup> )	Área de Superficie (mm <sup>2</sup> ) SDL	Error (%)
Esfera	4.502	4.422	1.777	13.331	13.028	2.272
Cilindro Unitario	32.812	31.997	2.483	56.089	48.741	7.618
Prisma Hexagonal	19.32	18.665	3.39	40.436	32.801	7.635

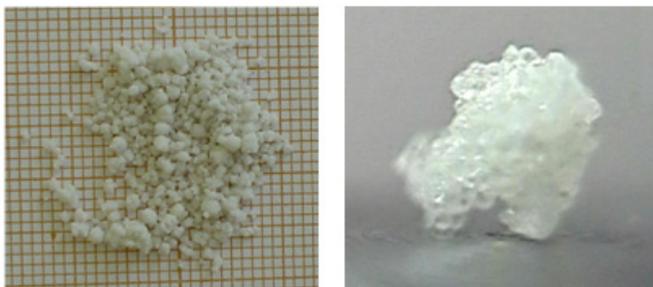
#### 4.2. Estimación de volumen de partículas aglomeradas

Para llevar a cabo la estimación de volumen de partículas se utilizaron aglomerados de leche en polvo que se obtuvieron utilizando la técnica de lecho fluidizado, como se muestra en la figura 4.

El experimento se realizó a una temperatura ambiente de 24°C. El aglomerado fue montado sobre el soporte de la base giratoria, como se presenta en la figura 5 y se realizaron 10 repeticiones por cada medición. El SDL se colocó a una distancia de 10 mm al centro de la base.



**Fig. 5.** Partícula aglomerada sobre la base giratoria.

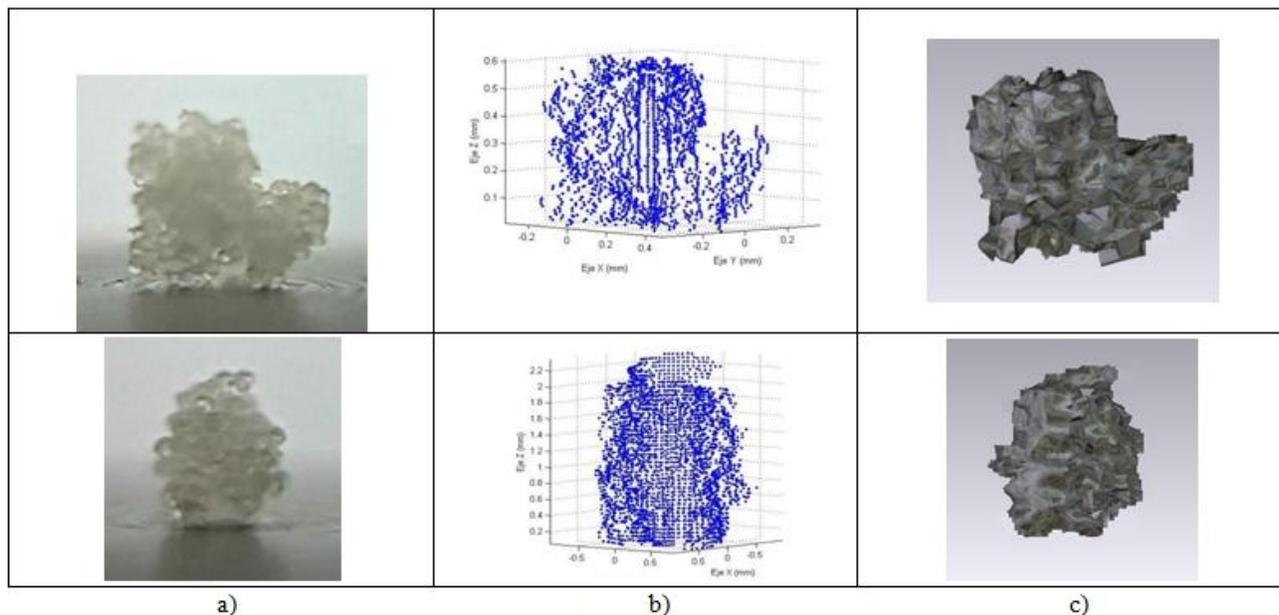


a)

b)

**Fig. 4.** a) Muestra de aglomerado. b) Vista de un aglomerado.

La figura 6 presenta imágenes de algunos aglomerados, la nube de puntos obtenida con la técnica de reconstrucción tridimensional basada en el SDL, y una representación 3D texturizada del aglomerado.



a)

b)

c)

**Fig. 6.** a) Aglomerado, b) Nube de puntos y c) Modelo 3D.

## 5. CONCLUSIONES

Se presentó una técnica de reconstrucción tridimensional para la estimación de volumen de partículas aglomeradas usando un sensor de desplazamiento láser. El sistema implementado consta de un sistema de posicionamiento lineal y angular que permite el escaneo de dichas partículas y finalmente obtener un modelo 3D.

## REFERENCIAS

- [1] Levoy M., Pulli K., Curless B., Rusinkiewicz S., Koller D., Pereira L., Ginzton M., Anderson S., Davis J., Ginsberg J., Shade J., Fulk D. "The Digital Michelangelo Project: 3D Scanning of Large Statues". Proceedings of ACM SIGGRAPH'00, July 2000, pp. 131-144.
- [2] Rocchini C., Cignoni P., Montani C., Pingi P., Scopigno R. "A low cost 3D scanner based on structured light". Proceedings EUROGRAPHICS'01. Vol 20 (3), 2001, pp. 299-308.
- [3] Serra J., Varona X., López A., Roca X., Villanueva J. "P3: a three-dimensional digitizer prototype". Proceedings IX Spanish Symposium on Pattern Recognition and Image Analysis. Vol. 1, 2001, pp. 315-322.
- [4] P. Sandoz, G Tribillon, H. Perrin. High resolution profilometry by using phase calculation algorithms for spectroscopic analysis of White light interferograms, Journal of Moderns Optics, 43(4): 701-708, 1996.
- [5] P. Sandoz, An algorithm for profilometry by white-light phase-shifting interferometry, Journal of moderns optics, 43(8): 1545-1554.
- [6] M. Costa, Surface inspection by an optical triangulation method, Opt. Eng., Vol. 35 (9) 1996, pp. 2743-2747.
- [7] M. Rioux, Laser range finder based on synchronized scanners, Applied Optics, Vol. 23 (21), 1984, pp. 3837-3844.
- [8] Blais, F. A review of 20 years of range sensors development. *J. Electronic Imaging* **2004**, 13, 231-240.
- [9] Jarvis, R.A. A perspective on range finding techniques for computer vision. *IEEE Trans. Pattern Anal. Mach. Intell.* 1983, 5, 122-139.
- [10] Besl, P.J. Active, optical range imaging sensors. *Mach. Vision Appl.* 1988, 1, 127-152.
- [11] Tiziani, H.J. Optical metrology of engineering surfaces-scope and trends. In *Optical Measurement Techniques and Applications*; Rastogi, P.K., Ed.; Artech House: Boston, MA, 1997; pp. 15-50.
- [12] Chen, F.; Brown, G.M.; Song, M. Overview of three-dimensional shape measurement using optical methods. *Opt. Eng.* 2000, 39, 10-22.
- [13] Beraldin, J.A.; Blais, F.; Cournoyer, L.; Godin, G.; Rioux, M. Active 3D sensing, *NRC Publication Number*, Technical Report 44159, Ottawa, 2001.
- [14] Nitzan, D.; Brain, A.E.; Duda, R.O.; The measurement and use of registered reflectance and range data in scene analysis, *Proceedings of the IEEE*, New York, February 1977; 65, pp. 206-220.
- [15] Patiño A., Meneses J. "Optic system for mensuration of metrological parameters of the foot". Proceedings of SPIE, 2004.
- [16] Patiño A., Miranda D. "Scanner 3D de objetos a 360° de observación". Revista Colombiana de Física, Vol. 35 (1), 2003, pp. 188-191.
- [17] Xiao-Xue C., Xian-Yu S., Lu-Rong G. "Automated measurement method for 360° profilometry of 3D diffuse objects". Applied Optics, Vol. 30 (10), 1991, pp. 1274-1278.
- [18] Klette R., Schlüns K. Koschan A., Computer Vision: Three-dimensional data from images, Springer, 1998, Singapore.

# REPETIBILIDAD Y REPRODUCIBILIDAD DE MÉTODOS GENERALES DE ANÁLISIS DE TIPO CUALITATIVO. CASO ESPECIAL: ASPECTO DE LA SOLUCIÓN.

Olvera María de los Ángeles, Valencia Ana Carolina.  
 Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química  
 Cd. Universitaria, Edificio A PB Laboratorio A004  
 56223759 extensión 108  
 maot@unam.mx

## Resumen

Para un método de prueba cualitativo de carácter binario cuya respuesta es la apreciación con algún órgano de los sentidos se propone aplicar la metodología “acordancia” y “concordancia” modificada, donde en lugar de participar diferentes laboratorios participen los analistas que llevan a cabo la prueba y tener la equivalencia de un estudio de precisión intermedia. Para el control y la vigilancia este trabajo considera que también se evalúe la calidad de la preparación de las soluciones mediante la incertidumbre en porcentaje porque de su preparación depende el resultado cualitativo ya que estas soluciones son la referencia.

## 1. INTRODUCCIÓN

Los métodos cualitativos son la base de varios métodos generales de análisis que son considerados en diferentes farmacopeas: Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos (FEUM) (1), United States Pharmacopeia (USP), European Pharmacopoeia (EPH). Los resultados obtenidos usando variables cualitativas son de gran interés porque tienen un fuerte impacto en la salud y son la base para la toma de decisiones para que un medicamento o insumo salga a la venta. Esa importancia trae como consecuencia que estos resultados como cualquier otro cuantitativo sea evaluada su calidad con un parámetro universal.

En las Farmacopeas están incluidos varios tipos de métodos que pueden considerarse de tipo cualitativo porque la decisión se toma de una respuesta de tipo binario sí/no o solo la presencia de un determinado analito a una respuesta instrumental, para ubicar el tipo de análisis que se especificara en este trabajo hemos clasificado las medidas de acuerdo al diagrama 1.

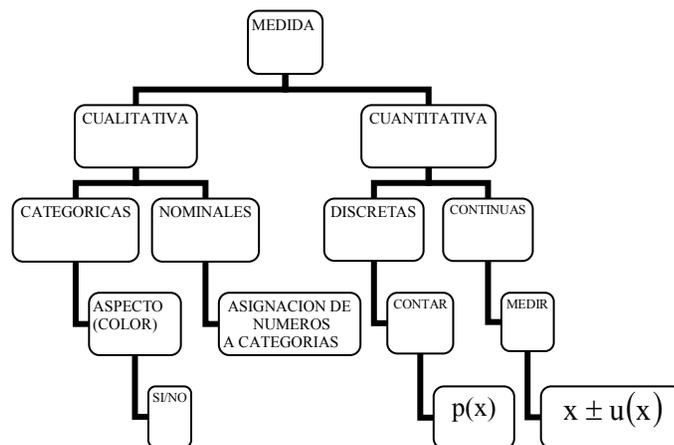


Diagrama 1. Métodos de medida.

La diferencia entre un valor cuantitativo continuo un valor cuantitativo discontinuo y un valor cualitativo es la forma como se expresan. Un valor cuantitativo continuo se expresa con el valor estimado y una incertidumbre asociada la cual nos indica el intervalo dentro del cual tenemos la seguridad de que se encuentra el valor verdadero. Esa incertidumbre nos indica la dispersión del resultado. (2) En cambio un resultado cuantitativo discontinuo se expresa mediante un número y se le asocia una probabilidad de error. Un resultado cualitativo tiene varias formas de expresarse, por ejemplo un valor binario (sí/no), o un número asignado a una categoría, a cualquier forma se le asocia una probabilidad de error.

Variables cualitativas recogen características categóricas o atributos se conocen como variables categóricas y nominales, las categóricas por ejemplo un color, y las nominales se les da un número a las categorías, por ejemplo sexo 1 mujer, 0 hombre. Dentro de las variables cualitativas son las que se pueden expresar con números, pero estas pueden ser discretas contar y continuas medir.

Dentro de los valores cuantitativos tenemos un resultado binario (si/no) que se obtiene mediante una respuesta instrumental: colorimetría, fluorescencia, voltaemperometría etc...La presencia o no de un determinado analito depende del nivel al que interese detectarlo esto es al del límite de detección o a un nivel superior, se establece la respuesta instrumental a un patrón y cada muestra se compara con esa respuesta instrumental del patrón. Esta última opción puede tenerse un número al que se le asocia una incertidumbre.

Para variables cualitativas varias son las formas en las que se han expresado ese parámetro universal para evaluar la calidad. Walter Bich y Francesca Pennechi (3) usan la distribución de Poisson para estimar la incertidumbre en las medidas por conteo. Para estimar la probabilidad se han usado métodos Bayesianos (4) En el 2002 con la finalidad de encontrar una equivalencia con las medidas cualitativas y lo que la ISO 5725 propone para los estudios de precisión en medidas cuantitativas Langton (5) propuso el equivalente cualitativo de repetibilidad un término denominado "acordancia" (*accordance*) y el equivalente de reproducibilidad "concordancia" (*concordance*) en estudios colaborativos de medidas cualitativas en métodos microbiológicos. Posteriormente en el 2004 Hilko Van Der Voet y Leo W.D. (6) usan estos términos para un estudio colaborativo de microbiología de alimentos y en el 2010 Wilrich (7) aplica los mismos términos en otro estudio de intercomparación.

El documento JCGM\_100\_2008 (1) establece las reglas generales para evaluar y expresar la incertidumbre de las medidas de tipo cuantitativo y el documento ISO 5725-3 es una norma auxiliar para estimar la precisión intermedia a través de la expresión de la repetibilidad y la reproducibilidad también para medidas cuantitativas,

AENOR (8) recomienda a través de su documento: Estimación de la incertidumbre. Medidas y ensayos, expresar la incertidumbre mediante estudios de precisión en los casos en los que no se puede modelar el proceso tal y como lo entiende la Ley de propagación de incertidumbres. Este trabajo basándose en la recomendación de AENOR y en la propuesta de Langton presenta una propuesta del uso de los estadísticos para estimar la acordancia y concordancia para expresar la incertidumbre de

medidas cualitativas donde el resultado es una respuesta binaria y lo ejemplifica con un método general de análisis con este tipo de respuesta particularmente el MGA Aspecto de la solución

## 2. METODOLOGÍA

### 2.1. "Acordancia" (Acordance) y "Concordancia" (Concordance)

#### 2.1.1. "Acordancia" (Acordance)

La "acordancia" corresponde a la repetibilidad de variables cuantitativas, sin embargo no es una medida de la variabilidad sino del grado de cercanía entre resultados, ya que estamos interesados en obtener resultados similares. La acordancia es reconocida con la letra  $\hat{A}_i$  y se define para datos balanceados como el cociente del número de pares idénticos dentro del laboratorio y el número de posibles pares dentro del laboratorio.

$$\hat{A}_i = \frac{NIP}{NPP}$$

NIP = número de pares idénticos dentro del laboratorio

NPP = número de posibles pares dentro del laboratorio

$$NIP = k_i(k_i - 1) + (n - k_i)(n - k_i - 1)$$

$$NPP = n(n - 1)$$

n = número de experimentos por cada laboratorio

$k_i$  = número de experimentos obtenidos en el laboratorio con resultados positivos.

La acordancia global estimada corresponde al promedio de las acordancias estimadas para cada laboratorio.

$$\bar{A} = \frac{1}{L} \sum_{i=1}^L \frac{k_i(k_i - 1) + (n - k_i)(n - k_i - 1)}{n(n - 1)}$$

L corresponde al número de laboratorios involucrados en el experimento.

Para una interpretación de precisión intermedia L corresponde al número de analistas involucrados en el experimento. Y n corresponde al número de experimentos por cada analista y k el número de

experimentos obtenidos por cada analista con resultados positivos.

**2.1.2. “Concordancia” (Concordance)**

La concordancia corresponde a la reproducibilidad para variables cuantitativas, se conoce con el símbolo  $\hat{C}$  y es puede ser estimada usando dos modelos matemáticos equivalentes basados en

$$\hat{C} = \frac{\sum_{i=1}^L \left( k_i \left( \sum_{j=1}^L k_j - k_i \right) + (n - k_i) \left( nL - \sum_{j=1}^L k_j \right) - (n - k_j) \right)}{\ln(nL - n)}$$

Incluyendo la “acordancia”

$$\hat{C} = \frac{2r(r - nL) + nL(nL - 1) - AnL(n - 1)}{n^2L(1 - 1)}$$

n = número de experimentos por cada laboratorio

$k_i$  = número de experimentos obtenidos en el laboratorio con resultados positivos.

L = número de laboratorios involucrados en el experimento

A = acordancia

r = número total de experimentos obtenidos en todos los laboratorios con resultados positivos

Para una interpretación de precisión intermedia L corresponde al número de analistas involucrados en el experimento. Y n corresponde al número de experimentos por cada analista y k el número de experimentos obtenidos por cada analista con resultados positivos. r se interpreta como el número de experimentos obtenidos con resultados positivos por todos los analistas.

**2.2. Aspecto de la solución**

Este método se basa en la comparación visual de la claridad u opalescencia de la muestra en solución contra patrones de referencia bajo condiciones establecidas. La solución se considera clara si la difusión de la luz es igual a la del agua o el disolvente utilizado, examinándolos bajo las condiciones descritas en el MGA o si su opalescencia no es mas intensa que la suspensión de referencia. En cuanto al grado de opalescencia se puede decir que la solución es ligeramente opalescente, si su opalescencia está entre la de la suspensión de referencia I y la suspensión de referencia II. La solución es opalescente si su opalescencia está entre la suspensión de referencia

II y la suspensión de referencia III. La solución es muy opalescente, si su opalescencia está entre la suspensión de referencia III y la suspensión de referencia IV. Las suspensiones de referencia I a IV se preparan de acuerdo con lo indicado en la tabla 1. Cada suspensión se debe mezclar y agitar perfectamente antes de su uso.

**Tabla 1.** Suspensiones de referencia

	I	II	III	IV
Patrón de referencia (mL)	5,0	10,0	30,0	50,0
Agua (mL)	95,0	90,0	70,0	50,0

La monografía individual del fármaco indica el requisito a cumplir para esta prueba, por ejemplo el Acenocumarol la prueba de especificación del fármaco sobre aspecto de la solución indica: Preparar una solución al 2% de la muestra, en solución de hidróxido de sodio 0,1mol/L. La solución es clara. Este tipo de prueba es considerada dentro de las binarias, si cumple la respuesta es sí, si no cumple la respuesta es no.

**2.3 Procedimiento. Estimación de la incertidumbre. Aspecto de la solución de Acenocumarol.**

**2.3.1. Definición del mensurando de tipo cualitativo.**

Una solución al 2% preparada en hidróxido de sodio en una concentración de 0,1 mol/L debe ser clara.

De acuerdo al MGA 0121 la solución de considera clara si la difusión de la luz es igual a la del agua o el disolvente utilizado bajo las siguientes condiciones: comparar los líquidos bajo luz difusa, en plano vertical, sobre fondo negro, manteniéndose separados entre sí por una distancia de 30 mm a 50 mm.

**2.3.2. Fuentes de incertidumbre.**

- a) Variabilidad en la preparación del patrón a comparación  
 En el caso del Acenocumarol el patrón que es el disolvente es una solución de hidróxido de sodio 0,1 mol/L. La incertidumbre combinada por la preparación del patrón está dada por:

$$u_{C_{NaOH}} = \sqrt{\left(\frac{\partial C_{NaOH}}{\partial n_{NaOH}}\right)^2 u_{n_{NaOH}}^2 + \left(\frac{\partial C_{NaOH}}{\partial V_{aforo}}\right)^2 u_V^2}$$

$n_{NaOH}$  = número de moles del NaOH  
 $V_{aforo}$  = aforo en la preparación de la solución

- b) Variabilidad en la preparación de la solución del fármaco

La monografía del Acenocumarol pide para aspecto de la solución preparar una solución al 2% esto significa dos gramos en cien mililitros.

$$u_{C_A} = \sqrt{\left(\frac{\partial C_A}{\partial m_A}\right)^2 u_{m_A}^2 + \left(\frac{\partial C_A}{\partial V}\right)^2 u_V^2}$$

$m_A$  = masa de Acenocumarol  
 $V$  = aforo en la preparación de la solución  
 $C_A$  = concentración

- c) Repetibilidad y reproducibilidad de la comparación

El estudio de precisión intermedia para variables cualitativas participan los analistas del laboratorio que hacen la prueba, cada analista repite 5 veces la misma muestra y se estima la "Acordancia" y "concordancia" de acuerdo a 2.1

### 3. RESULTADOS

#### 3.1. Variabilidad en la preparación del patrón a comparación.

Como resultado de la propagación la preparación de la solución patrón es preparada con una incertidumbre que corresponde al 1,3% del valor de la concentración.

#### 3.2. Variabilidad en la preparación de la solución del fármaco

Como resultado de la propagación la preparación de la solución muestra es preparada con una incertidumbre que corresponde al 0,01% del valor de la concentración.

### 3.3. "Acordancia" y "Concordancia"

Tabla 2. Resultados de "Acordancia"

Analista	número de resultados positivos	Acordancia
1	5	1
2	4	0,6
3	5	1
4	5	1
5	4	0,6

Concordancia= 0,85

### 4. DISCUSIÓN

El método general de análisis aspecto de la solución es un método con un resultado cualitativo que tiene una respuesta binaria si/no sin embargo se ve involucrado en la preparación de soluciones con valores numéricos.

Puede evaluarse y expresarse la incertidumbre de preparación de las soluciones siguiendo la metodología propuesta por JCGM\_100\_2008 (2) sin embargo solo nos evalúa la incertidumbre de la preparación de la solución pero no de la decisión final del resultado. Estas soluciones son de gran importancia porque si depende de su preparación para obtener el resultado binario final por ello se propone informar en porcentaje

La propuesta de "acordancia" y "concordancia" miden la cercanía de los resultados obtenidos por cada analista y entre analistas, entre mas se acerquen a 1 los resultados de acordancia y concordancia nos da un mayor valor de precisión.

### 5. CONCLUSIONES

La toma de decisiones incorrectas puede resultar en: gastos innecesarios en la industria, aplicación incorrecta de una ley o consecuencias adversas en la salud de la sociedad. Estimar la incertidumbre en medidas de tipo cualitativo no está claro. Si se expresa en función de los términos "Acordancia" y "Concordancia" se estima la repetibilidad y la reproducibilidad de los analistas del laboratorio pero se ignoran las fuentes de incertidumbre en el momento de la medición. Si se estima la incertidumbre de acuerdo a la guía JCGM\_100\_2008 (1) es posible aplicar el modelo solamente para la

preparación de las soluciones usadas para la determinación pero no se incluye la toma de decisión. Un estudio de probabilidad de falso positivo y negativo, identificación de región de error, podrían ser los pasos siguientes para buscar la mejor forma de determinar ese parámetro universal que avalúe la calidad de la toma de decisión.

## REFERENCIAS

- [ 1 ] Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos. 10ª edición (2011). Secretaría de Salud.
- [ 2 ] JCGM\_100\_2008
- [ 3 ] Walter Bich, Francesca Pennechi. Uncertainty in measurement by counting. *Metrologia* 49 (2012) 15-19
- [ 4 ] Raghu N Kacker. Bayesian alternative to the ISO-GUM use of the Welch-Satterthwaite. *Metrologia* 43 (2006) 1-11
- [ 5 ] Langton, S. D., Chevennement, R., Nagelkerke, N., Lombard, B. (2002), Analysing collaborative trials for qualitative microbiological methods: accordance and concordance, *International Journal of Food Microbiology* 79, pp. 175-181
- [ 6 ] Hilko Van De Voet, Leo W.D. Van Raamsdonk. Estimation of accordance and concordance in inter-laboratory trials of analytical methods with qualitative results. *International Journal of Food Microbiology* 95 issue 2 (2004) 231-234.
- [ 7 ] Peter Wilrich. The determination of precision of qualitative measurement methods by interlaboratory experiment. *Accreditation and Quality Assurance* 15 8 (2010) 439-444
- [ 8 ] AENOR Estimación de la incertidumbre. *Medidas y ensayos*. 2000
- [ 9 ] Eurachem /Citac Guide C64 Quantify Uncertainty in Analytical Measurement. Second Edition. 2008

# ESTIMACIÓN DE INCERTIDUMBRES EN LA MEDICIÓN DEL ÁNGULO DE DIVERGENCIA DE UN HAZ LÁSER GAUSSIANO SEGÚN LA NORMA ISO/TR 11146-3:2004

Luis Diego Marín Naranjo  
 Universidad de Costa Rica, Escuela de Ingeniería Eléctrica  
 Laboratorio de Fotónica y Tecnología Láser (LAFTLA)  
 San Pedro, San José, Costa Rica  
 (506) 83141672, lmarin@eie.ucr.ac.cr

**Resumen:** En LAFTLA se han desarrollado varios proyectos de investigación sobre láseres, y se consideró necesario mejorar las mediciones, al incluir estimación de incertidumbres. Se presenta el resultado de un proyecto de investigación para medir el ángulo de divergencia de un haz láser gaussiano, con las incertidumbres encontradas, aplicando la teoría necesaria y con los recursos disponibles. Se comparan tres métodos alternativos descritos en la norma ISO/TR 11146-3:2004 para medición del ángulo de divergencia de un haz láser gaussiano, lo que permite mejorar las prácticas metrológicas y docentes.

## 1. INTRODUCCIÓN

Este proyecto de investigación tuvo el código 322-A8-185 en la Universidad de Costa Rica. Un indicador fue el análisis de la norma ISO 11146, para establecer aspectos metrológicos de las mediciones de ensayo con láser.

La norma ISO 11146 consiste de tres partes, bajo el título "*Lasers and-related equipment – Test methods for laser beam widths, divergence angles and propagation ratios*". La parte de interés es: ISO/TR 11146-3 (Parte 3): clasificación intrínseca y geométrica de un haz Láser, propagación y detalles de métodos de pruebas de ensayo (Reporte Técnico).

En la norma ISO 11146-1, se usan los momentos de segundo orden de la distribución de densidad de flujo radiante, para determinar el ancho de un haz; sin embargo, se menciona que se presentan muchos problemas en la medición directa de estas cantidades en haces de algunas fuentes láser. Por ello, se pueden usar otros métodos indirectos en la medición de los momentos de segundo orden, siempre que se obtengan resultados comparables.

En la norma ISO/TR 11146-3, se describen tres métodos alternativos para medición del ancho del haz y sus correlaciones con la norma ISO 11146-1. Estos métodos son:

- Método de abertura variable.
- Método de borde de navaja móvil.
- Método de ranura móvil.

Utilizando las fórmulas principales de la óptica gaussiana para un haz real, se procede al ensayo.

El dispositivo láser utilizado es marca Research Electro Optics, modelo 30540, tipo HeNe TEM<sub>00</sub>. Las especificaciones son:  $\lambda = 633 \text{ nm}$  (longitud de onda central),  $\Delta\nu = 316 \text{ MHz}$  (ancho de frecuencia),  $\Theta = 0.92 \text{ mrad} \pm 5 \%$  (ángulo total de divergencia),  $d_0 = 0.87 \text{ mm} \pm 5 \%$  (diámetro de salida), largo del tubo =  $533,4 \text{ mm} \pm 1 \text{ mm}$ , y  $n = 1.000 296$  (índice de refracción del gas).

Con estos datos se obtiene el espaciado entre espejos:  $L = c_0 / (2 n \Delta\nu) = 0.474 \text{ m}$ ; y la cintura de haz:  $\omega_0 = (\lambda L / 2\pi)^{1/2} = 0.218 \text{ mm}$ ; lo que permite determinar el valor real del ángulo de divergencia:  $\Theta = \lambda / (\pi \omega_0) = 0.922 \text{ mrad}$ ; y el ámbito de Rayleigh:  $Z_R = (\pi \omega_0)^2 / \lambda = 0.237 \text{ m}$ .

Entonces la medición de ángulo de divergencia, debe realizarse más allá de 23.7 cm desde la salida de haz, en el tubo del láser; considerando que la cintura se encuentra en el espejo de salida.

Los objetivos fueron realizar el montaje optomecánico para las mediciones de ángulos de divergencia de un haz láser, comparar y analizar los resultados con los datos del fabricante, y estimar las posibles incertidumbres de las mediciones.

## 2. PRÁCTICA EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

Se verifica primero la exactitud de las mediciones de flujo radiante, con el equipo y dispositivo láser instalado en la mesa óptica. La Fig. 1 ilustra el montaje del láser y la cinta métrica, con ajuste para

medición exacta de distancia. En el extremo se coloca el medidor de flujo radiante.

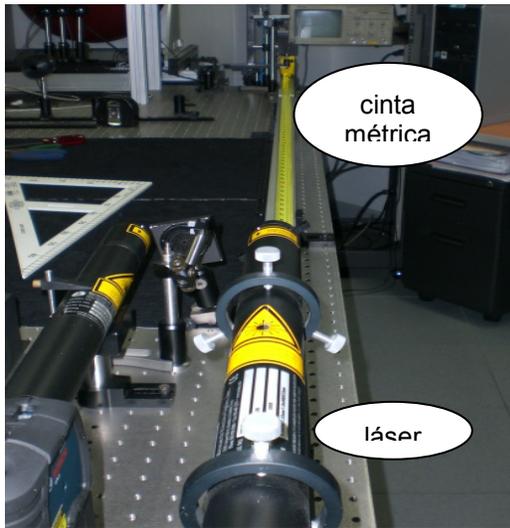


Fig. 1. Montaje para medición de flujo radiante.

Se estima una incertidumbre en la medición del flujo radiante, que se considera en los tres métodos. El flujo radiante no es el valor final, sino una distancia medida en el sistema opto-mecánico. Los valores de flujo radiante permiten obtener transmitancias o porcentajes de flujo radiante del haz láser directo, por cada uno de los tres métodos. Se realizaron diez mediciones de prueba para verificar la repetibilidad del montaje, con el láser directo hacia el sensor del medidor. Se obtuvo un valor medio y una desviación estándar del promedio, con una estimación de incertidumbre dada en la Tabla 1.

Tabla 1. Resumen de estimación de incertidumbre del flujo radiante directo del láser.

N°	Fuente de incertidumbre	$u_i(y)$
1	Repetibilidad	0.007
2	Fluctuación sensor	0.029
3	Resolución	0.000
4	Fluctuación láser	0.029
5	Fluctuación consola	0.006
Incertidumbre estándar combinada, (mW)		0.042
Incertidumbre expandida, (mW)		0.091

Se obtienen 17 grados de libertad, de acuerdo a GUM:1999 (Anexo G), para las evaluaciones Tipo A y B, con un factor de cobertura de 2.16 para un nivel de confianza de 95.45 %. Para esta prueba, el valor

promedio obtenido fue  $8.648 \text{ mW} \pm 0.091 \text{ mW}$ , con  $k = 2.16$  a 95.45 % de nivel de confianza y 17 grados de libertad. La incertidumbre relativa corresponde a 1.052 % para las mediciones de flujo radiante, y se considera muy exacto el método con los equipos utilizados. Este tipo de evaluación es basado en la información dada en [20] y la experiencia en las condiciones del laboratorio.

### 2.1 Método alternativo de abertura variable

Se coloca la abertura en un plano de medición para determinar la fracción de flujo radiante transmitido en función del diámetro de la abertura, Fig. 2.

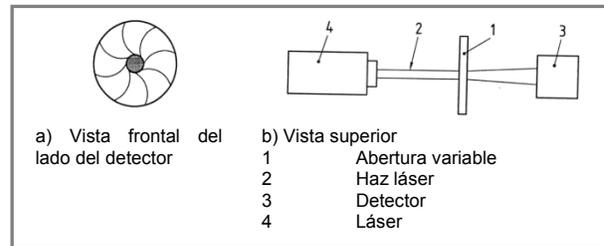


Fig. 2. Configuración para medición de ancho de haz con abertura variable (ISO 11146-1:2005).

La Fig. 3 muestra el montaje práctico y el medidor de flujo radiante utilizado.

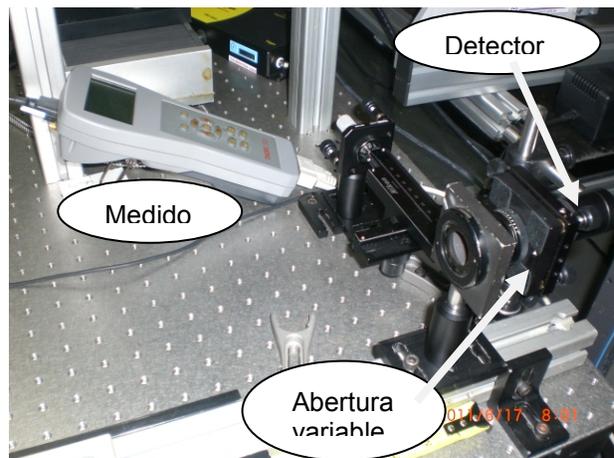


Fig. 3. Medidor de potencia óptica frente a la abertura variable.

El diámetro no corregido del haz  $d_{0.865}$ , se define por un diámetro mínimo de abertura, que permite la transmisión de 86.5 % de la potencia total del haz. Se realizaron cinco mediciones de los valores de transmitancia cercanos al 86.5 %, hacia arriba como

hacia abajo, que corresponden a una abertura de 2.5 mm y 2 mm, respectivamente. La extrapolación entre estos límites, según se describe en la norma, permite obtener  $d_{0.865}$  medio. Las mediciones se realizaron a una distancia nominal  $z = 1\ 890$  mm. El valor promedio y desviación estándar del promedio son:  $d_{0.865 \text{ promedio}} = 2.297$  mm y  $DE_{\text{prom}} = 0.018$  mm. La estimación de incertidumbre con la repetibilidad,  $DE$  del promedio, la exactitud de las especificaciones de la abertura y la resolución de la practica de ensayo, se presenta en la Tabla 2. Se procede con las sugerencias de la referencia [5] sobre mediciones dimensionales, y de acuerdo a las condiciones del laboratorio y experiencia.

**Tabla 2.** Estimación de incertidumbre de  $d_{0.865}$

N°	Fuente de incertidumbre	$u_i(y)$
1	Repetibilidad	0.018
2	Fluctuación de flujo	0.000
3	Resolución abertura	0.014
Incertidumbre estándar combinada, (mm)		0.023
Incertidumbre expandida, (mm)		0.066

Se obtienen cuatro grados de libertad, de acuerdo a GUM:1999 (Anexo G), para las evaluaciones Tipo A y B, y con un factor de cobertura de 2.87 para un nivel de confianza de 95.45 %; el valor del diámetro del haz no corregido es  $d_{0.865} = (2.297 \pm 0.066)$  mm.

Con base en la norma, Ec. (66), y el valor de  $M^2 = 1.09$  obtenido del fabricante, se tiene  $d_\sigma = 2.310$  mm  $\pm$  0.066 mm. Los láseres reales tienen un valor de  $M^2$  mayor que 1, y se supone que el haz láser ideal esta incrustado en el haz láser real, descrito en la teoría procesada para este proyecto.

Se estima la distancia  $z$  a 1 890 m, sólo con incertidumbre en la resolución de la lectura de  $\pm 1$  mm, Tabla 3. Es muy repetible. Y se obtiene  $z = 1\ 890$  mm  $\pm$  0.289 mm, sin considerar grados de libertad.

**Tabla 3.** Estimación de incertidumbre distancia  $z$ .

N°	Fuente de incertidumbre	$u_i(y)$
1	Repetibilidad	0.000
2	Resolución	0.289
Incertidumbre estándar combinada, (mm)		0.289

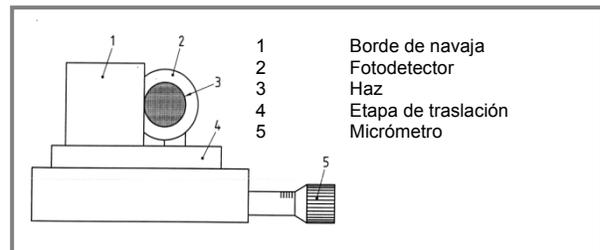
Se utilizan  $d_\sigma = (2.310 \pm 0.023)$  mm y  $z = 1\ 890$  mm  $\pm$  0.289 mm; y se obtiene el valor nominal del ángulo de divergencia:  $\Theta = d_\sigma/z = 1.222$  mrad. Se estima la incertidumbre usando las contribuciones por el diámetro y por la distancia,  $u(d_\sigma) = 0.023$  mm y  $u(z) = 0.289$  mm, respectivamente; y a partir de:

$$u_c^2 = \left( \frac{\partial \Theta}{\partial d_\sigma} \cdot u(d_\sigma) \right)^2 + \left( \frac{\partial \Theta}{\partial z} \cdot u(z) \right)^2, \quad (1)$$

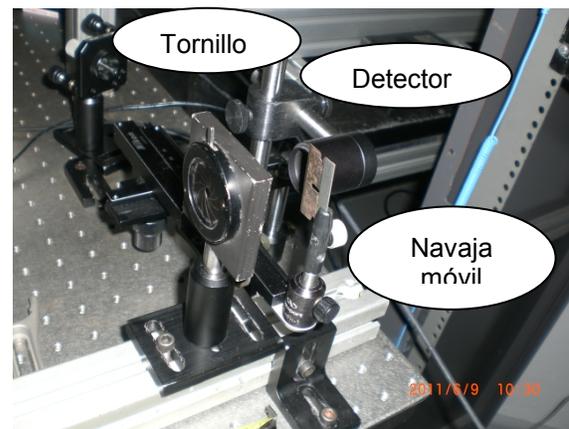
se obtiene una incertidumbre:  $u_c = 0.012$  mrad; de forma que  $\Theta = 1.222$  mrad  $\pm$  0.012 mrad. Este resultado para el primer método corresponde a 0.982 % de incertidumbre relativa.

**2.2 Método alternativo de borde de navajilla móvil**

Se mide la potencia radiante transmitida en función de la posición del borde de navaja a dos distancias que corresponden al 84 % y el 16 %, Fig. 4. La Fig. 5 muestra el montaje práctico.



**Fig. 4.** Configuración para medición de ancho de haz con borde de navajilla móvil (ISO 11146-1:2005).



**Fig. 5.** Medición de haz láser con método de borde de navajilla móvil.

La medición del brazo deslizante (móvil) se hace con un tornillo micrométrico y se determina tras varias mediciones, que cada ranura marcada, corresponde al desplazamiento establecido en el tornillo; o sea, cada división corresponde a 0.025 4 mm de desplazamiento. El dispositivo láser y la distancia  $z$  fue la misma que el apartado anterior.

Se realizaron tres mediciones con el láser en el montaje descrito, moviendo la navaja, hasta el punto de obtener el 16 % del valor de flujo directo, y se ajusta la marca  $x_1$ . Se repite para 84 % para obtener la marca  $x_2$ . Se anotan tres valores representativos, aprovechando una gran repetibilidad y se obtiene la diferencia  $x_2 - x_1$ , en divisiones. El valor promedio y la desviación estándar del promedio son  $d_k = 2.184$  mm y  $DE_{prom} = 0.007$  mm.

La estimación de incertidumbre con la repetibilidad,  $DE$  del promedio, la exactitud de las especificaciones de la abertura y la resolución de la practica de ensayo, se presenta en la Tabla 4.

**Tabla 4.** Estimación de incertidumbre de  $d_k$ .

N°	Fuente de incertidumbre	$u_i(y)$
1	Repetibilidad	0.007
2	Fluctuación de flujo	0.000
3	Exactitud tornillo	0.015
4	Resolución	0.007
Incertidumbre estándar combinada, (mm)		0.018
Incertidumbre expandida, (mm)		0.081

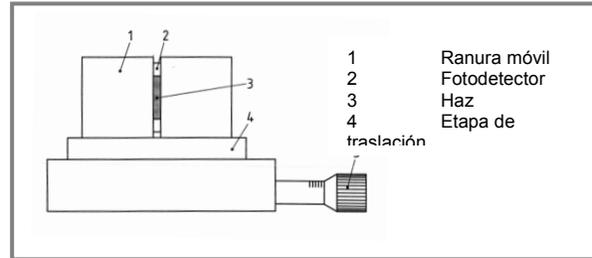
Se obtienen dos grados de libertad, y con un factor de cobertura de 4.53 para un nivel de confianza de 95.45 %, el valor de diámetro de haz no corregido es  $d_k = 2.184$  mm  $\pm$  0.081 mm.

Con base en la norma, Ec. (68), se obtiene el valor corregido  $d_\sigma = (2.166 \pm 0.081)$  mm. Se procede con los siguientes valores:  $d_\sigma = (2.166 \pm 0.018)$  mm;  $z = (1\ 890 \pm 0.289)$  mm para obtener el valor nominal del ángulo de divergencia:  $\theta = d_\sigma/z = 1.146$  mrad. Se estima la incertidumbre usando:  $u(d_\sigma) = 0.018$  mm y  $u_z = 0,289$  mm en la Ec. (1) para obtener  $u_c = 0.010$  mrad; con lo que se tiene  $\theta = 1.146$  mrad  $\pm$  0.010 mrad.

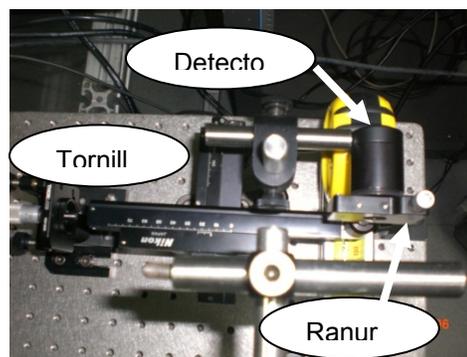
Este resultado para el segundo método corresponde a 0.873 % de incertidumbre relativa.

### 2.3 Método alternativo de ranura móvil

Se mide el flujo radiante transmitido en función de la posición de una ranura móvil para dos distancias que corresponden al 13.5 % a ambos lados del centro del haz, Fig. 6. La Fig. 7 muestra el montaje práctico.



**Fig. 6.** Configuración para medición de ancho de haz con ranura móvil (ISO 11146-1:2005)



**Fig. 7.** Medición de haz láser con método de ranura móvil.

La medición del brazo deslizante (móvil) se hace con el tornillo micrométrico descrito. Se conoce la exactitud del tornillo, cada división corresponde a 0.0254 mm de desplazamiento. Sobre el brazo móvil se coloca la ranura de precisión, marca Thorlabs modelo VS100/M que presenta una exactitud de  $\pm 51$   $\mu$ m, entre el micrómetro y la abertura real. El dispositivo láser y la distancia  $z$  fue la misma que el apartado anterior.

Se anotan tres valores representativos, aprovechando una gran repetibilidad. La diferencia  $x_2 - x_1$  está dada en divisiones. El valor promedio es  $d_s = 2.026$  mm y la desviación estándar del promedio es  $DE_{prom} = 0.007$  mm. La estimación de incertidumbre con la repetibilidad,  $DE$  del promedio, la exactitud de las especificaciones de la abertura y la resolución de la practica de ensayo, se presenta en la Tabla 5.

**Tabla 5.** Estimación de incertidumbre de  $d_s$ .

N°	Fuente de incertidumbre	$u_i(y)$
1	Repetibilidad	0.007
2	Fluctuación de flujo	0.000
3	Exactitud tornillo	0.015
4	Resolución	0.007
Incertidumbre estándar combinada, (mm)		0.018
Incertidumbre expandida, (mm)		0.081

Como en el caso anterior, se obtienen dos grados de libertad y con un factor de cobertura de 4.53 para un nivel de confianza de 95.45 %; el valor del diámetro del haz no corregido es  $d_s = 2.026 \text{ mm} \pm 0.081 \text{ mm}$ .

Con base en la norma, Ec. (69), se obtiene el valor corregido  $d_\sigma = (2.022 \pm 0.081) \text{ mm}$ ; y se procede con  $d_\sigma = (2.022 \pm 0.081) \text{ mm}$  y  $z = (1\ 890 \pm 0.289) \text{ mm}$  a determinar el valor nominal del ángulo de divergencia como  $\theta = d_\sigma / z = 1.069 \text{ mrad}$ . Se estima la incertidumbre usando  $u(d_\sigma) = 0.018 \text{ mm}$  y  $u(z) = 0.289 \text{ mm}$  en la Ec. (1) para obtener  $u_c = 0.009 \text{ mrad}$ ; por lo que  $\theta = 1.069 \text{ mrad} \pm 0.009 \text{ mrad}$ .

Este resultado para el tercer método corresponde a 0.842 % de incertidumbre relativa.

### 3. DISCUSIÓN

Se siguieron con rigurosidad los procedimientos de la norma ISO/TR 11146-3:2004, que se aplican, sin problema en laboratorio, para determinar del ángulo de divergencia, a través de mediciones del ancho de haz láser en campo lejano, a una distancia mayor al ámbito de Rayleigh. Se revisaron detalles de mediciones y aplicación de la óptica gaussiana; y se aplicaron cálculos de grados de libertad efectivos en cada caso.

Los tres métodos alternativos de la norma ISO/TR 11146-3:2004, producen los siguientes resultados:

- Apartado 4.2 del método de abertura variable:  
 $\theta = 1.222 \text{ mrad} \pm 0.012 \text{ mrad}$ .
- Apartado 4.3 del método de borde de navaja móvil:  
 $\theta = 1.146 \text{ mrad} \pm 0.010 \text{ mrad}$ .
- Apartado 4.4 del método de ranura móvil:  
 $\theta = 1.069 \text{ mrad} \pm 0.009 \text{ mrad}$ .

Se estimó la incertidumbre expandida de la medición de flujo radiante, que permite obtener el ancho del haz láser en campo lejano. La incertidumbre (exactitud) es 0.091 mW, con  $k = 2.16$  a 95.45 % de nivel de confianza y 17 grados de libertad.

Las mediciones realizadas fueron ensayos, con varias muestras, pero se destaca que el método de ranura móvil tiene menor incertidumbre y un valor (nominal) del ángulo de divergencia, más cercano al valor teórico.

La medición de abertura variable tuvo mayor incertidumbre, y un valor de ángulo de divergencia, más lejano del valor teórico.

El valor teórico del ángulo de divergencia de 0.92 mrad, permite considerar que es un valor lejano de la realidad. Los fabricantes no miden todos los equipos cada vez que son fabricados.

Con el análisis se obtuvo un valor “teórico más real” del ángulo de divergencia, de  $\theta = 0.922 \text{ mrad}$ . El fabricante tiene una incertidumbre de  $\pm 5 \%$ , lo cual permite considerar que el valor puede llegar a un valor de 0.968 mrad.

No obstante, dado el origen dentro de la cavidad láser, de la cintura del haz, puede no ser la de los datos dados por el fabricante, la longitud de coherencia puede variar del valor teórico, lo cual es parte del resultado hallado en esta investigación. Un haz láser teórico está incrustado en un haz láser real a través de  $M^2$ . Se utilizó el valor de  $M^2$  para un láser de HeNe.

Si se aplica la incertidumbre al ángulo de divergencia en cada método, se obtiene:

- Apartado 4.2 del método de abertura variable:  
 $\theta = 1.234 \text{ mrad}$  (Valor máximo).  
 $\theta = 1.210 \text{ mrad}$  (Valor mínimo).
- Apartado 4.3 del método de borde de navajilla móvil:  
 $\theta = 1.156 \text{ mrad}$  (Valor máximo).  
 $\theta = 1.136 \text{ mrad}$  (Valor mínimo).
- Apartado 4.3 del método de ranura móvil:  
 $\theta = 1.078 \text{ mrad}$  (Valor máximo).  
 $\theta = 1.060 \text{ mrad}$  (Valor mínimo).

Si bien es claro que esto se refiere a un registro limitado de datos, confirma que el valor teórico del ángulo de divergencia de 0.968 máximo, concuerda con los resultados arrojados por los métodos

alternativos, considerando que el valor teórico es siempre menor que un valor real, obtenido en laboratorio.

#### 4. CONCLUSIONES

Se consideran exactos los tres métodos alternativos de la norma. La aplicación de cada uno, depende de la experiencia y capacidad instrumental del laboratorio. La consideración de la distancia  $z$  no fue problema.

La teoría del haz gaussiano fue revisada y adaptada para este estudio, encontrando variantes de conceptos y nomenclatura en la literatura. Se generó un documento técnico que revisa este tema, utilizado en mediciones de ensayo o calibración de sistemas láser.

Se realizó todo un proceso de montajes más exactos, de acuerdo a lo solicitado en la norma, respecto a las prácticas experimentales anteriormente realizadas en LAFTLA; con lo que se mejoró la forma de realizar ensayos de ángulos de divergencia u óptica gaussiana en el laboratorio.

Se estudió y adaptó considerablemente el uso de estimaciones de incertidumbre, de acuerdo a la literatura especializada. Esto se utiliza de hecho en prácticas mejoradas en LAFTLA.

Se encuentra mal uso de la nomenclatura descrita en ISO 80000-7 respecto a radiación óptica, en mucha de la bibliografía consultada.

Una reflexión, más que una conclusión final, es tener cuidado con las especificaciones de los fabricantes y el seguir normas ISO u otras que permiten obtener resultados exactos, a veces métodos no encontrados en el material de texto, que es muy teórico.

#### AGRADECIMIENTOS

Vicerrectoría de Investigación de la Universidad de Costa Rica; y Escuela de Ingeniería Eléctrica de la Universidad de Costa Rica. Fundevi.

#### REFERENCIAS

- [1] Bennett, C. A., Principles of physical optics, Boston, Wiley, (2008).
- [2] International Organization for Standardization, ISO 8000-7 Quantities and units – Part 7: Light, Geneva, ISO, (2008).
- [3] Centro Nacional de Metrología, Mediciones fotométricas y la estimación de incertidumbres, Querétaro, CENAM, (2001).
- [4] Centro Nacional de Metrología, Guía para la estimación de la incertidumbre en las mediciones, Querétaro, CENAM, (1999).
- [5] Bucher, J. L. Ed., The metrology handbook, Wisconsin, ASQ, (2004).
- [6] National Institute of Standards and Technology, Laser Short Course, Boulder, NIST, (2009).
- [7] National Research Council, Summary of lectures: Photometry, radiometry & colorimetry, Ottawa, NRC, (2002).
- [8] Photon Inc., Guide to understanding gaussian optics, Extraído el 16 de Diciembre del 2011 desde <http://www.photon-inc.com>, (2007).
- [9] Freiberg, R. J. et al., Properties of low order transverse modes in Argon ion Lasers, Appl. Opt. 8(2), (1969).
- [10] Melles Griot, Practical application of light, Rochester, Barloworld Scientific, (2004).
- [11] Rigrod, W., Isolation of Axisymmetric optic-resonator modes, Appl. Phys. Let., 2(3), (1963).
- [12] Self, S.A., Focusing of spherical gaussian beams, Appl. Opt., 22(5), (2003).
- [13] Siegman, A., (1986), Lasers, Sausalito, University Science books, (1986).
- [14] Sun, H., Thin lens equation for a real laser beam with weak lens aperture truncation, Opt. Eng., 37(11), (1998).
- [15] Newport, Optics and mechanics catalog, Irvine, Newport Corporation, (2002).
- [16] Newport, Projects in fiber optics applications handbook, Fountain Valley, Newport Corporation, (1998).
- [17] Young, M., Mode-field diameter of single mode optical fiber by far field scanning, Appl. Opt., 37(24), (1998).
- [18] International Organization for Standardization, ISO/TR 11146-3 Lasers and laser-related equipment – Test methods for laser beam widths, divergence angles and beam propagation ratios – Part 3: intrinsic and geometrical laser beam classification, propagation and details of test methods, Ginebra, Suiza, (2004).
- [19] International Electrotechnical Commission, IEC 61040 Power and energy measuring detectors, instruments and equipment for laser radiation, Ginebra, Suiza, (1990).
- [20] National Institute of Standards and Technology, Measurement Services: CW Laser Power and Energy Calibrations, Special Publication 250-75, Boulder, NIST, (2007).

# APLICACIÓN DE LOS PRINCIPIOS PARA DISEÑO DE SISTEMAS METROLÓGICOS

<sup>1</sup>M.C. José Francisco Rodríguez Silva, [jfran2001@yahoo.com.mx](mailto:jfran2001@yahoo.com.mx)

<sup>1,2</sup>Dr. Salvador Echeverría Villagómez, [saleche@cenam.mx](mailto:saleche@cenam.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 e-mail: [lince@itc.mx](mailto:lince@itc.mx)

<sup>2</sup>Centro Nacional de Metrología (CENAM); México

**Resumen:** El diseño es una función primordial y creativa en cualquier rama de la ingeniería, así como la ciencia y otras disciplinas. En el caso de la metrología se asocia con muchos aspectos, entre ellos: la conceptualización de las primeras ideas sobre el principio físico que se utilizará en la medición, el diseño detallado de determinados instrumentos y materiales de referencia, el diseño de experimentos para explorar las leyes físicas, y la construcción de prototipos para evaluar y validar los anteriores.

El artículo presenta primeramente una introducción de lo que es un principio bajo la pregunta básica ¿existen los principios de diseño?. En segunda instancia, se hace una descripción breve de los principios de diseño que varios autores han propuesto y su relación con el diseño de los sistemas metrológicos. De igual manera, se presentan los resultados que hasta el momento los autores de este trabajo han encontrado al respecto.

El objetivo general es la determinación de los principios de diseño de los sistemas metrológicos, así como su aplicación.

## 1. INTRODUCCIÓN

Diferentes escuelas de diseño son analizadas en este trabajo y algunos principios generales son tomados como puntos de inicio para el estudio:

- Función de un sistema mayor
- Claridad de la necesidad
- Adecuación al uso
- Efectividad
- Simplicidad
- Equilibrio
- Economía

El Oxford Dictionary of Philosophy [1], define: *un principio es una verdad fundamental o proposición que sirve de base para un sistema de creencia o de conducta o de una cadena de razonamientos. Se define también como un teorema científico general, o ley que tiene numerosas aplicaciones especiales a través de un amplio campo, o una cualidad o atributo fundamental para determinar la naturaleza de algo, una esencia.*

El Cambridge Dictionary of English [2], define un principio como *una idea básica o una regla que explica o controla algo sucede o funciona.*

Para el propósito de este trabajo, una primera distinción es apropiada:

- a) La investigación científica que tiene como objetivo comprender las leyes físicas que controlan el universo.
- b) La actividad de ingeniería y diseño que tiene como objetivo a transformar el universo.

Por lo que, para el primer propósito la definición de principio como una verdad fundamental, proposición o un teorema científico general parece apropiado, ya que se acercan a los modelos para explicar el mundo. Para el segundo propósito, la definición de principio debe aplicarse incluso a cosas que aún no han sido creadas: máquinas, equipos, etc. La diversidad de posibilidades de la “no-existencia-todavía” requiere la brújula de los principios rectores adicionales a lo largo de todo el proceso. En este sentido la definición de principio como una idea básica o una regla que explica como algo sucede o funciona, parece apropiada.

Un principio para el diseño deberá ser una luz que guía, una brújula, que establece objetivos claros y

características que la entidad diseñada deberá tener.

Si se considera que el diseño tiene una relación directa con la innovación [4] y la mayoría de las cosas que se diseñan primeramente están en la mente de alguna persona, ésta de alguna manera establece una jerarquía o prioridad. En este trabajo los autores adoptan [5] y proponen la siguiente jerarquía para el cuadro conceptual que guía la actividad de diseño (figura 1).



Fig. 1. Jerarquías relacionadas a los principios y conceptos derivados.

De acuerdo a [1], el diseño es un plan o dibujo producido para mostrar el aspecto y la función o el funcionamiento de un edificio, prendas de vestir u otro objeto antes de ser construido o hecho. Según la Real Academia Española de la Lengua [3], el diseño es un concepto original de un objeto o entidad para su fabricación.

¿Cuáles son los principios generales que un diseñador debe tener en cuenta?. Si hablamos de *los principios*, estos deben ser unos pocos debido a la imposibilidad de encontrar justamente uno solo. Sin embargo, varios diseñadores y estudiosos han tratado de sintetizar un número finito de ellos. Inevitablemente, existen superposiciones, las lagunas, las diferencias en jerarquía asignadas a ellos y así sucesivamente.

## 2. DESARROLLO

### 2.1. Marco teórico de los principios de diseño

En este punto se presenta una síntesis de los principios de diseño que varios importantes estudiosos han escrito.

**James Armstrong** [6] explica que en la ingeniería de diseño se pueden considerar tres principios:

1. **La definición de la necesidad.**- Todos los diseños comienzan con una necesidad claramente definida.
2. **El uso de una visión creativa.**- Todos los diseños surgen de una respuesta creativa a una necesidad claramente definida.
3. **La entrega de una solución a la necesidad reconocida.**- Todos los diseños dan como resultado un sistema, producto o proyecto que responde a la necesidad.

**Kenneth S. Hurst** [7] considera como principios introductorios en la ingeniería de diseño los siguientes:

1. **Iteración.**- El progreso hacia una solución debe implicar a todas las etapas identificadas en orden, pero dar marcha atrás es esencial. Esto es la naturaleza de la ingeniería de diseño.
2. **Compromiso.**- Una solución perfecta o única raramente emerge y lo mejor que puede ser logrado es una solución óptima. Esto es, un diseño que mejor satisface al cliente.
3. **Complejidad.**- La ingeniería es una tecnología, no una ciencia, por lo que junto con la ingeniería el conocimiento de la ciencia utiliza la importancia de la comunicación, trabajo en equipo, administración de proyectos y la ergonomía no pueden ser desestimados.
4. **Responsabilidad.**- Existe el potencial de muchos fracasos a ocurrir por la negligencia o supervisión no adecuada, o bien, responsabilidad última de "productos" seguros y correctos que recae en los hombros del diseñador profesional en ingeniería.
5. **Simplificación.**- En general, la solución más simple es la mejor y todos los ingenieros profesionales buscan soluciones elegantes y simples.

**James G. Bralla** [8] presenta los diez principios básicos de diseño para una producción económica:

1. **Sencillez.**- El producto que tenga la menor cantidad posible de piezas, la configuración menos complicada, el mínimo de ajustes de precisión y la más breve secuencia para manufactura será el menos costoso para producirlo. Además por lo general, será el más confiable y más fácil para darle servicio.

2. **Materiales y componentes estándar.-** Materiales de más fácil disponibilidad y de piezas comerciales permite lograr los beneficios de la producción en serie incluso con pocas unidades del producto. El empleo de componentes estándar también simplifica la administración del inventario, facilita las compras, evita las inversiones en herramientas y equipo y acelera el ciclo de manufactura.
3. **Diseño estandarizado del producto en sí.-** Cuando se van a fabricar varios productos similares, se deben especificar, hasta donde sea posible, los mismos materiales, piezas y subconjuntos. Este procedimiento permitirá lograr la economía de escala, simplificará el control de proceso y el adiestramiento de los operarios, además de reducir la inversión requerida en herramental y equipo.
4. **Tolerancias amplias.-** Existe costo adicional (no siempre lineal) de producir tolerancias demasiado precisas, algunos diseñadores de productos no aprecian este aspecto en lo que vale.
5. **Empleo de los materiales más fáciles de procesar.-** Tratar de utilizar materiales más sencillos de procesar siempre y cuando sus características funcionales y costo sean adecuados. A la larga, el material más económico es el que permite lograr el costo mínimo combinado de materiales, procesamiento y cargos por garantía y servicio en toda la duración de diseño del producto.
6. **Colaboración con el personal de manufactura.-** Cuando los diseñadores, ingenieros y personal de manufactura trabajan en estrecha colaboración desde el principio se logran diseños más fáciles de fabricar.
7. **Evitar operaciones secundarias.-** Se debe tener en cuenta el costo de las operaciones y del diseño a fin de eliminarlo o simplificarlo siempre que sea posible.
8. **Diseño adecuado para el volumen esperado de producción.-** El diseño debe ser adecuado para un método de producción que resulte económico para la cantidad esperada.
9. **Empleo de las características especiales del proceso.-** Un buen diseñador aprenderá y aprovechará las capacidades especiales del proceso de manufactura aplicables al producto (color, textura,

lubricación, entre otros), esto evitará operaciones adicionales y la necesidad de componentes separados costosos.

10. **Evitar restricciones para el proceso.-** Hay que dar a los ingenieros de manufactura la mayor flexibilidad posible en la elección de un proceso para el logro de las dimensiones y acabados necesarios.

**Robert F. Erlandson** [9] comenta una definición de diseño universal como el diseño de facilidades, productos y servicios que pueden ser utilizados por personas de todas las capacidades, en la mayor medida de lo posible sin adaptaciones. **Maggie Macnab** menciona que los principios de diseño son universales cuando están basados en la naturaleza [10]. **Donald A. Norman** [11] indica que el diseño universal debe ser válido para todos y no hay pretextos para no lograrlo.

**Stuart Pugh** [12] presenta un conjunto de bases en el diseño llamados *Principios del Diseño Total*, los cuales de acuerdo a su autor conjunta los de la ingeniería y otras disciplinas para lograr mejores productos. Estos principios son:

1. Las necesidades y los requerimientos del cliente son fundamentales para el éxito o fracaso del producto.
2. Todas las facetas de un negocio necesitan estar involucradas dentro, e interactuar con el núcleo del diseño en forma paralela.
3. Para satisfacer las necesidades del usuario, el trabajo riguroso y sistemático es requerido a través del núcleo de diseño utilizando métodos modernos que son tanto dependiente e independiente de la tecnología del producto.
4. El estado de las necesidades de un producto debe ser evaluado con precisión antes de comenzar cualquier nuevo diseño.
5. Dentro del trabajo sistemático, un proceso cíclico de síntesis/análisis/síntesis es necesario, conduciendo a una conclusión satisfactoria por los métodos apropiados.
6. Los elementos de ingeniería más actualizados a la fecha, basados en el sonido de los principios de ingeniería deben utilizarse como apropiados.
7. Los equipos de Diseño Total deben ser multidisciplinarios, con suficiente experiencia dentro del equipo y suficiente diversidad de conocimientos especializados.
8. Debe tenerse en cuenta un amplio rango de alternativas sin un compromiso previo a cualquier otra alternativa en particular.

9. El equipo de diseño debe examinar y probar en repetidas ocasiones la información y el razonamiento sobre los cuales está basado el diseño.
10. El rendimiento de las personas es crítico para el rendimiento del Diseño Total.
11. Los principios de la ingeniería son un subconjunto importante del Diseño Total, ellos pueden influenciar pero no necesariamente se relacionan directamente con las necesidades del usuario.
12. Para minimizar el tiempo de ciclo para completar el diseño básico (para minimizar las pérdidas de proceso), el trabajo sistemático con métodos modernos y apoyos es requerido.
13. La calidad total del producto sólo es alcanzable a través del Diseño Total.

**El Centro para el Diseño Universal** [13] de la Universidad Estatal de Carolina del Norte desarrolló siete principios teniendo en mente que los productos y entornos que se diseñan con el enfoque universal puedan ser utilizados por las personas, en mayor medida de lo posible sin adaptaciones ni diseño especializado. **Robert F. Erlandson** [9] y **Sheryl Burgstahler** [14] reconocen y hacen referencia prácticamente a estos mismos principios.

1. **Uso equitativo.-** El diseño es útil y comercializable a personas con diversas capacidades.
2. **Flexibilidad en el uso.-** El diseño se adapta a un amplio rango de preferencias y habilidades individuales.
3. **Simple e intuitivo.-** El uso del diseño es fácil de entender, independientemente de la experiencia del usuario, del conocimiento, de las habilidades lingüísticas o el nivel de concentración actual.
4. **Información perceptible.-** El diseño comunica la información necesaria con eficacia al usuario, independientemente de las condiciones ambientales o las capacidades sensoriales del usuario.
5. **Tolerancia para el error.-** El diseño minimiza los riesgos y las consecuencias adversas de acciones involuntarias o accidentales.
6. **Bajo esfuerzo físico.-** El diseño puede ser usado eficientemente, con comodidad y con un mínimo de fatiga.
7. **Tamaño y espacio para el acceso y uso.-** Un tamaño y espacio adecuado es provisto para la aproximación, alcance, manipulación

y uso, independientemente del tamaño del cuerpo del usuario, la postura o movilidad.

**William Lidwell, Kritina Holden y Jill Butler** [15] plantean en su libro las siguientes preguntas básicas para establecer acorde a su consideración 125 principios universales de diseño: ¿cómo puedo influenciar la forma en que un diseño es percibido?, ¿cómo puedo ayudar a la gente a aprender de un diseño?, ¿cómo puedo aumentar la usabilidad de un diseño?, ¿cómo puedo incrementar la apariencia de un diseño? y ¿cómo puedo tomar mejores decisiones de diseño?.

Los autores de este artículo han identificado siete bloques donde los 125 principios (detallados por Lidwell y sus colegas) tienden a agruparse:

1. **Forma/función.-** Considera los principios que tienen influencia directa con la forma de los objetos, la función que estos desempeñan, las propiedades físicas o la manera en que interactúan entre ellos.
2. **Percepción.-** Involucra los principios que modifican la percepción de los objetos (físicos o no) y los diseños por parte del ser humano, esto ya sea en un sentido de mejora o afectación.
3. **Actividad/proceso.-** Considera los principios que representan una acción o la consideración de la aplicación, desarrollo o seguimiento de etapas hasta lograr una meta u objetivo.
4. **Métodos y técnicas.-** Corresponde a los principios que representan las formas sistemáticas de aplicar el conocimiento u operaciones para solucionar los problemas, facilitar o conseguir los resultados en el diseño.
5. **Uso.-** Involucra los principios que consideran el cumplimiento de la necesidad, los aspectos que favorecen o afectan el uso de los objetos o sistemas.
6. **Ambiente.-** Representa al grupo de principios donde el medio ambiente tiene influencia directa sobre las percepciones de los objetos o espacios, propician la actividad de los seres humanos o modifican el estado de ánimo de las personas.
7. **Memoria/mente.-** Considera los principios donde la memoria de las personas se ve involucrada directamente con aspectos mentales en la toma de decisiones en diferentes aspectos del diseño.

## 2.2. Sistemas metrológicos

Es imposible describir en un artículo todos los sistemas metrológicos existentes en la actualidad, esto por varias razones:

1. Describir todos los sistemas metrológicos escapa al objetivo de los autores del artículo.
2. La forma exhaustiva de hacerlo implicaría redactar un libro o manual más que un artículo.
3. La dinámica mundial del surgimiento de sistemas metrológicos específicos a diferentes aplicaciones implica un difícil seguimiento.

Debido a esto, se realiza en este punto una descripción que cubra el contexto general de este tipo de sistemas.

Joseph McGhee [16] menciona que en la mayoría de los casos los humanos podrían ser sustituidos por instrumentos para realizar las siguientes actividades:

- A) Medición.
- B) Cálculo.
- C) Comunicación.
- D) Control.

## 2.3. Diseño de sistemas metrológicos

Existen diversas metodologías para el diseño de productos, un comparativo de ellas se pueden encontrar en las referencias [17] y [18].

El proceso de diseño consiste en transformar el conocimiento acerca de la tarea de medición que se realiza en la especificación de un sistema que debe realizar esta tarea. El proceso de diseño consiste en una secuencia de etapas que puedan ser retroalimentadas mediante ciclos [19]. La figura 2 muestra el proceso.



Fig. 2. Proceso de diseño por Ludwik Finkelstein [19].

## 2.4. Identificación de los principios de diseño para sistemas metrológicos

El universo de principios de diseño (UPD) considerado por los autores fue mostrado en el punto 2.1. En este momento no ha sido posible llegar a una clasificación positiva de principios para

el diseño de sistemas metrológicos. Algunos de los desafíos han sido:

1. Los principios que se describen en el punto 2.1 constituyen, de hecho, un conjunto muy heterogéneo de principios, normas, estándares, normas, procesos, procedimientos y actividades.
2. El contenido de cada principio es muy conceptual, cualitativo y difícil de comparar con otros.
3. La interpretación de cada principio requiere de la contextualización y comprensión de diferentes propósitos, visiones y niveles de conceptualización.

En consideración de las razones explicadas y la búsqueda de las respuestas se utilizó la teoría de conjuntos, un mapeo matricial, la propuesta de la pirámide de jerarquías de pensamiento mostrada en la figura 1 y el uso de los siete bloques de principios de diseño identificados por los autores como pivote. La figura 3 muestra la base de este proceso.



Fig. 3. Clasificación de los principios de diseño en base a las jerarquías de pensamiento.

En este punto se estableció la pregunta ¿qué otros principios deben ser integrados para ser considerados como aplicables a los sistemas metrológicos?. Timothy Lindsay y John Ferris en [20] proporcionan una pista a la respuesta, teniendo en cuenta el origen y el objetivo final de la medición. Sus criterios, sin embargo, también se encuentran en diferentes conceptos ya estudiados del UPD.

## 3. RESULTADOS

Los autores de este artículo primeramente describen qué es un principio, esto para tomar una base del desarrollo del trabajo. Posteriormente, pudieron identificar los principios de diseño generados por varios autores y que actualmente están vigentes en varios campos del desarrollo de

productos. El resultado más significativo que se obtiene es que se logra proponer los principios de diseño para sistemas metrológicos, los cuales finalmente se presentan en una lista de cinco (P1 al P5) y también mostrados sobre un marco sistémico en la figura 4.

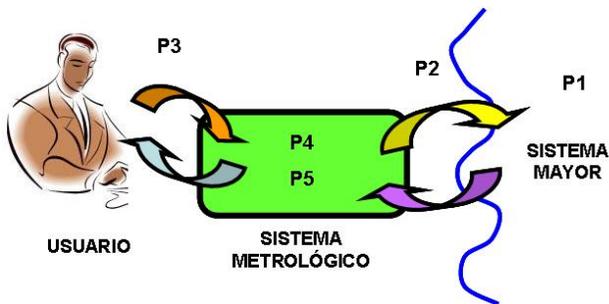
**P1.** Un sistema de medición no es un fin en sí mismo; cumple una función requerida por un sistema mayor o más complejo.

**P2.** Claridad de la necesidad. Representa la razón de existir del sistema metrológico y para que sirve, por lo que el diseñador y el cliente deben dar el espacio de tiempo y trabajar para ello. Esto es transformado o reflejado en requerimientos del cliente o características críticas a medir.

**P3.** Adecuación al uso y a los usuarios, cualesquiera que sean: accesibilidad, comunicación.

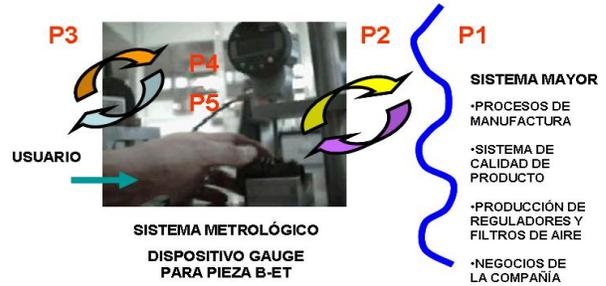
**P4.** Solución creativa, eficaz y eficiente.

**P5.** Simplicidad, equilibrio y economía.



**Fig. 4.** Marco sistémico final de los principios de diseño para sistemas metrológicos.

Existen varios ejemplos en los que los autores en actividades de diseño han aplicado los principios obtenidos (P1, P2, P3, P4 y P5), entre ellos los trabajos descritos en [18] y [21]. En particular, se muestra en la figura 5 el ejemplo correspondiente al marco sistémico de los principios de diseño para un sistema metrológico gauge para medición de una pieza llamada B-et utilizada en un regulador y filtro de aire.



**Fig. 5.** Marco sistémico de los principios de diseño para un gauge de medición.

**P1.** El gauge no es un fin en sí mismo; cumple una función de medición requerida por un sistema mayor o más complejo, en este caso: procesos de manufactura, sistema de calidad de producto, producción de reguladores y filtros de aire, o bien los negocios de la compañía.

**P2.** Claridad de la necesidad. Es clave para el éxito del sistema metrológico, en el caso del ejemplo, se representa en las características críticas a medir en la pieza B-et definidas por el cliente. Esto puede observarse en la figura 6.



**Fig. 6.** Características críticas para el cliente.

**P3.** Adecuación al uso y a los usuarios, cualesquiera que sean: accesibilidad, comunicación. En lo particular, dado que el gauge es un sistema metrológico que está disponible y se utiliza en línea, debe permitir que el operador pueda llevar correctamente el proceso de medición sin que sus actividades se vean afectadas.

**P4.** Solución creativa, eficaz y eficiente. El gauge ha sido validado y liberado por el laboratorio de metrología en planta. Actualmente es operado de manera normal en el proceso cumpliendo con su función.

**P5.** Simplicidad, equilibrio y economía.

El diseño del gauge consideró estos elementos, dado que se generaron diferentes conceptos y seleccionando aquellos que cumplieran con este principio.

#### 4. DISCUSIÓN

Los autores del artículo consideran que los principios de diseño para sistemas metrológicos no se consideran estáticos sino dinámicos, por lo que, en un futuro otros pueden ser integrados.

La pregunta es ¿en caso de no haberse determinado los principios para diseño de sistemas metrológicos, estos últimos no existirían?, la respuesta es casi obvia e inmediata “por supuesto que no”. Entonces ¿qué valor tiene este trabajo de investigación?... Es posible que los diseñadores experimentados en las compañías no tengan como referencia explícita a los principios de diseño de sistemas metrológicos, aún y cuando inconscientemente tengan su propio esquema guía. Sin embargo, para diseñadores con poca experiencia o novatos en la industria, en los laboratorios nacionales y secundarios de metrología estos principios pueden representar un sistema de anclaje importante de referencia para realizar las actividades propias de la disciplina.

El trabajo continúa y está en la discusión los resultados de futuras investigaciones al respecto.

#### 5. CONCLUSIONES

Todas las compañías que diseñan y en particular los propios diseñadores tienen de manera explícita o implícita ciertos principios sobre los cuales fijan o guían su conducta o actividades de trabajo profesional. Se debe tener un punto común de encuentro mediante el cual los principios de diseño para los sistemas metrológicos puedan servir de estándar para aquellos diseñadores que ya tienen los propios puedan comunicarse en un lenguaje equitativo y equilibrado en ese nivel de pensamiento, o bien, para que puedan ser un soporte fuerte para aquellos diseñadores principiantes y con poca experiencia. Los principios de diseño encontrados en el artículo muestran un camino para que la tarea del sistema metrológico sea exitosa, a favor de la mejora continua y la satisfacción de los clientes.

#### 6. REFERENCIAS

- [1] Oxford University Press. English Dictionary of Philosophy. U.K., 2010.
- [2] Cambridge University Press. English Dictionary. Cambridge ELT, U.K. 2011.
- [3] Real Academia Española. Diccionario de la Lengua Española, 23ª Edición. Spain, 2010.
- [4] Salvador Echeverría-Villagómez, C.M. Trejo-Morales, H. Nava-Jaimes. “Reflexión sobre los Caminos de La Innovación en Metrología.” Memorias del Simposio CENAM, Querétaro, México, 2010.
- [5] Salvador Echeverría-Villagómez. “Jerarquías de Pensamiento. Seminario de Investigación de Maestría en Ingeniería Industrial.” Instituto Tecnológico de Celaya, 2006.
- [6] James Armstrong. “Design Matters; The Organisation and Principles of Engineering Design.” Ed. Springer-Verlag London Limited, 2008.
- [7] Kennet S. Hurst. “Engineering Design Principles.” Ed. Elsevier Ltd., Copublished with John Wiley & Sons Inc., 1999.
- [8] James G. Bralla. Manual de Diseño de Producto para Manufactura; Guía Práctica para Producción a Bajo Costo. Ed. McGraw-Hill, 1993.
- [9] Robert F. Erlandson. “Universal and Accessible Design for Products, Services and Processes.” Ed. Taylor & Francis Group, LLC, 2008.
- [10] Maggie Macnab. “Design by Nature; Using Universal Forms and Principles in Design.” Ed. New Riders, 2012.
- [11] Donald A. Norman. “El Diseño Emocional; Por qué nos Gustan (o no) los Objetos Cotidianos.” Ed. Paidós Ibérica, S. A., 2005.
- [12] Stuart Pugh. “Total Design; Integrated Methods for Successful Product Engineering.” Ed. Addison-Wesley, 1991.
- [13] Center for Universal Design. “The Principles of Universal Design (Version 2.0).” NC State University, 1997. [www.design.ncsu.edu/cud](http://www.design.ncsu.edu/cud),
- [14] Sheryl Burgstahler. “Universal Design: Process, Principles, and Applications.” DO-IT University of Washington, 2009. [www.doit@u.washington.edu](http://www.doit@u.washington.edu)
- [15] William Lidwell, Kritina Holden, Jill Butler. “Universal Principles of Design; 125 Ways to Enhance Usability, Influence Perception, Increase Appeal, Make Better Design Decisions, and Teach through Design.” Ed. Rockport Publishers, Inc., 2010.
- [16] Joseph McGhee. “Typical Measuring System Architectures.” Artículo publicado en el Handbook of Measuring System Design. Editors Peter H. Sydenham & Richard Thorn, 2005.

- 
- [17] Salvador Echeverría-Villagómez, Rogelio Amezola Luna. "Análisis Comparativo de Metodologías de Diseño y Problemática de su Aplicación en Países en Desarrollo." Congreso de la Sociedad Mexicana de Ingeniería Mecánica y de la Academia de Ingeniería. Monterrey, México, 2002.
- [18] Juan Ramón Muñiz Patiño, José Francisco Rodríguez Silva, Salvador Echeverría-Villagómez. "Sistematization of Design and Gauge Devices Development to Ensure the Metrological Quality of Manufactured Parts (SD3G)." 21st. Century Innovations in Metrology. NCSL International Workshop and Symposium, Providence, USA. July 2010.
- [19] Ludwik Finkelstein. "Measuring System Design Methodologies." Artículo publicado en el Handbook of Measuring System Design. Editors Peter H. Sydenham & Richard Thorn, 2005.
- [20] Timothy Lindsay, John Ferris. "Principles of Epistemology as Related to Measurement." Artículo publicado en el Handbook of Measuring System Design. Editors Peter H. Sydenham & Richard Thorn, 2005.
- [21] Juan Ramón Muñiz Patiño, José Francisco Rodríguez Silva, Salvador Echeverría-Villagómez. "Innovation Project; Universal Fixture Mounting Parts (UFMP). 50th Anniversary." NCSL International Workshop and Symposium, Maryland, USA. August 2011.

# MEDICIÓN DE CONDUCTIVIDAD TÉRMICA DE UN MATERIAL COMPUESTO DE FLUIDO DE SILICÓN Y OXIDO DE ZINC POR MEDIO DE DOS MÉTODOS

Oscar J. González R., Leonel. Lira Cortés., Saúl García D., Edgar Méndez L.  
*Laboratorio de Propiedades Termofísicas, División de Termometría*  
*Área Eléctrica, 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:** Se requiere conocer la conductividad térmica de diferentes materiales aislantes de consistencia cremosa (pasta), que por su característica física es difícil de medir en el patrón nacional de conductividad térmica de materiales sólidos aislantes compuesto por un aparato de placa caliente con guarda (APCG). En este artículo se presentan los resultados de la medición de conductividad térmica de grasa de silicón DC-gris que se realizó con el método de barras concéntricas cortadas (BCC), método que se utiliza para medir sólidos conductores y el APCG

## 1. INTRODUCCIÓN

La conductividad térmica es la característica física que presentan los materiales y representa su capacidad para conducir calor cuando están sometidos a una diferencia de temperatura. El CENAM cuenta con El Patrón Nacional de Conductividad Térmica de materiales sólidos aislantes que se basa en un método primario [1] de estado permanente con un APCG y con un sistema de medición de conductividad térmica de materiales sólidos conductores por medio de un método secundario, el cual se conoce como método de barras concéntricas cortadas(BCC).

Existen materiales aislantes en forma de pasta, lo que dificulta, por su característica física, la medición de su conductividad térmica en el APCG. Para medir este tipo de materiales se optó por utilizar el sistema de barras cortadas, que normalmente se utiliza para medir metales sólidos conductores y debido a sus criterios de diseño puede presentar un error para materiales aislantes del 20% o mayor del valor de su conductividad.

## 2. MÉTODO PARA DETERMINAR LA CONDUCTIVIDAD TÉRMICA.

### 2.1. Aparato de placa caliente con guarda

El aparato de placa caliente con guarda [2, 3] figura 1, es un instrumento primario para la medición de conductividad térmica en aislantes térmicos. Consta de dos placas frías y una placa caliente que suministra el calor a las muestras que se colocan a ambos lados de la placa. El calor fluye a través de las dos muestras por acción de la diferencia de

temperatura entre la placa caliente y las placas frías que se colocan atrás de la muestra.



**Figura. 1.** Aparato de placa caliente con guarda

EL APCG utiliza la técnica de transferencia de calor por conducción [4] en estado permanente y permite determinar la conductividad térmica mediante la Ecuación

$$\lambda = q l / (A \Delta T) \quad (1)$$

donde  $q$  es la rapidez del flujo de calor a través de la muestra en W,  $\lambda$  es la conductividad térmica de la muestra en W/m-K,  $\Delta T$  es la diferencia de temperatura de la muestra en K o °C,  $l$  es el espesor de la muestra en m y  $A$  es el área de la sección transversal en m<sup>2</sup>.

En la figura 2 se muestra un diagrama esquemático del APCG y los distintos flujos de calor que existen, en donde:  $Q_e$  es el flujo axial de la placa caliente a las placas frías,  $Q_b$  el flujo del borde de la muestra al medio ambiente y  $Q_g$  el flujo radial del área de medición a la guarda.

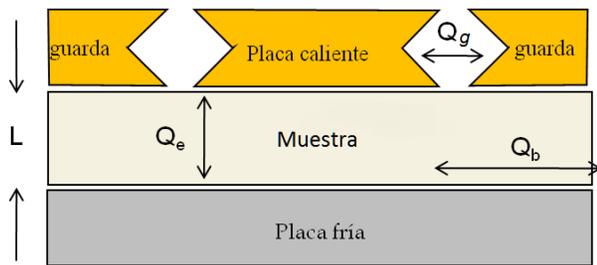


Figura 2. Diagrama del aparato de placa caliente con guarda.

**2.1.1. Procedimiento para realizar las Mediciones**

El procedimiento para realizar las mediciones es el siguiente:

1. Selección de la muestra
2. Preparación de la muestra e instalación en el aparato
3. Establecer el estado permanente térmico
4. Adquisición de datos
5. Análisis de resultados.

**2.2. Método de barras concéntricas cortadas.**

El método consiste en determinar la conductividad térmica de un material muestra por medio de un material de referencia por una técnica de estado permanente que se conoce como método de barras concéntricas cortadas [5].



Figura 3. Sistema para el método de barras concéntricas cortadas.

El sistema está compuesto por tres barras, dos de ellas son de referencia con conductividad térmica conocida y una barra bajo medición [6]. Las tres barras están aisladas térmicamente del ambiente para evitar el flujo de calor en la dirección radial.

Una fuente de calor se coloca en un extremo de la barra compuesta y el otro extremo está colocado en un sumidero (o fuente fría) de calor a temperatura controlada. En la Figura 4 se muestra un diagrama del sistema.

La conductividad térmica de la muestra está dada por:

$$\lambda_M = \frac{Z_4 - Z_3}{T_4 - T_3} \left[ \frac{\lambda_{R1}}{2} \left( \frac{T_2 - T_1}{Z_2 - Z_1} \right) + \frac{\lambda_{R2}}{2} \left( \frac{T_6 - T_5}{Z_6 - Z_5} \right) \right] \quad (2)$$

Donde,  $\lambda_M$  es la conductividad térmica de la muestra,  $\lambda_{R1}$  y  $\lambda_{R2}$  son la conductividad térmica de los materiales de referencia 1 y 2.  $T_i$  es la temperatura en cada una de las posiciones  $Z_i$  donde están colocados los termopares. Los subíndices 1 y 2 se refieren a la primera barra de referencia, 3 y 4 a la muestra bajo medición y el 5 y 6 a la segunda barra de referencia.

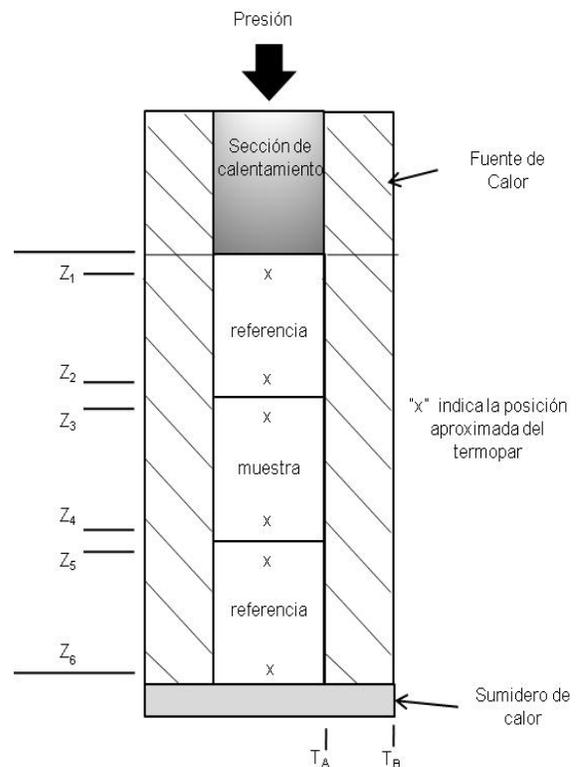


Figura 4. Se muestra un diagrama del sistema.

Si las distancias entre los termopares de cada barra son iguales y el material de referencia es el mismo para las dos barras entonces, la ecuación (2) se reduce a:

$$\lambda_M = \frac{\lambda_R}{2} \left( \frac{\Delta T_1 + \Delta T_3}{\Delta T_2} \right) \quad (3)$$

donde  $\lambda_R$  es la conductividad térmica del material de referencia y  $\Delta T_1 = T_2 - T_1$ ,  $\Delta T_2 = T_4 - T_3$  y  $\Delta T_3 = T_6 - T_5$ .

**2.3 Descripción del material a medir**

El material es Grasa DC - M, está compuesto con un fluido de silicón con terminaciones Metilo y óxido de zinc de características especiales, ideal para la disipación de calor. Sus propiedades se muestran en la tabla 1

**Tabla 1. Propiedades de la grasa DC-M.**

Contenido de Silicón / %	20 – 30
Densidad a 25 °C /(g/cm <sup>3</sup> )	2.2 – 2.3
Temperatura /°C	-20 a +220
Consistencia	Pasta tixotrópica
Color	gris

Se utiliza ampliamente como masa de embutido en componentes electrónicos donde se requiere disipar el calor, así como en procesos de transferencia de calor.



**Figura 5. Grasa de silicón DC-gris.**

**2.3.1 Preparación de la muestra APCG.**

Para el APCG en general, es necesario preparar las superficies de la muestra para asegurar un buen contacto térmico entre ésta y las placas del medidor.



**Figura 6. Preparación de la muestra para el APCG.**

Debido a la forma del material se tomó una placa de poliestireno expandido, que sirve como guarda

para evitar fugas térmicas, de 30 cm x 30 cm x 1 cm, en la que se realizó un orificio de 17 cm de diámetro.

El orificio se cubrió en una cara con plástico de pvc, y se depositó la grasa por capas, evitando dejar burbujas de aire entre ellas. Al terminar, las muestras se montan en el APCG, se pone en operación para alcanzar las condiciones de temperatura para realizar la prueba (23 °C ± 0,5).

**2.3.2 Preparación de la muestra SBCC.**

En el Sistema de BCC, la muestra se preparó en un contenedor cuadrado de poliestireno de 5 cm x 5 cm x 12 cm, se realizó un orificio de 1.9 cm de diámetro, en el cual se colocó la grasa tratando de evitar burbujas de aire y garantizar un buen contacto térmico con las barras de referencia.



**Figura 7. Preparación de la muestra para el SBCC.**

Se coloca el sistema de medición como se indica en la figura 4, se aísla el sistemas (ver figura 7) para evitar la interacción con el medio ambiente y se pone en operación, hasta que se alcanza la condición de estado permanente (temperatura constante en el tiempo), el tiempo aproximado de estabilización es de seis horas.

**3. RESULTADOS**

Con los valores que se obtienen en la adquisición de datos en el APCG, se calculan los valores de las variables necesarias: el flujo de calor, la temperatura de la placa fría, la temperatura de la placa caliente, la temperatura media o de la muestra, la diferencia de temperaturas a través de la muestra, y con los valores medidos del área de medición, y del espesor de la muestra, se calcula la conductividad y resistencia térmica.

En el BCC se considera el estado permanente al observar que la temperatura de cada termopar es

constante en el tiempo. En promedio el sistema se estabiliza después de aproximadamente seis horas de operación. Cuando se alcanza este estado, se continúa el registro por 30 minutos más, los valores almacenados se utilizan para determinar la conductividad térmica del material a través de la ecuación 1. Los resultados se muestran en la tabla 2.

**Tabla 2. Resultados obtenidos por los dos métodos**

Variable:	Valor Promedio:	
	BCC	APCG
Potencia disipada durante la prueba / W	18.35	37.39
Temperatura en la placa caliente / °C	37	32.2
Temperatura en la placa fría / °C	15	15.3
Gradiente de temperatura en la muestra / °C	20	16.9
Temperatura media o de la prueba / °C	26	23.8
Temperatura ambiente / °C	23.2	22.6
Humedad relativa / %	55	60.4
Espesor de la muestra / mm	19	10
<b>Resultados:</b>		
Conductividad térmica aparente (W/m K)	3.052	0.5145

#### 4. CONCLUSIONES

Se utilizó el patrón nacional de conductividad térmica de materiales sólidos aislantes para determinar la conductividad de un material conductor no aislantes.

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. Al determinar la conductividad térmica por medio de una técnica transitoria aumenta su incertidumbre.

Es necesario realizar más pruebas con diferentes materiales con características similares para confirmar los resultados.

#### REFERENCIAS

- [1] ASTM C177 Standard Test Method for Steady-State Heat Flux Measurements and Thermal Transmission Properties by Means of the Guarded-Hot-Plate Apparatus
- [2] Lira L., "Diseño y construcción de un instrumento para medir la conductividad térmica de materiales sólidos aislantes", ANIIM-97, Chihuahua, Chih. , pp 101-105 (1997).
- [3] L. Lira, "Efecto sobre el valor medido de la conductividad térmica de un material por el material utilizado en la guarda, en un aparato de placa caliente con guarda" Memorias del simposio de Metrología, CENAM, 2006
- [4] N. Ozisik, Heat Conduction, John Wiley and Sons, 1980
- [5] ASTM E1225-99 "Standard Test Method for thermal conductivity of solids by the guarded comparative longitudinal heat flow technique".
- [6] L. Lira, E. Méndez, O. González, Sistema de Medición de la Conductividad Térmica de Materiales Sólidos Conductores, Diseño y Construcción, Simposio de Metrología 2008, Querétaro, Qro.

# SISTEMA DE CALIBRACIÓN PARA HIGRÓMETROS DIGITALES Y ANÁLOGOS EMPLEANDO SALES COMO GENERADORES DE HUMEDAD RELATIVA

Tatiana Guevara G., José Muñoz V. y Rubén Ortega C.  
Centro Nacional de Metrología de Panamá AIP (CENAMEP AIP)  
Edificio 215, Ciudad del Saber, Panamá, Panamá  
(507) 517-3100 y [tguevara@cenamep.org.pa](mailto:tguevara@cenamep.org.pa), [jmunoz@cenamep.org.pa](mailto:jmunoz@cenamep.org.pa)

**Resumen:** Uno de los generadores estáticos de humedad relativa declarados en la categoría de servicios de El Grupo de Trabajo Ocho del Comité Consultivo de Temperatura (CCT-WG8) son las soluciones de sal, saturadas o insaturadas. Se presentan en este trabajo, los resultados obtenidos para mejorar los tiempos del sistema de calibración para medidores de humedad relativa digitales o análogos basado en la utilización de soluciones de sales saturadas, como fuente de generación de humedad relativa. Este sistema, construido con materiales económicos y con grado de higroscopicidad bajo, cuenta con un sistema de comunicación, control y de adquisición de datos, desarrollado empleando el lenguaje de programación LabView.

## 1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad se han desarrollado diferentes procesos de adquisición de datos que involucran la medición y el monitoreo de diferentes magnitudes físicas, entre las cuales se encuentra la humedad relativa.

Verificar que los sistemas o los equipos de medición de humedad relativa están operando adecuadamente es una tarea que a menudo es realizada en laboratorios de calibración, empleando fuentes que generen valores de humedad relativa controlada. Uno de los métodos utilizados para generar humedad relativa en el aire es la solución compuesta de sal y agua.

Se describe en este trabajo, un sistema de calibración para medidores de humedad relativa, construido para reducir los tiempos de calibración y que empleara soluciones de sal y agua para generar las humedades relativas necesarias durante los procesos de calibración. Esto sin afectar las condiciones de humedad relativa y de temperatura constantes dentro de la cámara construida.

Este sistema de calibración, cuenta con un proceso de adquisición de datos desarrollado mediante la plataforma de programación LabView, el cual nos permitirá configurar, monitorear y extraer por medio

de una computadora los datos del conjunto de patrones empleados en la calibración.

## 2. DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA

Para describir nuestro sistema de calibración, lo hemos separado en tres partes principales, las cuales son: La Cámara, El Sistema de Lectura y el Generador de Humedad Relativa.

### 2.1. La Cámara

Regularmente los higrómetros operan sin ser sumergidos en ambientes de trabajo líquidos, por esta razón se debe contar con un medio o cámara que mantenga aislado a los higrómetros en un ambiente de trabajo aproximadamente seco. Su forma y tamaño dependerán del generador empleado [1].

El material empleado para construir la cámara dependerá del grado higroscópico y de la resistencia a la corrosión de las sales.

El grado de higroscopicidad de un material depende de la absorción o exhalación de humedad según el medio en que se encuentren. Considerar un material con un grado higroscópico bajo garantiza el control y la independencia del material empleado sobre nuestro proceso de medición. Por otro lado, la comprobación de que las propiedades químicas o físicas, no se vean afectadas por la corrosión de las sales, era otro punto a considerar.

Bajo estas condiciones y luego de las investigaciones realizadas fue seleccionado el polimetacrilato de metilo (PMMA), material que es llamado comúnmente, Acrílico; para la fabricación de la cámara.

El diseño de la cámara tiene las siguientes dimensiones: 46 cm de largo, 43 cm de alto y 30 cm de ancho y cuenta con los siguientes detalles:

- Una puerta en la parte frontal que permita introducir la solución empleada para generar la humedad relativa.
- En la parte superior debe contar con una ventanilla para introducir los instrumentos bajo calibración.
- Contar con soportes en los bordes superiores e inferiores y uno en la parte central para los procesos de caracterización y mantenimiento que se realizan dentro de la cámara.

En la Fig. 1. se indican algunos de los detalles de la cámara.



**Fig. 1.** Cámara diseñada para el sistema de calibración.

## 2.2. Sistema de Lectura

El sistema de lectura dentro de la cámara, está conformado por un conjunto de registradores de temperatura y humedad relativa distribuidos alrededor de la zona útil o zona de trabajo que permiten conocer el comportamiento de la cámara en cuanto estabilidad, uniformidad y el valor de humedad relativa alcanzado con el sistema de generación empleado.

En la Tabla 1, se presentan algunas de las características metrológicas de los registradores de temperatura y humedad relativa utilizados.

**TABLA 1.** Características Metrológicas de los registradores de temperatura y humedad relativa.

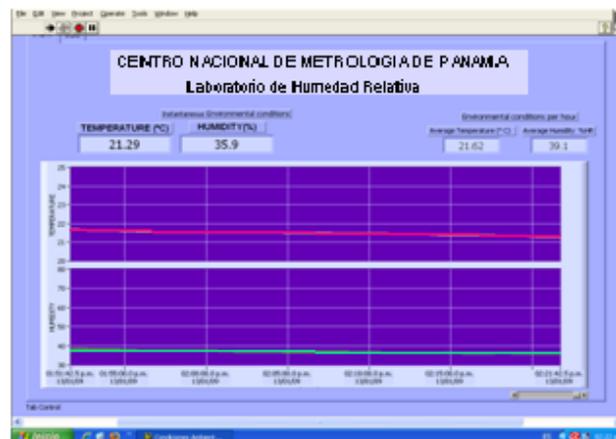
Características	Especificación
Intervalo de temperatura	-35 °C a 85 °C
Exactitud de temperatura	± 0,15 °C
Resolución de temperatura	0.02 °C
Intervalo de humedad	0 % a 100 %
Exactitud de humedad	± 2 %
Resolución de humedad	0,05 %

### 2.2.1. Adquisición de Datos

Nuestro sistema de adquisición de datos fue desarrollado para visualizar en tiempo real, las lecturas de los medidores colocados dentro de las cámaras generadoras de humedad relativa.

Este sistema fue creado mediante el lenguaje de programación LabVIEW, para visualizar las lecturas de los medidores de humedad relativa y temperatura en tiempo real de manera gráfica y numérica.

Durante la operación del sistema de adquisición, se indican en la interface del usuario gráficos de temperatura y de humedad relativa que nos ayudan a identificar gráficos sobre los tiempos de respuesta y de estabilidad de la humedad relativa generada.



**Fig. 2.** Interface del usuario para el software de adquisición de datos.

En la Fig. 2 se indican las lecturas de temperatura en [°C] y de la humedad relativa en [%], empleando indicadores gráficos y numéricos para las lecturas de uno de los sensores empleados dentro de la cámara durante la realización de una de las calibraciones.

El gráfico de color rojo en la Fig. 2, indica los valores de temperatura, mientras que el gráfico de color verde indican los valores de humedad relativa.

**2.3. Generador de Humedad Relativa**

El Grupo de Trabajo Ocho del Comité Consultivo de Temperatura establecido dentro del Buró Internacional de Pesas y Medidas (BIPM), clasifica los generadores de humedad relativa en: Dinámicos y Estáticos [2].

Para este trabajo se empleó uno de los generadores estáticos basado en las soluciones de sal y agua, las cuales permiten generar con menores costos un intervalo aproximado entre 3% a 95%.

En la Tabla 1, se indican los tipos de sal que se utilizan en el laboratorio, los niveles nominales de humedad relativa que proporciona y la temperatura nominal a la cual son realizadas las pruebas.

**TABLA 1. Sales empleadas en el Laboratorio como generadores de humedad relativa**

SAL	HR, %	T, °C
Acetato de Potasio	23	20
Cloruro de Magnesio	33	20
Carbonato de Potasio	43	20
Bromuro de Sodio	59	20
Cloruro de Sodio	75	20
Cloruro de Potasio	85	20

La proporción de las soluciones salinas que fueron empleadas se muestran en la Tabla 2, la cual fue obtenida basándose en la solubilidad de cada una de las sales [3].

Debido a que algunas de las sales pueden ocasionar a corto plazo irritaciones por el contacto frecuente o inflamaciones por inhalación, es importante contar con implementos de seguridad

adecuados, como: Guantes de latex, máscaras de gases, bata de laboratorio y lentes [3].

**TABLA 2. Proporción de las soluciones salinas empleadas en el laboratorio.**

SAL	Soluto (Sal), g	Solvente (Agua), ml
Acetato de Potasio	400	100
Cloruro de Magnesio	450	100
Carbonato de Potasio	150	100
Bromuro de Sodio	150	100
Cloruro de Sodio	500	100
Cloruro de Potasio	150	100

**2.4. Modelo matemático del sistema**

La incertidumbre del sistema de calibración fue analizada en base a la Guía para la Expresión de la Incertidumbre [4], considerando sus contribuciones de incertidumbre tanto en humedad relativa como en temperatura.

En la ecuación 1, se indica el modelo matemático empleado para estimar la incertidumbre correspondiente a las mediciones de humedad relativa.

$$uc(HR) = \sqrt{\left(\frac{\partial HR}{\partial \delta_{Rep}} \cdot u\delta_{Rep}\right)^2 + \left(\frac{\partial HR}{\partial \delta_{Res}} \cdot u\delta_{Res}\right)^2 + \left(\frac{\partial HR}{\partial \delta_{Cal}} \cdot u\delta_{Cal}\right)^2 + \left(\frac{\partial HR}{\partial \delta_{Lin}} \cdot u\delta_{Lin}\right)^2 + \left(\frac{\partial HR}{\partial \delta_{His}} \cdot u\delta_{His}\right)^2 + \left(\frac{\partial HR}{\partial \delta_M} \cdot u\delta_M\right)^2 + \left(\frac{\partial HR}{\partial \delta_{Sal}} \cdot u\delta_{Sal}\right)^2} \quad (1)$$

En la ecuación 2, se indica el modelo matemático empleado para estimar la incertidumbre correspondiente a las mediciones de temperatura.

$$uc(T) = \sqrt{\left(\frac{\partial T}{\partial \delta_{RepT}} \cdot u\delta_{RepT}\right)^2 + \left(\frac{\partial T}{\partial \delta_{ResT}} \cdot u\delta_{ResT}\right)^2 + \left(\frac{\partial T}{\partial \delta_{CalT}} \cdot u\delta_{CalT}\right)^2} \quad (2)$$

En la Tabla 3, se definen las variables que fueron empleadas para estimar la incertidumbre correspondiente a las mediciones de humedad relativa y temperatura.

**TABLA 3. Variables de las Fuentes de Incertidumbre Analizadas**

$\frac{HR}{T}$	Valor corregido
$\delta_{Rep}$ $\delta_{RepT}$	Valor de Repetibilidad
$\partial_{Res}$ $\partial_{ResT}$	Resolución
$\delta_{Cal}$ $\delta_{CalT}$	Valor de calibración del medidor
$\delta_{Lin}$	Valor de Linealidad
$\delta_{His}$	Valor de Histéresis
$\delta_M$	Valor correspondiente a la absorción y liberación de humedad en el material seleccionado
$\delta_{Sal}$	Valor correspondiente a la composición agua / sal

Para realizar el análisis final de la incertidumbre del sistema en unidades de humedad relativa, fue relacionada la incertidumbre combinada de las mediciones de humedad relativa, con la incertidumbre combinada de las mediciones de temperatura, tal como se indica en la ecuación 3.

$$uc(HRF_i) = \sqrt{\left(\frac{\partial HRF_i}{\partial HR} \cdot uHR\right)^2 + \left(\frac{\partial HRF_i}{\partial T} \cdot uT\right)^2} \quad (3)$$

Dónde:

$$\frac{\partial HRF_i}{\partial HR} = 1 \quad \frac{\partial HRF_i}{\partial T} = \frac{6 \% \cdot HR}{1 \text{ } ^\circ\text{C}}$$

El coeficiente de sensibilidad que relaciona la humedad relativa y la temperatura fue empleado de acuerdo a lo estipulado en [5], en donde un cambio en el punto de rocío de 1 °C corresponde a un cambio en la humedad relativa del 6 por ciento del valor de humedad relativa.

### 3. RESULTADOS

La comprobación de nuestro sistema fue realizado mediante la utilización de siete registradores de temperatura y humedad relativa. Los resultados encontrados tanto en humedad relativa y temperatura dentro de la nueva cámara se indican a continuación:

#### 3.1. Resultados en Humedad Relativa y Temperatura para los puntos nominales generados de 33 % y 75 %

Los valores nominales a 33 % y 75 % dentro de la cámara se obtuvieron empleando soluciones de Cloruro de Magnesio y Cloruro de Sodio respectivamente.

En la Tabla 4 y la Tabla 5 se muestran los valores promedios (Prom.), el Límite Superior (L.S.) y el Límite Inferior (L.I.), así como también el valor de estabilidad (EST) alcanzado dentro de la cámara en Humedad Relativa.

Los gráficos mostrados en la Fig. 3 y la Fig. 4 indican el comportamiento en humedad relativa para los puntos nominales de 33 % y 75 % respectivamente de los siete registradores de temperatura y humedad relativa.

**TABLA 4. Valores obtenidos por cada sensor en Humedad Relativa [%] a 33 %**

Variables	Mediciones de Humedad Relativa, [%]						
	P	M1	M2	M3	M4	M5	M6
<b>Prom.</b>	35.5	36.1	33.0	35.7	32.4	32.3	32.4
<b>L.S.</b>	34.0	36.5	33.5	36.1	32.8	32.7	32.9
<b>L.I.</b>	33.2	35.7	32.6	35.4	32.1	31.9	32.0
<b>EST.</b>	<b>0.8</b>	<b>0.8</b>	<b>0.9</b>	<b>0.7</b>	<b>0.8</b>	<b>0.8</b>	<b>0.9</b>

**TABLA 5. Valores obtenidos por cada sensor en Humedad Relativa [%] a 75 %**

Variables	Mediciones de Humedad Relativa, [%]						
	P	M1	M2	M3	M4	M5	M6
<b>Prom.</b>	72.6	75.3	71.2	74.1	70.1	69.7	69.7
<b>L.S.</b>	73.3	76.0	71.8	74.7	70.8	70.3	70.3
<b>L.I.</b>	70.3	73.6	69.7	72.4	68.3	68.1	67.5
<b>EST.</b>	<b>2.9</b>	<b>2.4</b>	<b>2.1</b>	<b>2.3</b>	<b>2.5</b>	<b>2.2</b>	<b>2.8</b>

En la Tabla 6 y la Tabla 7 se muestran los valores correspondientes a: Prom., L.S., L.I. y EST; para la temperatura. En la Fig. 5 y Fig. 6, se indica el comportamiento en temperatura para los siete registradores de temperatura y humedad relativa utilizados.

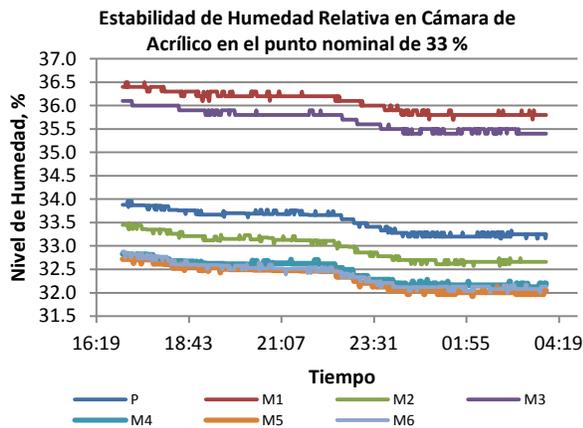


Fig. 3. Gráfico de estabilidad en Humedad Relativa en el punto nominal de 33 %.

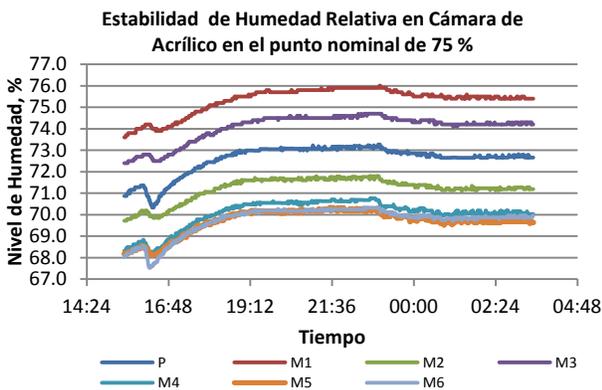


Fig. 4. Gráfico de estabilidad en Humedad Relativa en el punto nominal de 75 %.

**TABLA 6.** Valores obtenidos por cada sensor en Temperatura (°C) a 33 %.

Variables	Mediciones de Temperatura, [°C]						
	P	M1	M2	M3	M4	M5	M6
Prom.	19.2	18.9	19.0	19.2	19.1	19.3	19.2
L.S.	20.2	20.0	20.0	20.2	20.1	20.3	20.2
L.I.	18.8	18.6	18.7	18.8	18.7	19.0	18.8
EST.	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4

**TABLA 7.** Valores obtenidos por cada sensor en Temperatura (°C) a 75 %.

Variables	Mediciones de Temperatura, [°C]						
	P	M1	M2	M3	M4	M5	M6
Prom.	19.4	19.2	19.3	19.5	19.4	19.6	19.5
L.S.	20.3	19.9	20.1	20.2	20.2	20.4	20.5
L.I.	19.0	18.8	18.9	19.1	19.0	19.2	19.1

EST. | 1.3 1.1 1.1 1.2 1.3 1.2 1.4

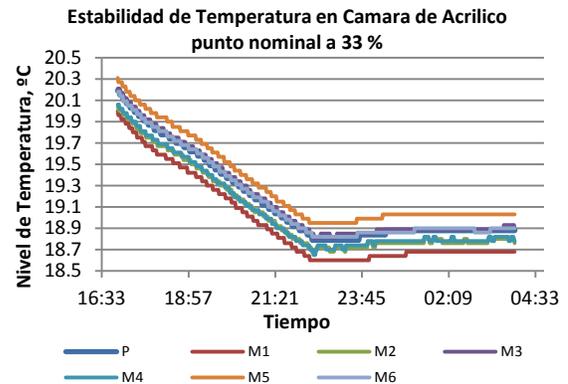


Fig. 5. Gráfico de estabilidad en Temperatura en el punto nominal de 33 %.

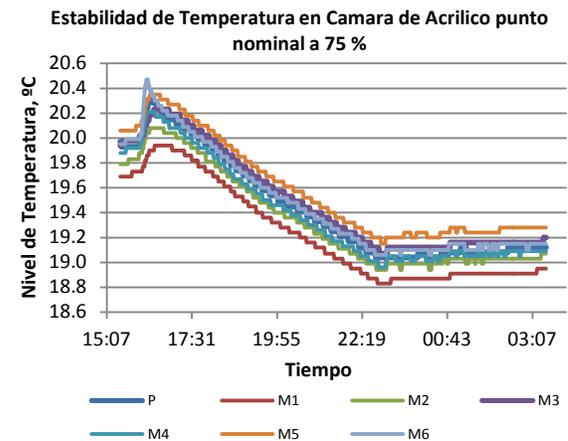


Fig. 6. Gráfico de estabilidad en Temperatura en el punto nominal de 75 %.

### 3.2. Incertidumbre del sistema

El análisis de incertidumbre del sistema se realizó en los puntos 33 %, 43 % y 75 %. En la Tabla 8 y en la Tabla 9 se muestran los resultados obtenidos, para las magnitudes de temperatura y humedad relativa respectivamente.

**TABLA 8.** Resultados de incertidumbre para temperatura en 33 %, 43 % y 75 %.

Fuentes	Incertidumbres en Temperatura, [± °C]		
	Valores para 33 %	Valores para 43 %	Valores para 75 %
$u_{\delta_{RepT}}$	0.13	0.18	0.13
$u_{\delta_{ResT}}$	0.02	0.02	0.02
$u_{\delta_{CalT}}$	0.03	0.03	0.03

$uc(T)$	<b>0.13</b>	<b>0.18</b>	<b>0.13</b>
$U(T)_{exp}$	<b>0.27</b>	<b>0.37</b>	<b>0.27</b>

**TABLA 9.** Resultados de incertidumbre para humedad relativa en 33 %, 43 % y 75 %.

Fuentes	Incertidumbres en HR, [± %]		
	Valores para 33 %	Valores para 43 %	Valores para 75 %
$u\delta_{Rep}$	0.08	0.07	0.21
$u\delta_{Res}$	0.05	0.05	0.05
$u\delta_{Cal}$	1.00	1.00	1.00
$u\delta_{Lin}$	0.25	0.25	0.25
$u\delta_{His}$	0.60	0.60	0.60
$u\delta_M$	0.23	0.23	0.23
$u\delta_{Sal}$	0.49	0.49	0.49
$uc(HR)$	<b>1.31</b>	<b>1.31</b>	<b>1.33</b>
$U(HR)_{exp}$	<b>2.62</b>	<b>2.63</b>	<b>2.66</b>

En la Tabla 10, se presenta el análisis de incertidumbre final del sistema para los puntos de 33 %, 43 % y 75 %.

**TABLA 10.** Resultados de incertidumbre final del sistema para 33 %, 43 % y 75 %.

Fuentes	Incertidumbres en HR, [± %]		
	Valores para 33 %	Valores para 43 %	Valores para 75 %
$u_{HR}$	1.31	1.31	1.33
$u_T$	0.26	0.47	0.61
$uc(HRF_i)$	<b>1.34</b>	<b>1.40</b>	<b>1.46</b>
$U(HRF_i)_{exp}$	<b>2.68</b>	<b>2.79</b>	<b>2.92</b>

#### 4. DISCUSIÓN

Con el desarrollo de este proyecto, se obtuvo para el Laboratorio de Humedad Relativa de CENAMEP AIP, un sistema económico de calibración con características apropiadas para el sector industrial; y de igual forma una mejora considerable en los tiempos de respuesta de los servicios de calibración del laboratorio, ya que de un día de preparación del sistema se redujeron a horas de preparación, por lo tanto podemos empezar las calibraciones de los instrumentos de medición el mismo día, porque el sistema encuentra su nivel de estabilidad en un mejor tiempo.

Sin embargo por ser utilizadas sales como método de generación de este sistema, los registradores de temperatura y humedad relativa empleados constantemente, pueden tener elevados problemas de deriva producto de la corrosión que generan las sales.

#### 5. CONCLUSIONES

En base a los resultados de caracterización de la cámara, podemos concluir que nuestro sistema de calibración conserva las condiciones de humedad relativa y temperatura necesarias para optimizar y agilizar los tiempos de calibración y entregar de igual forma buenos resultados en el Laboratorio de Humedad Relativa, con una incertidumbre expandida de ± 3 %.

La aplicación desarrollada en LabView, nos permite controlar, monitorear, visualizar y crear un respaldo de los diferentes registradores de temperatura y humedad relativa que son colocados dentro de la cámara, de igual forma este sistema nos permite monitorear más de una cámara al mismo tiempo con solo configurar sus puertos.

#### REFERENCIAS

- [1] J. A. Dávila; E. M. López, "Validación de Método de Calibración de Higrómetros Capacitivos con Soluciones Sal – Agua como generadores de Humedad". ENME2007.
- [2] *CMC Service Categories for Temperature and Humidity*, <http://www.bipm.org>, 2012-05.
- [3] Hoja de Seguridad de las Sales empleadas, <http://www.applichem.com>, 2012-05.
- [4] *Evaluation of Measurement Data – Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement*, BIPM, IEC, IFCC, ILAC, ISO, IUPAP, IUPAC, OIML.
- [5] *A Guide to the Measurement of Humidity*, pag. 10 – 11, 1996, Michell Instruments, National Physical Laboratory, The Institute of Measurement and Control.

# MEDICIÓN DE GRADIENTES DE TEMPERATURA MEDIANTE EL COCIENTE DE RESISTENCIA DE DOS TERMÓMETROS DE PLATINO

Hugo Rodríguez Arteaga<sup>1</sup>, David Licea Panduro  
 Centro Nacional de Metrología  
 Carretera a Los Cúes, km 4.5  
 El Marqués, Querétaro,  
 C. P. 76246, México.

Teléfono: (442) 211-0500, correo electrónico<sup>1</sup>: hrodrigu@cenam.mx.

**Resumen:** La medición de gradientes de temperatura a partir de cocientes de resistencia de dos termómetros, que se miden con un puente termométrico, ofrece la ventaja de realizar mediciones simultáneas de temperatura de dos posiciones, lo cual no se puede hacer cuando se usa un escáner para conmutar las lecturas entre uno y otro termómetro. En este trabajo se presentan los resultados obtenidos al utilizar este método para medir los gradientes de temperatura de un baño de calibración de termómetros.

**Palabras clave:** Gradiente de temperatura, baño de calibración, termómetro de resistencia, puente termométrico, cociente de resistencias.

## 1. INTRODUCCIÓN

En las mediciones de temperatura, los gradientes de temperatura en un sistema de medición son parámetros que son considerados para el análisis de datos.

En las calibraciones de termómetros que se hacen por inmersión en el fluido de un baño y donde sus lecturas se comparan con las de un termómetro patrón, se requiere que la temperatura de los termómetros que se calibran sea la misma que la que mide el termómetro patrón, pero no es posible que los sensores de los termómetros se encuentren en el mismo lugar dentro del baño. Lo único que se puede hacer es que estos sensores se encuentren tan cerca, como sea prácticamente posible y con ello reducir el efecto de los gradientes de temperatura que pueden estar presentes en las posiciones donde se colocan los termómetros. Aún así es necesario conocer sus valores para considerarlos en el análisis de las incertidumbres cuando no es posible introducir correcciones a los resultados.

Para el estudio de tales gradientes se usan diferentes técnicas y arreglos de instrumentos. Se pueden utilizar dos termómetros con dos unidades de lectura independientes para medir de manera simultánea las temperaturas de las posiciones donde se colocan los termómetros, o con el uso de un escáner que conmute las mediciones de uno u otro termómetro en una misma unidad de lectura. También se puede usar un termopar diferencial.

## 2. MODELO MATEMÁTICO DEL MENSURANDO

En la medición de temperatura con un puente termométrico, el instrumento mide un cociente " $R_T/R_S$ " en el cual  $R_T$  es el valor de la resistencia eléctrica del termómetro utilizado, que se encuentra a la temperatura que se desea conocer y  $R_S$  el de un resistor de referencia que se puede seleccionar entre uno conectado internamente en el instrumento u otro conectado externamente a las terminales " $R_S$ " del mismo.

El valor de  $W(T_{90})$  con el que se determina la temperatura que se mide de acuerdo con [2], se obtiene al dividir el cociente medido  $R_T(T_{90})/R_S$  y el que se obtiene con el mismo termómetro a la temperatura del punto triple del agua y el mismo resistor de referencia, o sea,  $R_T(273.16\text{ K})/R_S$ .

Para la medición de gradientes de temperatura con el método reportado en este trabajo, los cocientes medidos son los de los valores de resistencia de dos termómetros de platino, donde uno sustituye al resistor de referencia del puente termométrico:

$$Q(t) = \frac{R_{1034}(t)}{R_{1042}(t)} \quad (1)$$

En la ecuación 1, los subíndices 1034 y 1042 son los números de serie de los termómetros utilizados, los cuales se usarán para identificar sus mediciones.

La ecuación 1 se usará para denotar al cociente que se tiene cuando ambos termómetros se encuentran a la misma temperatura. Luego, cuando los termómetros se colocan en posiciones distintas en las que existe una diferencia de temperatura  $\Delta t$ , se produce un cambio que puede evaluarse con respecto a uno de los dos termómetros, (cualquiera de ellos). Por ejemplo, si se elige medir el cambio que se tiene en el cociente por un cambio del termómetro 1034, se tiene:

$$Q(t, \Delta t) = \frac{R_{1034}(t + \Delta t)}{R_{1042}(t)} \quad (2)$$

Con este nuevo valor del cociente, se puede evaluar su diferencia con el valor que tenía cuando ambos termómetros se encontraban a la misma temperatura (dado por la ecuación 1), o sea:

$$Q(t + \Delta t) - Q(t) = \frac{R_{1034}(t + \Delta t) - R_{1034}(t)}{R_{1042}(t)} \quad (3)$$

En la cual, si  $\Delta t$  es pequeño, se puede considerar la siguiente aproximación:

$$R_{1034}(t + \Delta t) \approx R_{1034}(t) + \left. \frac{dR_{1034}}{dt} \right|_{\Delta t \rightarrow 0} \cdot \Delta t \quad (4)$$

Luego de introducir esa aproximación en la ecuación 3, se obtiene:

$$Q(t + \Delta t) - Q(t) \approx \frac{1}{R_{1042}(t)} \left[ \frac{dR_{1034}(t)}{dt} \right] \Delta t \quad (5)$$

De la cual, se puede despejar a  $\Delta t$ :

$$\Delta t \approx R_{1042}(t) [Q(t + \Delta t) - Q(t)] \left[ \frac{dR_{1034}(t)}{dt} \right]^{-1} \quad (6)$$

La cual es equivalente a:

$$\Delta t \approx R_{1034}(t) \left[ \frac{Q(t + \Delta t) - Q(t)}{Q(t)} \right] \left[ \frac{dR_{1034}(t)}{dt} \right]^{-1} \quad (7)$$

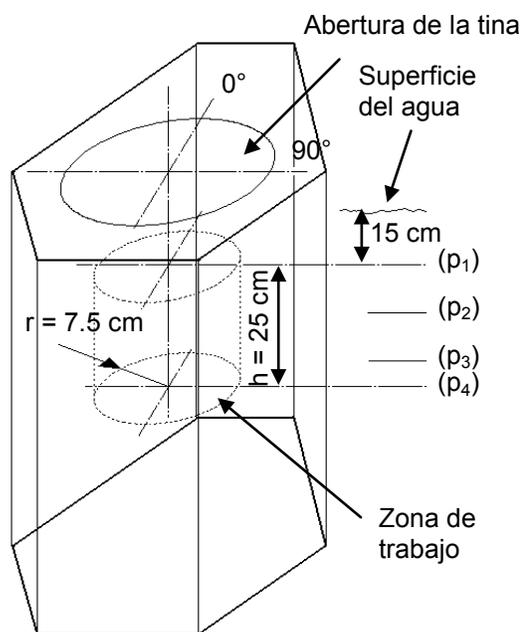
De esta manera, el gradiente de temperatura se determina a partir de los valores medidos del cociente  $Q$ , del valor de  $R(t)$  del termómetro 1034 a la temperatura del baño y del coeficiente de sensibilidad a esa misma temperatura.

### 3. DESCRIPCIÓN DEL BAÑO Y DEL EQUIPO DE MEDICIÓN

El baño de calibración que se usó para evaluar el método descrito en este estudio, tiene una tina de 50 L y 65 cm de profundidad, con un sistema de

agitación fija. En este estudio se usó agua como líquido de trabajo, en el intervalo de 20 °C a 80 °C.

Dentro de la tina del baño se tiene definida una zona de trabajo donde se colocan el termómetro patrón y los termómetros que se calibran, dentro de un cilindro imaginario de 7.5 cm de diámetro y 25 cm de altura, 15 cm debajo de la superficie del agua, tal como se describe en la figura 1.



**Fig. 1.** Geometría de la tina del baño utilizado y su zona de trabajo. Las profundidades indicadas como (p<sub>1</sub>), (p<sub>2</sub>), (p<sub>3</sub>) y (p<sub>4</sub>) se describen en el texto.

Para la toma de lecturas, el termómetro 1042 se mantuvo fijo en el eje de simetría de la zona de trabajo, con su sensor a 25 cm de profundidad (posición de referencia), mientras que el del 1034 se colocó a las siguientes profundidades con respecto a la superficie del agua: p<sub>1</sub> = 15 cm, p<sub>2</sub> = 25 cm, p<sub>3</sub> = 35 cm y p<sub>4</sub> = 40 cm, en círculos de 2.5 cm, 5.0 cm y 7.5 cm de radio, en las posiciones que ángulos de 45°, 135°, 225° y 315° hacen intersección con dichos círculos. Los ángulos a 0° y 90° están indicados en la figura 1.

#### 3.1. Estabilidad de la temperatura del fluido en el baño

La figura 2 muestra el comportamiento de las mediciones a 80 °C con el termómetro 1042 a 40 cm de profundidad. Estas mediciones son

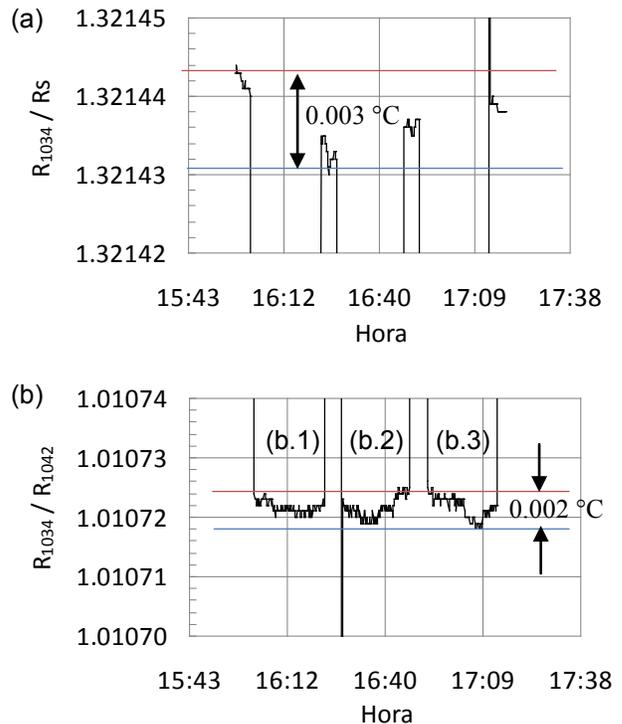
representativas de las condiciones donde el baño muestra menor estabilidad. En (a) se observan las mediciones del cociente de la resistencia aparente del termómetro 1034 y un resistor de referencia de  $100 \Omega$  interno del puente termométrico. Estas mediciones corresponden a la temperatura del agua en el baño. Se observa que la estabilidad de la temperatura estuvo dentro de  $0.003 \text{ }^\circ\text{C}$  durante las mediciones. En (b) de la figura 2, se muestran las mediciones del cociente de resistencias de los dos termómetros que se usaron para medir los gradientes, las cuales se hicieron dentro del intervalo de tiempo de las mediciones que se muestran en (a). En (b.1) se incluyen las mediciones tomadas en un radio de 2.5 cm, alrededor del centro donde se encontraba fijo el termómetro 1042. En (b.2) se muestran las mediciones correspondientes al círculo con 5.0 cm de radio y en (b.3) las que corresponden al de 7.5 cm. Los "escalones" que se observan dentro de cada bloque (b.1, b.2 o b.3), corresponden a incrementos de  $Q$  debidos a la presencia de gradientes de temperatura en las cuatro posiciones angulares que se describieron anteriormente.

Se observa que los cambios debidos a la variación la temperatura del agua en el baño por estabilidad, no tienen un efecto significativo en las mediciones de los cambios de  $Q$ , que permite suponer que las variaciones de temperatura por estabilidad, afectó de manera semejante a ambos termómetros durante las mediciones de  $Q$ .

Debe considerarse que un gradiente de temperatura no se puede medir en dos posiciones donde las temperaturas medidas tienen dispersiones mayores al valor del propio gradiente.

### 3.2. Los termómetros de platino

Los termómetros utilizados tienen tallos de Inconel de 0.7 cm de diámetro y longitudes de 49 cm y 52 cm. Los valores nominales de su resistencia, a la temperatura del punto triple del agua son  $100 \Omega$ , para ambos. El que tiene el número 1034 fue el que se mantuvo en la posición de referencia (en el centro de la zona de trabajo descrita), mientras que el que tiene el número 1042 se colocó en las diferentes posiciones que también ya se describieron.



**Fig. 2.** Estabilidad del baño y su efecto en las lecturas del cociente  $Q$ , a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### 3.3. El puente termométrico

Se usó un puente termométrico que mide cocientes de resistencia con corriente alterna y despliega lecturas con resolución de 1 ppm.

Mediante un conmutador, el puente permite medir los cocientes con un resistor de referencia interno o con uno externo conectado a las terminales " $R_s$ ". La primera opción se usó para medir la temperatura del agua en el baño con el termómetro 1034 colocado permanentemente en la posición de referencia de la zona de trabajo y la segunda para medir el cociente  $Q$ , con ambos termómetros. El termómetro 1042 se mantuvo conectado a las terminales " $R_s$ " durante todo el tiempo en que se realizaron las mediciones.

Todas las mediciones se hicieron con una corriente de 1 mA, suministrada por el puente.

## 4. RESULTADOS

Las tablas 1.a, 2.a, 3.a y 4.a contienen los valores obtenidos para  $Q$  durante las mediciones y las tablas 1.b, 2.b, 3.b y 4.b los gradientes de temperatura que se determinan de esos valores de

$Q$ , a las temperaturas de operación del baño de 20 °C, 40 °C, 60 °C y 80 °C y las profundidades  $d$  y radios  $r$  de las posiciones ya descritas para el sensor del termómetro 1042. Los gradientes se determinaron con respecto a la posición de referencia, donde se mantuvo fijo al termómetro 1034.

**4.1 INCERTIDUMBRE DE LAS MEDICIONES**

La ley de propagación de las incertidumbres expresada en la ecuación 16 de [3], aplicada al modelo matemático para la determinación de los gradientes de temperatura (ecuación 7), lleva a la ecuación 8. La solución numérica de esta ecuación llevó al valor de 0.0002 °C para la incertidumbre de los gradientes de temperatura medidos y reportados en este trabajo, para  $\sigma = 1$ .

La tabla 5, contiene a las fuentes de incertidumbre consideradas para los elementos que constituyen a la ecuación 8.

**TABLA 5. Fuentes de incertidumbre de los elementos del mensurando.**

Elemento	Fuentes de incertidumbre	Tipo
$R_{1034}(t)$	Dispersión de las lecturas	A
	Resolución de las lecturas	B
$Q(t)$	Clase de exactitud del puente	B
	Dispersión de las lecturas	A
	Reproducibilidad	A
	Resolución de las lecturas	B
$Q(t + \Delta t) - Q(t)$	Clase de exactitud del puente	B
	Dispersión de las lecturas	A
	Resolución de las lecturas	B
$\frac{dR_{1034}(t)}{dt}$	Característica propia del termómetro	B

$$\begin{aligned}
 u_c^2(\Delta t) = & \left\{ \left[ \frac{Q(t + \Delta t) - Q(t)}{Q(t)} \right] \left[ \frac{dR_{1034}(t)dt}{dt} \right]^{-1} u[R_{1034}(t)] \right\}^2 + \left\{ \left[ \frac{R_{1034}(t)}{Q(t)} \right] \left[ \frac{dR_{1034}(t)dt}{dt} \right]^{-1} u[Q(t + \Delta t) - Q(t)] \right\}^2 + \\
 & \left\{ -R_{1034}(t) \left[ \frac{Q(t + \Delta t) - Q(t)}{[Q(t)]^2} \right] \left[ \frac{dR_{1034}(t)dt}{dt} \right]^{-1} u[Q(t)] \right\}^2 + \left\{ -R_{1034}(t) \left[ \frac{Q(t + \Delta t) - Q(t)}{Q(t)} \right] \left[ \frac{dR_{1034}(t)dt}{dt} \right]^{-2} u \left[ \frac{dR_{1034}(t)}{dt} \right] \right\}^2 + \\
 & 2 \left\{ -R_{1034}^2(t) \left[ \frac{Q(t + \Delta t) - Q(t)}{[Q(t)]^3} \right] \left[ \frac{dR_{1034}(t)dt}{dt} \right]^{-2} [u(Q(t + \Delta t) - Q(t)) \cdot u(Q(t))] \right\} \tag{8}
 \end{aligned}$$

**TABLA 1.a. Cocientes de resistencia medidos en la zona de trabajo a 20 °C.**

$d / \text{cm}$	$r / \text{cm}$	Valor de $Q$ , en la posición angular indicada			
		45°	135°	225°	315°C
15	2.5	1.010 726 9	1.010 726 8	1.010 725 5	1.010 726 6
	5.0	1.010 727 2	1.010 728 2	1.010 725 4	1.010 726 3
	7.5	1.010 727 2	1.010 728 1	1.010 724 6	1.010 725 5
25	2.5	1.010 728 1	1.010 726 7	1.010 725 7	1.010 725 7
	5.0	1.010 728 5	1.010 729 0	1.010 724 4	1.010 726 0
	7.5	1.010 728 4	1.010 729 4	1.010 725 5	1.010 727 1
35	2.5	1.010 729 8	1.010 729 5	1.010 727 5	1.010 729 6
	5.0	1.010 730 0	1.010 732 0	1.010 725 4	1.010 729 1
	7.5	1.010 729 1	1.010 733 5	1.010 723 8	1.010 730 7
40	2.5	1.010 732 2	1.010 730 8	1.010 728 3	1.010 731 3
	5.0	1.010 731 5	1.010 733 4	1.010 726 0	1.010 730 4
	7.5	1.010 731 4	1.010 743 2	1.010 723 3	1.010 732 4

**TABLA 1.b.** Gradientes de temperatura determinados de los cocientes de resistencia que se dan en la Tabla 1.a. En este caso  $Q(t) = 1.010\ 726\ 7$  en la posición de referencia,  $R_{1034}(t) = 108.470\ 94\ \Omega$  y  $dR_{1034}/dt$  vale 0.398.

d / cm	r / cm	Valor del gradiente $\Delta t / ^\circ\text{C}$			
		a 45°	a 135°	a 225°	a 315°
15	2.5	0.0001	0.0000	-0.0003	0.0000
	5.0	0.0001	0.0004	-0.0004	-0.0001
	7.5	0.0001	0.0004	-0.0006	-0.0003
25	2.5	0.0004	0.0000	-0.0003	-0.0001
	5.0	0.0005	0.0006	-0.0006	-0.0002
	7.5	0.0005	0.0007	-0.0003	0.0001
35	2.5	0.0008	0.0007	0.0002	0.0008
	5.0	0.0009	0.0014	-0.0004	0.0006
	7.5	0.0006	0.0018	-0.0008	0.0011
40	2.5	0.0015	0.0011	0.0004	0.0012
	5.0	0.0013	0.0018	-0.0002	0.0010
	7.5	0.0013	0.0044	-0.0009	0.0015

**TABLA 2.a.** Cocientes de resistencia medidos en la zona de trabajo a 40 °C.

d / cm	r / cm	Valor de $Q$ , en la posición angular indicada			
		45°	135°	225°	315°C
15	2.5	1.010 726 5	1.010 725 7	1.010 724 0	1.010 725 8
	5.0	1.010 726 7	1.010 727 3	1.010 724 3	1.010 725 0
	7.5	1.010 726 8	1.010 728 3	1.010 724 3	1.010 725 8
25	2.5	1.010 727 6	1.010 724 8	1.010 722 8	1.010 725 4
	5.0	1.010 726 8	1.010 728 0	1.010 722 2	1.010 725 6
	7.5	1.010 727 0	1.010 731 2	1.010 723 6	1.010 725 3
35	2.5	1.010 727 0	1.010 726 0	1.010 722 6	1.010 725 4
	5.0	1.010 728 0	1.010 729 1	1.010 718 8	1.010 724 8
	7.5	1.010 726 5	1.010 740 2	1.010 717 9	1.010 731 7
40	2.5	1.010 729 3	1.010 727 9	1.010 724 0	1.010 728 2
	5.0	1.010 729 4	1.010 732 7	1.010 720 3	1.010 725 6
	7.5	1.010 729 1	1.010 740 6	1.010 715 0	1.010 730 6

**TABLA 2.b.** Gradientes de temperatura determinados de los cocientes de resistencia que se dan en la Tabla 2.a. En este caso  $Q(t) = 1.010\ 725\ 1$  en la posición de referencia,  $R_{1034}(t) = 116.41085\ \Omega$  y  $dR_{1034}/dt$  vale 0.396.

d / cm	r / cm	Valor del gradiente $\Delta t / ^\circ\text{C}$			
		45°	135°	225°	315°
15	2.5	0.0004	0.0002	-0.0003	0.0002
	5.0	0.0005	0.0006	-0.0002	0.0000
	7.5	0.0005	0.0009	-0.0002	0.0002
25	2.5	0.0007	-0.0001	-0.0007	0.0001
	5.0	0.0005	0.0008	-0.0009	0.0001
	7.5	0.0005	0.0018	-0.0007	0.0003
35	2.5	0.0005	0.0002	-0.0007	0.0001
	5.0	0.0008	0.0012	-0.0018	-0.0001
	7.5	0.0004	0.0044	-0.0021	0.0019
40	2.5	0.0012	0.0008	-0.0003	0.0009
	5.0	0.0012	0.0022	-0.0014	0.0001
	7.5	0.0011	0.0045	-0.0029	0.0016

**TABLA 3.a.** Cocientes de resistencia medidos en la zona de trabajo a 60 °C, a la cual,  $Q(t) = 1.010\ 722\ 4$  en la posición de referencia,  $R_{1034}(t) = 124.30228\ \Omega$  y  $dR_{1034}/dt$  vale 0.393.

d / cm	r / cm	Valor de Q, en la posición angular indicada			
		45°	135°	225°	315°
15	2.5	1.010 724 6	1.010 724 4	1.010 724 9	1.010 725 3
	5.0	1.010 724 4	1.010 723 8	1.010 725 0	1.010 725 5
	7.5	1.010 725 0	1.010 724 3	1.010 728 5	1.010 724 9
25	2.5	1.010 722 4	1.010 722 3	1.010 722 5	1.010 722 5
	5.0	1.010 722 4	1.010 722 0	1.010 722 9	1.010 722 6
	7.5	1.010 722 6	1.010 724 6	1.010 723 8	1.010 724 4
35	2.5	1.010 722 7	1.010 721 8	1.010 721 3	1.010 722 1
	5.0	1.010 723 5	1.010 722 1	1.010 720 9	1.010 722 0
	7.5	1.010 722 9	1.010 723 7	1.010 720 4	1.010 721 8
40	2.5	1.010 722 4	1.010 721 3	1.010 721 1	1.010 721 9
	5.0	1.010 723 0	1.010 721 4	1.010 721 0	1.010 722 3
	7.5	1.010 723 1	1.010 721 9	1.010 720 7	1.010 721 0

**TABLA 3.b.** Gradientes de temperatura determinados de los cocientes de resistencia que se dan en la Tabla 3.a. En este caso  $Q(t) = 1.010\ 722\ 4$  en la posición de referencia,  $R_{1034}(t) = 124.30228\ \Omega$  y  $dR_{1034}/dt$  vale 0.393.

d / cm	r / cm	Valor del gradiente $\Delta t / ^\circ\text{C}$			
		45°	135°	225°	315°
15	2.5	0.0007	0.0006	0.0008	0.0009
	5.0	0.0006	0.0004	0.0008	0.0010
	7.5	0.0008	0.0006	0.0019	0.0008
25	2.5	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	5.0	0.0000	-0.0001	0.0001	0.0000
	7.5	0.0001	0.0007	0.0004	0.0006
35	2.5	0.0001	-0.0002	-0.0004	-0.0001
	5.0	0.0003	-0.0001	-0.0005	-0.0001
	7.5	0.0002	0.0004	-0.0006	-0.0002
40	2.5	0.0000	-0.0004	-0.0004	-0.0002
	5.0	0.0002	-0.0003	-0.0004	0.0000
	7.5	0.0002	-0.0002	-0.0005	-0.0004

**TABLA 4.a.** Cocientes de resistencia medidos en la zona de trabajo a 80 °C.

d / cm	r / cm	Valor de Q, en la posición angular indicada			
		45°	135°	225°	315°
15	2.5	1.010 726 1	1.010 726 3	1.010 728 0	1.010 727 0
	5.0	1.010 726 3	1.010 725 4	1.010 728 3	1.010 727 3
	7.5	1.010 726 6	1.010 726 2	1.010 733 3	1.010 728 8
25	2.5	1.010 722 3	1.010 722 3	1.010 722 4	1.010 723 0
	5.0	1.010 722 8	1.010 722 4	1.010 723 7	1.010 724 3
	7.5	1.010 723 2	1.010 724 1	1.010 725 6	1.010 725 6
35	2.5	1.010 722 1	1.010 721 3	1.010 721 0	1.010 722 0
	5.0	1.010 723 7	1.010 721 1	1.010 719 7	1.010 721 1
	7.5	1.010 723 0	1.010 723 5	1.010 719 9	1.010 721 4
40	2.5	1.010 722 8	1.010 721 3	1.010 720 9	1.010 721 7
	5.0	1.010 724 2	1.010 721 4	1.010 719 6	1.010 721 2
	7.5	1.010 723 1	1.010 722 8	1.010 719 1	1.010 721 3

**TABLA 4.b.** Gradientes de temperatura determinados de los cocientes de resistencia que se dan en la Tabla 4.a. En este caso,  $Q(t) = 1.010\ 722\ 5$  en la posición de referencia,  $R_{1034}(t) = 132.15541\ \Omega$  y  $dR_{1034}/dt$  vale 0.391.

$d / \text{cm}$	$r / \text{cm}$	Valor del gradiente $\Delta t / ^\circ\text{C}$			
		45°	135°	225°	315°
15	2.5	0.0012	0.0013	0.0018	0.0015
	5.0	0.0013	0.0010	0.0019	0.0016
	7.5	0.0014	0.0012	0.0036	0.0021
25	2.5	-0.0001	-0.0001	0.0000	0.0002
	5.0	0.0001	0.0000	0.0004	0.0006
	7.5	0.0002	0.0005	0.0010	0.0010
35	2.5	-0.0001	-0.0004	-0.0005	-0.0001
	5.0	0.0004	-0.0005	-0.0009	-0.0005
	7.5	0.0002	0.0003	-0.0009	-0.0004
40	2.5	0.0001	-0.0004	-0.0005	-0.0003
	5.0	0.0006	-0.0004	-0.0010	-0.0004
	7.5	0.0002	0.0001	-0.0011	-0.0004

## 5. CONCLUSIONES

Las mediciones de gradientes de temperatura en un baño de calibración realizadas con el método descrito en este trabajo, permitió determinar valores pequeños que posiblemente no se hubieran logrado con otros métodos, como los que se mencionan en la introducción. La incertidumbre estimada de las mediciones, resultó congruente con los valores medidos.

## REFERENCIAS

- [1] Automatic Systems Laboratories, "Differential Temperature Measurement", manual de operación del puente termométrico F17, sección 5.3, inciso e.
- [2] H. Preston-Thomas, "The International Scale of Temperature of 1990 (ITS-90)", Metrologia, vol. 27, pag. 3-10, Springer-Verlag, 1993.
- [3] "Guía BIPM/ISO para la expresión de la incertidumbre en las mediciones", Reporte técnico CNM-MED-PT-002, CENAM, 1994.

# EFECTO DE TAMAÑO DE FUENTE EN LA MEDICIÓN DE EMISIVIDAD CON UN ESPECTRÓMETRO FTIR Y SU USO PARA DETERMINAR EL TAMAÑO MÍNIMO DE UNA MUESTRA

Daniel Cárdenas García  
 Centro Nacional de Metrología  
 km 4.5 Carretera a Los Cués, 76246, Querétaro, México  
 Tel. (442) 211 05 00 ext.3468 Fax. (442) 215 39 04  
[dcardenas@cenam.mx](mailto:dcardenas@cenam.mx)

**Resumen:** Es necesario determinar el tamaño mínimo de una muestra para medir su emisividad por el método que utiliza un espectrómetro infrarrojo de transformada de Fourier (EFTIR) con un arreglo experimental dado. Se puede definir que ese tamaño mínimo es aquel para el que la función del efecto de tamaño de fuente ( $\sigma$ ) del EFTIR es mayor o igual que 0.99. Experimentalmente se encuentra que la definición es apropiada porque  $\sigma$  no depende de las longitudes de onda de trabajo del EFTIR, ni de la fuente de radiación que se utilice (cavidad de cuerpo negro o superficie de grafito).

## 1. INTRODUCCIÓN

Para conocer la temperatura de una superficie por medio de la termometría de radiación se debe conocer su emisividad.

La emisividad de una superficie se define por medio de la relación entre la radiancia que emite dicha superficie a una temperatura dada, con la radiancia que emite un cuerpo negro que se encuentra a la misma temperatura [1].

Un método para medir la emisividad de una superficie utiliza un espectrómetro FTIR (EFTIR) [2].

Para conducir la radiación de una fuente de radiación hasta el detector del EFTIR, se usa un arreglo óptico y debe encontrarse el diámetro mínimo de la muestra tal que al menos 99% de la radiación que reciba el detector del EFTIR provenga de dicha muestra.

Una manera directa de estimar el diámetro mínimo de muestra es por medio de la función del efecto de tamaño de fuente (denotaremos dicha función como  $\sigma$ ) del EFTIR.

En un termómetro de radiación,  $\sigma$  es la razón entre la energía de radiación, que recibe dicho termómetro de radiación, proveniente de una superficie radiante de diámetro  $D$ , que se encuentra en el vacío, y la energía de radiación que recibe el termómetro de radiación cuando el diámetro de la superficie tiende a infinito [3]. En este caso, extendemos la aplicación de  $\sigma$  al EFTIR.

Este trabajo está organizado de la siguiente manera. En la próxima sección se presenta el modelo teórico para obtener  $\sigma$  a partir de las señales del EFTIR. A continuación se presenta un experimento en el que se utiliza una cavidad de emisividad cercana a uno (cuerpo negro) para obtener  $\sigma$ . Posteriormente se repite el experimento sustituyendo la cavidad por una superficie de grafito (que no es un cuerpo negro, ni gris, ya que su emisividad espectral no es constante). Finalmente se discuten los resultados obtenidos y se dan las conclusiones que resumen lo contenido en el presente trabajo.

## 2. MODELO TEÓRICO

Se utiliza un modelo propuesto por Revercom et al [4] para la señal espectral  $S_\lambda$  que proporciona un EFTIR al recibir la radiación que proviene de una superficie infinita de emisividad espectral  $\varepsilon_\lambda$ , a temperatura  $T$  y rodeada de un medio ambiente a temperatura  $T_{AM}$ ,

$$S_\lambda(T) = R_\lambda \left\langle \frac{\varepsilon_\lambda L_{\lambda,B}(T)}{+ [1 - \varepsilon_\lambda] L_{\lambda,B}(T_{AM}) + G_\lambda} \right\rangle \quad (1)$$

Donde  $R_\lambda$  es la responsividad espectral del EFTIR, que incluye la responsividad espectral del detector  $R_{DET}$ , la transmitancia  $\tau_{aire}$  del volumen de aire del camino óptico entre la superficie y el detector, la

reflectancia  $\rho_E$  de los espejos, y la reflectancia  $\rho_{DH}$  y transmitancia  $\tau_{DH}$  del divisor de haz que forman parte del sistema óptico del EFTIR.

$$R_\lambda = \tau_{aire} \rho_E \tau_{DH} \rho_{DH} R_{DET} \quad (2)$$

El término  $\varepsilon_\lambda L_{\lambda,B}(T)$  representa la radiancia que emite la superficie, de emisividad espectral  $\varepsilon_\lambda$ , debido a que se encuentra a una temperatura  $T$ . El término  $[1 - \varepsilon_\lambda] L_{\lambda,B}(T_{AM})$  representa la radiancia que proviene del medio ambiente a temperatura  $T_{AM}$ , se refleja en la superficie, y se dirige hacia el EFTIR. Finalmente, el término  $G_\lambda$  representa todas las contribuciones internas del EFTIR.

En el caso particular en que la superficie infinita tiene la misma temperatura que el medio ambiente, a partir de la ecuación (1) se obtiene,

$$S_\lambda(T_{AM}) = R_\lambda \langle L_{\lambda,B}(T_{AM}) + G_\lambda \rangle \quad (3)$$

La ecuación (1) se modifica si la radiación proviene de una superficie infinita que tiene una sección de diámetro  $D$  a temperatura  $T$  y el resto se encuentra a una temperatura diferente (la temperatura del ambiente). En este caso, la señal espectral del EFTIR estará dada por,

$$S_\lambda(D, T) = R_\lambda \left\langle \sigma_\lambda(D) \left\{ \varepsilon_\lambda L_{\lambda,B}(T) + [1 - \varepsilon_\lambda] L_{\lambda,B}(T_{AM}) \right\} + [1 - \sigma(D)] L_{\lambda,B}(T_{AM}) + G_\lambda \right\rangle \quad (4)$$

En la ecuación anterior, el primer término entre corchetes,

$$\sigma_\lambda(D) \left\{ \varepsilon_\lambda L_{\lambda,B}(T) + [1 - \varepsilon_\lambda] L_{\lambda,B}(T_{AM}) \right\},$$

es el que aparece en la ecuación (1), pero ahora no constituye el total de la radiación que proviene del exterior del EFTIR; su contribución está ponderada por  $\sigma$ .

El término  $[1 - \sigma_\lambda(D)] L_{\lambda,B}(T_{AM})$  en la ecuación (4) considera la contribución adicional que representa la radiación proveniente de la superficie exterior a la sección de diámetro  $D$ .

De la ecuación (4) se obtiene,

$$S_\lambda(D, T) = R_\lambda \left\langle \sigma_\lambda(D) \varepsilon_\lambda \left\{ L_{\lambda,B}(T) - L_{\lambda,B}(T_{AM}) \right\} + L_{\lambda,B}(T_{AM}) + G_\lambda \right\rangle \quad (5)$$

A partir de las ecuaciones (1), (3) y (5), se obtiene  $\sigma$ .

$$\sigma_\lambda(D) = \frac{S_\lambda(D, T) - S_\lambda(T_{AM})}{S_\lambda(T) - S_\lambda(T_{AM})} \quad (6)$$

Experimentalmente se encuentra que sólo se requiere que el diámetro de la superficie sea suficientemente grande para que la contribución fuera de ese diámetro sea despreciable.

Si se denota ese diámetro suficientemente grande como  $D_{MAX}$ , entonces, la ecuación queda:

$$\sigma_\lambda(D, D_{MAX}) = \frac{S_\lambda(D, T) - S_\lambda(D_{MAX}, T_{AM})}{S_\lambda(D_{MAX}, T) - S_\lambda(D_{MAX}, T_{AM})} \quad (7)$$

Donde se conoce como la función truncada del efecto de tamaño de fuente.

A partir de esta función, se puede definir el diámetro mínimo  $D_{MIN}$  de la muestra a la que se le medirá la emisividad con la condición:

$$\sigma_\lambda(D_{MIN}, D_{MAX}) \geq 0.99 \quad (8)$$

### 3. EXPERIMENTOS Y RESULTADOS

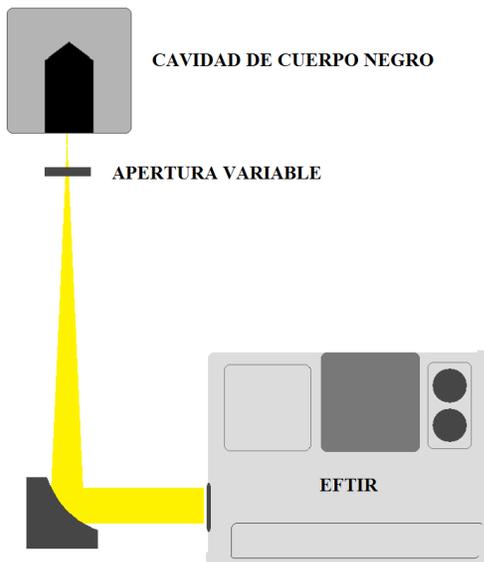
#### 3.1. Descripción

En los experimentos se registra la señal que proporciona un EFTIR al recibir la radiación que proviene de una fuente radiante. Entre la fuente radiante y el EFTIR se coloca una apertura circular de diámetro variable. La óptica del EFTIR se enfoca precisamente a la apertura circular. Se repiten las mediciones el diámetro de la apertura para obtener la señal del EFTIR como función del diámetro de la apertura. Las mediciones se realizan con la fuente radiante a temperatura ambiente y a un valor de temperatura de aproximadamente 200 °C. Debe notarse que es posible hacer el experimento con una apertura variable con una forma diferente a la circular.

### 3.2. Experimento 1

Como fuente de radiación se utilizó una cavidad cilindro-cónica de aluminio ennegrecido y con un diámetro interno de 65 mm, longitud de 160 mm y 120° de ángulo del cono [5]. La emisividad estimada de la cavidad es mayor que 0.995 en el intervalo de 7 a 23  $\mu\text{m}$  [6].

En la figura 1 se muestra el arreglo experimental utilizado.



**Fig. 1** Arreglo experimental para la medición del ETF con una cavidad de cuerpo negro.

La figura 2 muestra la parte frontal de la cavidad de cuerpo negro utilizada en el experimento.

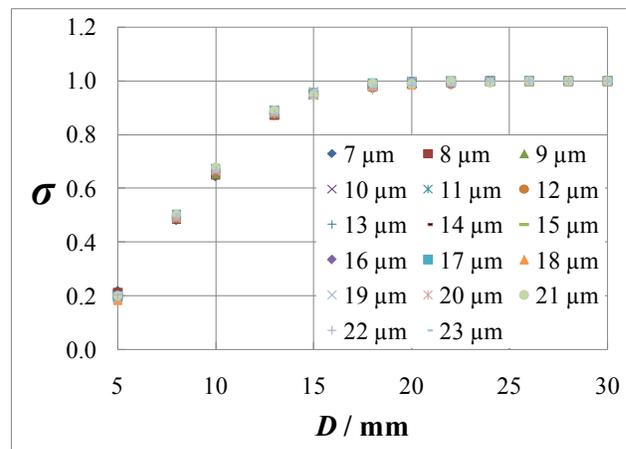


**Fig. 2** Cavidad de cuerpo negro con emisividad mayor que 0.995.

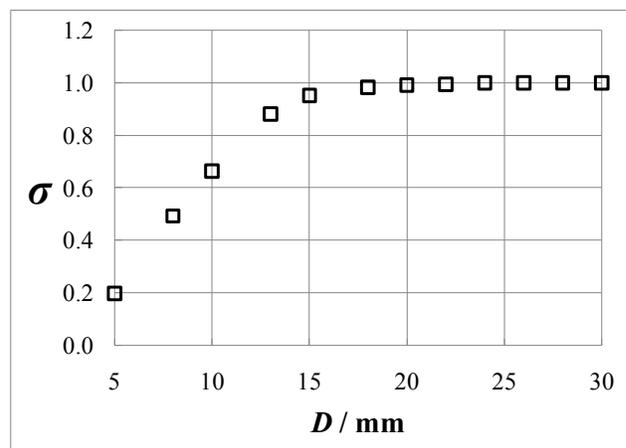
La apertura variable que se colocó enfrente de la apertura de la cavidad tiene un diámetro variable desde 5 mm hasta 30 mm.

Se realizaron mediciones iniciando con el diámetro de 5 mm y aumentándolo 2 ó 3 mm cada vez hasta llegar a 30 mm.

La figura 3, muestra los resultados para cada una de las longitudes de onda en el intervalo de 7 a 23  $\mu\text{m}$ . La figura 4, muestra el promedio y la incertidumbre de las mediciones.



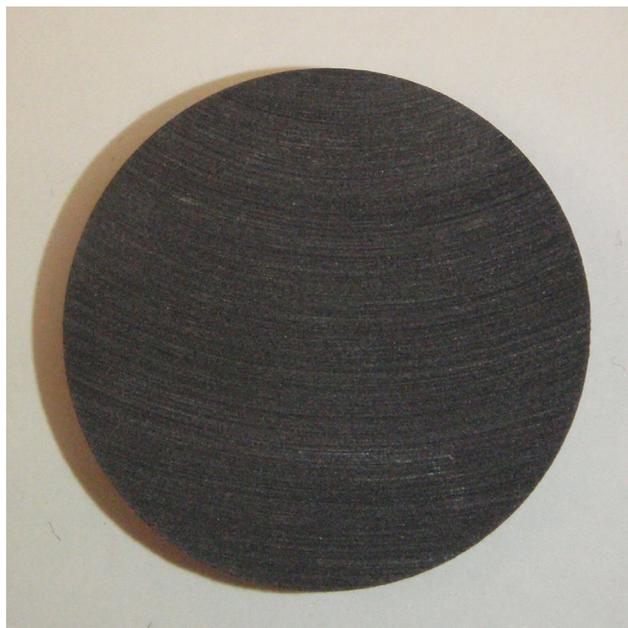
**Fig. 3** Resultados para longitudes de onda de 7  $\mu\text{m}$  a 23  $\mu\text{m}$  con cavidad de cuerpo negro.



**Fig. 4** Promedio e incertidumbre de resultados.

### 3.3. Experimento 2

El experimento 2 tiene el mismo arreglo del experimento 1 con la diferencia de que se utiliza una muestra de grafito de 40 mm de diámetro, figura 5, como fuente radiante.

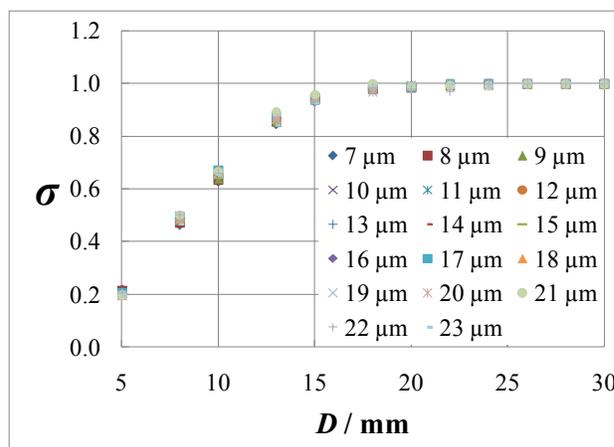


**Fig. 5** Muestra de grafito con 40 mm de diámetro.

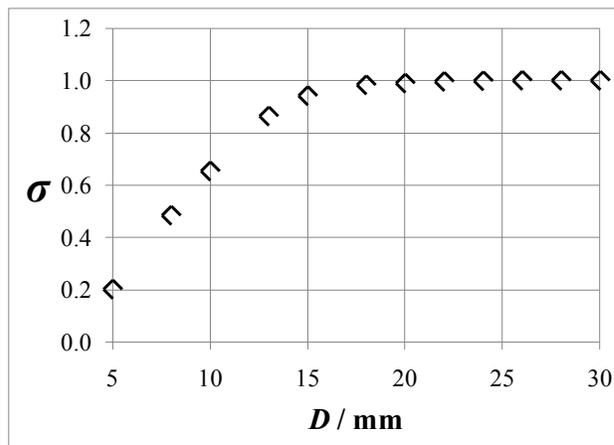
Dicha muestra se montó dentro de la cavidad de cuerpo negro, cerca de su apertura por medio de un soporte de aluminio que se fijó en la apertura de la cavidad. De esta forma la muestra funcionó como tapón de la cavidad.

De nueva cuenta, se midió iniciando con la apertura en un diámetro de 5 mm y aumentando 2 ó 3 mm cada vez hasta llegar a 30 mm.

Las figuras 6 y 7 muestran las mediciones para cada una de las longitudes de onda, y el promedio e incertidumbre de las mediciones, respectivamente.



**Fig. 6** Resultados para longitudes de onda de 7 μm a 23 μm con superficie de grafito.

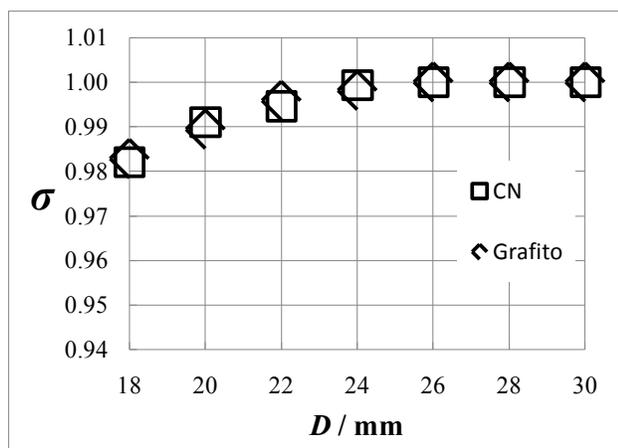


**Fig. 7** Promedio e incertidumbre de resultados.

## 4. DISCUSIÓN

Como se puede ver en las figuras 6 y 7, los experimentos muestran que  $\sigma$  es prácticamente independiente de la longitud de onda en el intervalo de longitudes de onda de trabajo del EFTIR (7 a 23 μm).

En la figura 8, se muestra las funciones  $\sigma$  obtenidas con la cavidad de cuerpo negro (cuadrados) y con la muestra de grafito (rombos) para diámetros de apertura desde 18 mm hasta 30 mm. El tamaño de las figuras (cuadrados y rombos) representa la incertidumbre estimada. Se observa que experimentalmente se obtiene la misma  $\sigma$  independientemente de que se utilice una cavidad de cuerpo negro o una superficie de grafito como radiador.



**Fig. 8**  $\sigma$  obtenida con cavidad de cuerpo negro y con la muestra de grafito.

Lo anterior nos permite utilizar  $\sigma$  para determinar un tamaño mínimo de muestra aplicable a todas las longitudes de onda de trabajo del EFTIR y que es independiente de la emisividad de la fuente de radiación que se utilice para encontrar  $\sigma$ . En la figura 8, se observa que el diámetro mínimo de la muestra para el que  $\sigma$  tiene un valor de al menos 0.99 es de 20 mm.

## 5. CONCLUSIONES

Una manera apropiada de determinar el tamaño mínimo de muestra que se requiere para la medición de emisividad por medio de un EFTIR es con la función del efecto de tamaño de fuente ( $\sigma$ ) del propio EFTIR.

Los experimentos para obtener  $\sigma$  con una cavidad de cuerpo negro y una muestra de grafito como fuentes de radiación dan el mismo resultado independientemente de la emisividad de las fuentes para las diferentes longitudes de onda de trabajo del EFTIR.

## 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] S. Clausen, "Measurement of Spectral Emissivity by a FTIR Spectrometer", TEMPMEKO 2001, pp. 259-264.
- [3] I. Pušnik, G. Grgić and J. Dronovšek, "Calculated Uncertainty of Temperature Due to the Size-of-Source Effect in Commercial Radiation Thermometers", Int. J. Thermophys., 29, 322-329 (2008)
- [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] Landcal Blackbody Source Type P550P, Operating Instructions, Land Infrared, 1999.
- [6] STEEP 3 software, Virial Inc., 2011.

## LLENADO POR ETAPAS DE CAVIDADES DE CUERPO NEGRO DE PUNTOS FIJOS

JOSÉ E. HERNÁNDEZ-LÓPEZ<sup>(1)</sup>; DANIEL CÁRDENAS GARCÍA<sup>(2)</sup>  
CENTRO NACIONAL DE METROLOGÍA DE MÉXICO  
km 4.5 Carretera a los Cués, Municipio El Marqués, Querétaro. C.P. 76246 México.  
(442) 2110500, <sup>(1)</sup>[ehernand@cenam.mx](mailto:ehernand@cenam.mx); <sup>(2)</sup>[dcardena@cenam.mx](mailto:dcardena@cenam.mx).

**Resumen:** En termometría de radiación una cavidad de punto fijo supone condiciones isotérmicas impuestas por el sistema cavidad-metal-crisol. Estas condiciones deben cumplirse con la técnica que se emplea para llenar el crisol que contiene la cavidad. En el CENAM se ha implementado una técnica de llenado por etapas que permite verificar que el metal dentro del crisol cubra completamente la cavidad, y cumplir una condición necesaria para que la cavidad sea isotérmica.

### 1. INTRODUCCIÓN

La calibración y la verificación de termómetros de radiación se realizan con fuentes de radiación de emisividad efectiva y temperatura conocidas.

Si las fuentes de radiación utilizadas tienen una emisividad efectiva cercana a uno se pueden considerar como cuerpos negros.

Una condición para lo anterior es que la fuente de radiación sea una cavidad isotérmica.

Se puede estimar la emisividad efectiva de dicha cavidad isotérmica únicamente conociendo su geometría y la emisividad de sus paredes.

Para que la cavidad esté a una temperatura conocida, se aprovecha que en la EIT-90 se definen los puntos fijos dados por las transiciones de fase de metales puros. Así, si la cavidad se encuentra formando parte de un crisol que contenga un metal puro, se puede reproducir el punto fijo correspondiente al llevar el metal a su transición de fase.

Para que la cavidad sea isotérmica, es necesario que durante la transición de fase el metal cubra completamente a la cavidad.

El método del llenado del crisol es crítico para garantizar que el metal cubra completamente la cavidad durante la transición de fase.

Actualmente en el laboratorio de termometría de radiación del CENAM, se trabaja con cavidades de

punto fijo llenadas con un método que se conoce como llenado por etapas; otro método que se utilizaba anteriormente era el método de llenado por goteo.

En este artículo se describen ambos métodos y algunos hallazgos encontrados en tres cavidades de punto fijo.

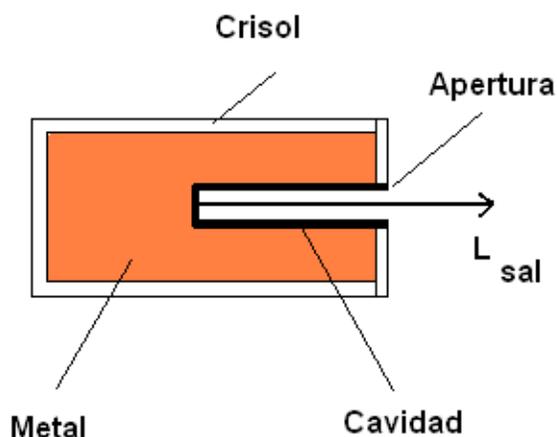
### 2. CAVIDAD DE PUNTO FIJO

Cavidad de punto fijo en termometría de radiación es un artefacto empleado como fuente de radiación. El artefacto lo constituyen un crisol, una cavidad y un metal. Figura 1 se muestra un esquema de una cavidad de punto fijo.

El crisol y la cavidad generalmente se fabrican de grafito.

Una cavidad práctica, y que se ha usado en diferentes institutos de metrología nacionales, es un cilindro con un cono en uno de los extremos, en su otro extremo se coloca una tapa perforada [1] o simplemente abierto [2][3] como la cavidad de la figura 2.

Durante la solidificación de la plata [4] el valor de temperatura que se asigna a la cavidad es de 1234.93 K.



**Figura 1.** Radiancia espectral  $L_{sal}(\lambda)$  que sale de una cavidad de punto fijo.

### 3. MÉTODOS DE LLENADO

Es extremadamente importante que en una cavidad de punto fijo se transfiera la cantidad correcta del metal al interior del crisol para tener una cavidad isotérmica. A continuación se describen dos métodos utilizados en el CENAM.

#### 3.1 Llenado por goteo

El crisol una vez fabricado, como el esquema de la figura 2, ensamblado tiene un volumen,  $v_{cri}$ , que puede ser determinado simplemente al llenar el crisol con agua y medir la cantidad de agua vía su volumen.

Una fórmula sencilla que relaciona el volumen  $v$  y la masa  $m$  de un metal es su densidad,  $\rho_{met} = m/v$ . Así que la cantidad de metal requerido para el volumen del crisol es:

$$m = \rho_{met} \cdot v_{cri} \quad (1)$$

Durante el llenado, el metal se transfiere al interior del crisol, que se coloca en posición vertical. Un embudo de grafito, con la cantidad de masa del metal previamente calculada por la ecuación (1), se acopla en el orificio.

El sistema crisol-embudo-metal se lleva a una temperatura de varios grados arriba de la fusión para tener el metal en fase líquida y verter el metal al interior del crisol simplemente por goteo. En ocasiones se usa un émbolo para forzar el paso del líquido al crisol.

El orificio se tapa con un tornillo para evitar escurrimiento del material fuera del crisol.

#### • Consideraciones

Algunas consideraciones deben ser tomadas en cuenta.

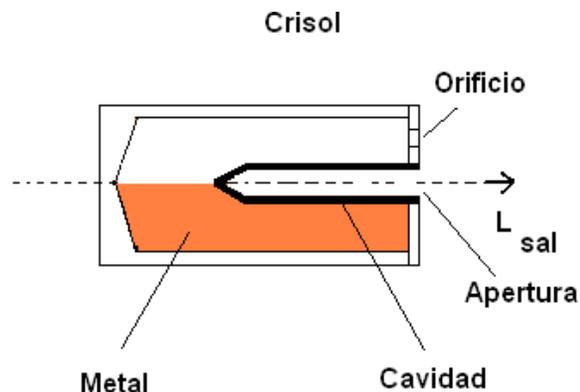
El crisol y el metal, al encontrarse a la temperatura de fusión del metal o mayor, la temperatura aumentará el volumen del crisol un  $\Delta v_{cri}$  y un  $\Delta v_{metal}$  del metal. Si el aumento en volumen de la masa determinada por la ecuación (1) no es menor al aumento del volumen del crisol,  $\Delta v_{metal} < \Delta v_{cri}$ , la presión ejercida sobre las paredes podría fracturar al crisol o a la cavidad, así que la cantidad de metal debe ser menor a la determinada por la ecuación (1). Una mejor aproximación es remplazar en (1), la densidad  $\rho_{metal}$  por la densidad del metal a la temperatura de trabajo,  $\rho_{metal}(T_{fusión})$ .

Por otro lado es común que el metal determinado por (1) no sea transferido en su totalidad al interior del crisol.

Un caso particular se muestra en la figura 2. Solamente una cierta cantidad de metal pasó al interior del crisol, esta podría ser insuficiente para envolver por completo la cavidad. En la cavidad se generan dos regiones.

La región superior queda expuesta a influencias térmicas que existen entre el horno y la región superior de la cavidad, mientras que en la región inferior, la parte de la cavidad que está en contacto con el metal, su temperatura es la de la transición de fase del metal.

Una cavidad así presentará gradientes de temperatura.

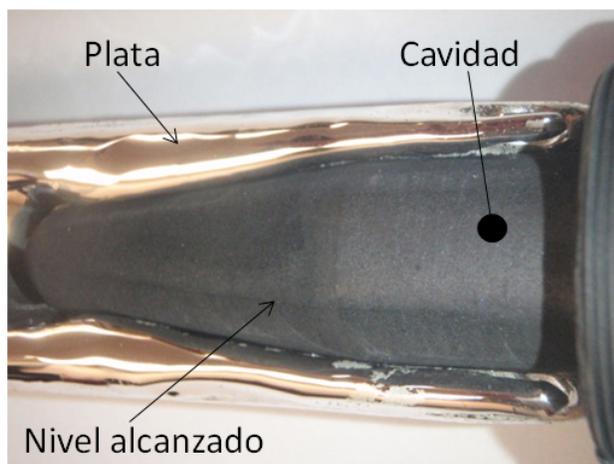


**Figura 2.** Esquema de cavidad parcialmente llena, el material cubre aproximadamente la mitad de la superficie de la cavidad.

### • Experimento

Dos cavidades de punto fijo, de la plata y del aluminio llenadas por goteo, ambas se abrieron para verificar el estado de su contenido, lo que se encontró se muestra en la figura 3.

Claramente el crisol no fue llenado con material suficiente para cubrir la cavidad con plata, figura 3a). Sin embargo, la cantidad de aluminio fue adecuada para envolver la cavidad por completo, figura 3b).



a)



b)

**Figura 3.** Imagen de una cavidad de la plata y una de aluminio. Note como un llenado deficiente a) deja expuesta una parte de la cavidad, b) la cavidad se encuentra rodeada por el aluminio.

### 3.2 Llenado por etapas

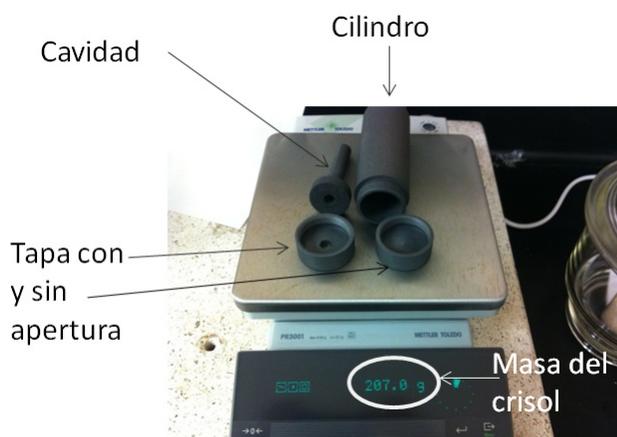
Este método requiere un crisol de características diferentes desarrollado y descrito en [5].

El crisol consta de dos tapas roscadas, un cilindro con rosca en ambos extremos, y una cavidad, la figura 4 se muestra las partes que constituyen al crisol, todas sus partes son de grafito.

Durante el llenado la cavidad y la tapa con apertura son ensambladas en uno de los extremos del cilindro, mientras que el otro extremo del cilindro permanece abierto para recibir el metal.

A temperatura ambiente, todo el metal que puede aceptar el crisol se inserta en su interior sin llegar hasta el tope del cilindro para facilitar el cierre del crisol, figura 5a).

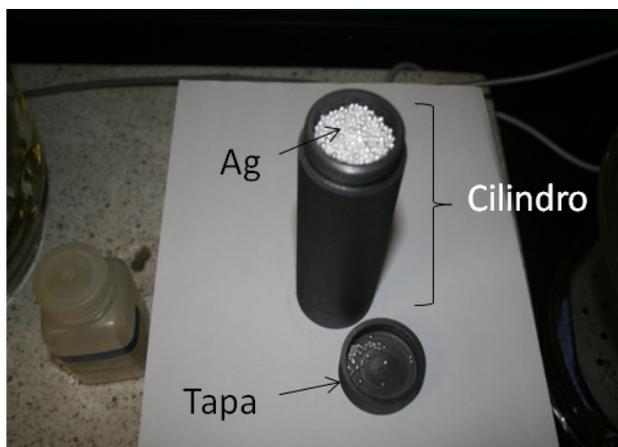
El metal en el interior del crisol cerrado se lleva varios grados por arriba de la temperatura de fusión del metal y permanece algunas horas en fase líquida, posteriormente el crisol es regresado a temperatura ambiente. Esto se lleva a cabo en un horno vertical.



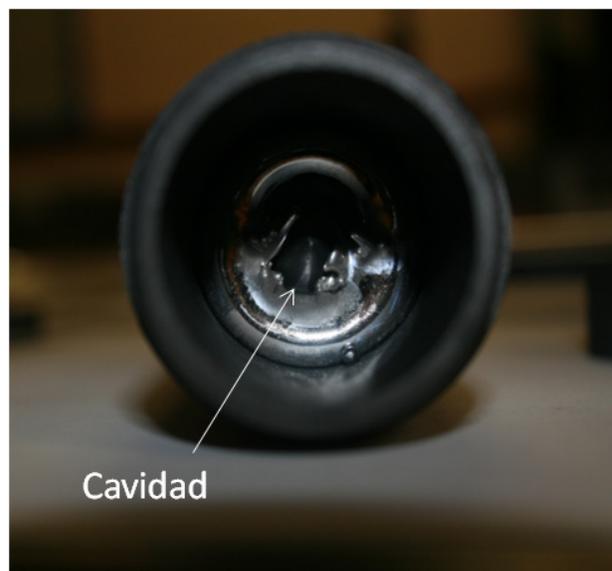
**Figura 4.** Crisol para punto fijo empleado en la técnica de llenado por etapas.

El crisol se abre para realizar una inspección visual de su interior, en esta inspección se verifica si aun es necesario más metal para llenar el crisol y repetir la secuencia cuantas veces sea necesario.

La figura 5, se muestra el llenado del crisol con plata, en su primera etapa, antes y después de fundirla.



a)



b)

**Figura 5.** Técnica de llenado en etapas empleada en una cavidad de punto fijo de la plata. a) Gotas de plata en el interior del crisol. b) Inspección del interior del crisol después de fundir la cantidad de plata de la figura a).

#### 4. CONCLUSIONES

La temperatura de una cavidad se puede considerar homogénea cuando la cavidad está cubierta completamente por un metal con sus fases sólida y líquida en equilibrio.

Para asegurar que el metal cubrirá a la cavidad es necesaria la correcta elección del método de llenado.

El método de llenado por goteo no es del todo descartable, simplemente, es necesario hacer los cambios requeridos para incluir verificar que la cavidad esté cubierta por el material.

Por otra parte, el método de llenado por etapas, empleado ahora en el laboratorio de termometría de radiación del CENAM, asegura que la cavidad esté completamente envuelta por el material y su temperatura será uniforme durante la transición de fase.

#### AGRADECIMIENTOS

El autor agradece los comentarios y sugerencias de los revisores y del Dr. Edgar Méndez Lango jefe de División de Termometría.

**REFERENCIAS**

- [1] N. L. Perovic, L. P. Zekovic and K. K. Maglic, "Freezing Temperature of Silver and Copper as Fixed Points for Optical Pyrometers Calibration", in Proceedings of TEMPMEKO, pag. 311-316, 1996.
- [2] M. Battuello, M. Florio and G. Machin, "Investigations at INRIM on a Pd-C Cell Manufactured by NPL", in Metrologia, vol. 48, pag. 241-245, 2011.
- [3] K. Tamura, T. Iwamura and K. Kurita, "Improvement of Traceability for Radiation Pyrometers in the Steel Industry", in Temperature Its Measurement And Control In Science And Industry, vol. 5, pag. 479-483, 1982.
- [4] Preston-Thomas H, "The International Temperature Scale of 1990 (ITS-90)", in Metrologia, vol. 27, pag. 3-10, 1990.
- [5] C. K Ma, "The Structural Failure of Copper-Freezing-Point Blackbodies for Radiation Thermometry: Analysis and Design Improvements", in Metrologia, vol. 43, pag. 515-521, 2006.

# SISTEMA ÓPTICO DEL PATRÓN PRIMARIO DE FRECUENCIA DE HAZ TÉRMICO CON BOMBEO ÓPTICO DEL CENAM, CSOP-2

Eduardo de Carlos López, J. Mauricio López Romero, Sergio López López, María Guadalupe Espinosa Olivares y Luis Adrián Lizama Pérez

División 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, fax ++52 442 2153904, e-mail edlopez@cenam.mx

**Resumen:** Se presenta el diseño del sistema óptico utilizado en el reloj atómico de Cesio de haz térmico con bombeo óptico desarrollado en el CENAM, el CsOP-2. Éste sistema se compone de un único láser para generar las dos frecuencias empleadas en la operación del CsOP-2, para lo cual usa una configuración novedosa de triple paso en un Modulador Acusto-Óptico (AOM). Asimismo se utiliza un segundo AOM para la estabilización en frecuencia del láser a través del método de espectroscopia de frecuencia modulada, dando como resultado un sistema óptico robusto y estable para largos periodos de tiempo.

## 1. INTRODUCCIÓN

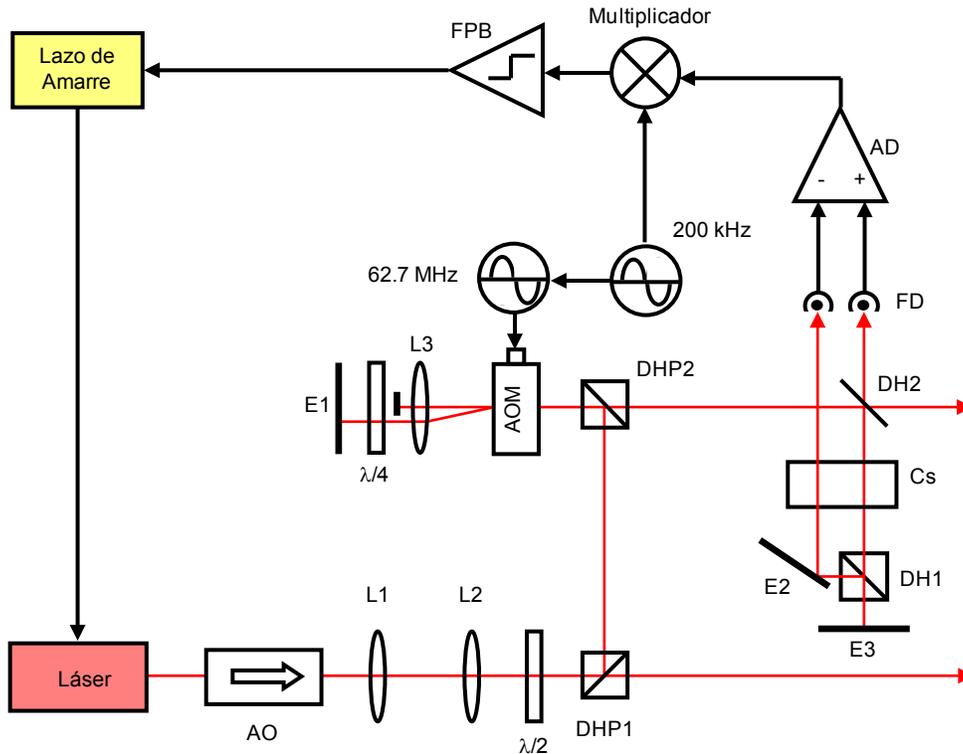
En la operación de los patrones primarios de frecuencia de haz térmico con bombeo óptico [1, 2] es necesario contar con dos haces láser estabilizados en frecuencia a un par de transiciones del  $^{133}\text{Cs}$  de la línea D2, llamados haz de bombeo y haz de detección. El láser de bombeo se encuentra estabilizado a la frecuencia asociada a la transición  $|6^2s_{1/2}, F=4\rangle \rightarrow |6^2p_{3/2}, F'=3\rangle$  o a la transición  $|6^2s_{1/2}, F=4\rangle \rightarrow |6^2p_{3/2}, F'=4\rangle$ , mientras que el láser de detección se encuentra estabilizado a la frecuencia asociada a la transición cíclica  $|6^2s_{1/2}, F=4\rangle \rightarrow |6^2p_{3/2}, F'=5\rangle$  del  $^{133}\text{Cs}$ . En esta clase de experimentos es usual que el láser de bombeo y de detección provengan de distintas fuentes de luz. En tales casos, estos láseres se estabilizan en frecuencia de manera independiente a las transiciones del átomo de Cesio ya mencionadas, generalmente utilizando espectroscopia de saturación [3, 4]. Es frecuente que el láser de bombeo se estabilice a la transición  $|6^2s_{1/2}, F=4\rangle \rightarrow |6^2p_{3/2}, F'=3\rangle$ , ya que el *lamb dip* correspondiente a la transición  $|6^2s_{1/2}, F=4\rangle \rightarrow |6^2p_{3/2}, F'=4\rangle$  se encuentra muy cerca de un *crossover line* [3, 4], dificultando su estabilización. Cabe mencionar que esta última transición es más probable que la transición  $|6^2s_{1/2}, F=4\rangle \rightarrow |6^2p_{3/2}, F'=3\rangle$ , siendo por lo tanto más eficiente el proceso de bombeo, razón por la cual es deseable contar con un láser estabilizado a la frecuencia de esta transición.

En este trabajo se presenta el desarrollo del arreglo óptico del patrón primario de frecuencia de haz térmico con bombeo óptico, el CsOP-2, basado en un solo láser y una configuración de triple paso en un AOM. En la sección 2 se muestra el sistema para la estabilización en frecuencia del láser, el cual utiliza un modulador acusto-óptico para modular en frecuencia la emisión del láser y generar las señales tipo dispersión empleando la técnica de espectroscopia de frecuencia modulada (FM). En la sección 3 se exhibe el arreglo experimental del sistema de triple paso en un AOM, donde se usa un prisma de ángulo recto para hacer pasar por tercera ocasión el haz de primer orden difractado dos veces. Para frecuencias de modulación en el AOM de 83.3 MHz, la diferencia en frecuencia entre el láser de bombeo y detección es de 251 MHz. De esta manera es posible generar esta diferencia en frecuencia a través de un triple paso y alimentando al AOM con una frecuencia cuyo valor es muy cercano a la frecuencia óptima de operación del AOM (80 MHz).

## 2. ESTABILIZACION EN FRECUENCIA DEL LÁSER

El arreglo experimental utilizado en la estabilización del láser del sistema óptico del CsOP-2 se muestra en la figura 1. Se empleó un láser semiconductor tipo DFB (*Distributed Feedback*, EAGLEYARD, modelo EYP-DFB-0852-00150-1500-TOC03-0000), el cual emite con una longitud de onda de 852 nm, una potencia óptica de salida máxima de 150 mW y un ancho de línea menor a 2 MHz. Los detalles del

montaje de éste láser se pueden ver en la referencia [5].



**Fig. 1.** Arreglo experimental empleado en la estabilización del láser semiconductor del CsOP-2. Donde AO es un aislador óptico, L es lente, DHP es un divisor de haz polarizado, DH es un divisor de haz, E es espejo, Cs es una celda de Cesio, FD es un fotodetector, AD es un amplificador diferencial,  $\lambda/2$  y  $\lambda/4$  son retardadores de  $\frac{1}{2}$  y  $\frac{1}{4}$  de onda, respectivamente, y FPB es un filtro paso-bajo.

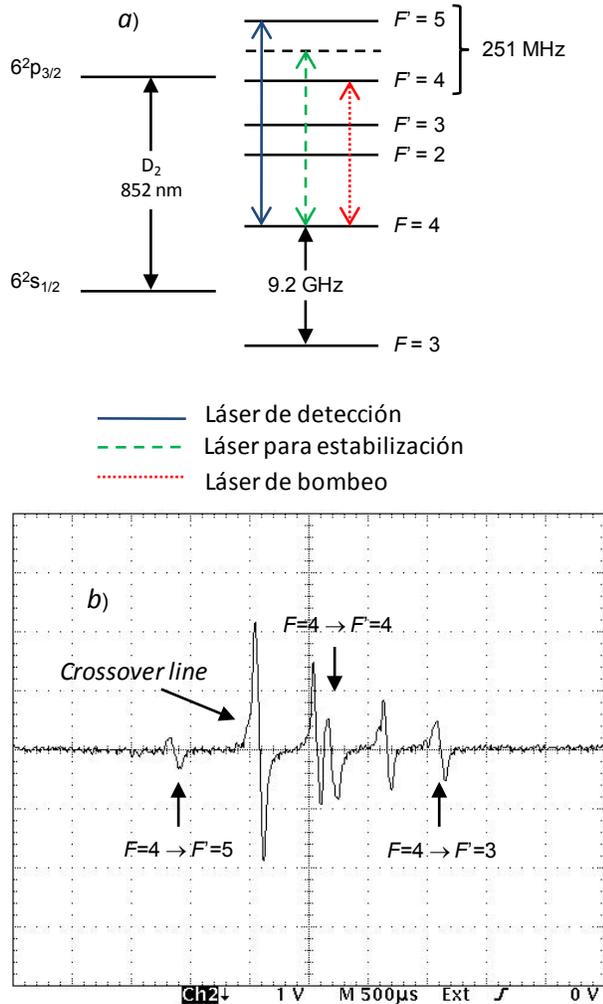
A efecto de generar las señales de error para estabilizar en frecuencia al láser por medio de la técnica de espectroscopia de FM [3, 4] se empleó un modulador acusto-óptico (Gooch & Housego, modelo R3080-3-LTD) en configuración de doble paso [6] para modular en frecuencia solo una fracción del láser, dejando libre de modulación al resto del haz. Se emplean un par de lentes para reducir el diámetro del haz incidente y aumentar la eficiencia en la difracción del AOM utilizado [6]. Sin embargo, a diferencia de lo presentado en la referencia [6] en donde utilizan un telescopio de Galileo para reducir el diámetro del haz y que se encuentra justamente en frente del AOM, en esta configuración el haz en retroceso ya no pasa nuevamente por el par de lentes. Este cambio ayuda de gran manera en la alineación del haz. Los lentes utilizados son del tipo plano convexo (L1 y L2, figura 1) con focos de 50.2 mm y 25.4 mm respectivamente, separados una distancia aproximada a la suma de los focos. El diámetro del haz incidente es del orden de 2 mm, obteniendo así

un haz con un diámetro alrededor de 1 mm. Asimismo, la distancia focal de la lente utilizada para la configuración de "ojo de gato" en doble paso, L3, es de 100 mm.

El AOM se alimenta con una señal de radio frecuencia (RF) de 62.75 MHz modulada a una frecuencia de 200 kHz y una profundidad de modulación del orden de 500 kHz [3-5], de manera que el haz resultante se encuentra modulado y corrido en frecuencia al azul por 125.5 MHz respecto a la frecuencia del haz principal del láser. El haz modulado se utiliza en un arreglo de espectroscopia de saturación, que en conjunto con la detección heterodina obtiene la señal de error con la que se estabiliza al láser [3-5]. La figura 2 muestra los niveles de energía del átomo de Cesio 133 correspondientes a la línea D2, así como la señal tipo dispersión generada.

Es importante recalcar que la señal de error que se utiliza para la estabilización corresponde al

*crossover line* que se encuentra entre las transiciones  $|6^2s_{1/2}, F=4\rangle \rightarrow |6^2p_{3/2}, F'=4\rangle$  y  $|6^2s_{1/2}, F=4\rangle \rightarrow |6^2p_{3/2}, F'=5\rangle$  del Cesio (figura 2), de forma que la frecuencia del haz principal automáticamente se estabiliza a la frecuencia asociada a la transición  $|6^2s_{1/2}, F=4\rangle \rightarrow |6^2p_{3/2}, F'=4\rangle$ , debido a la diferencia de frecuencia de 125.5 MHz realizada en el AOM. Como se observa en la figura 2b la señal correspondiente al *crossover line* usada en la estabilización es la más prominente, por lo que la calidad del amarre se hace más eficiente en comparación a otras transiciones. Asimismo es posible sintonizar de una manera más fina la frecuencia del láser por medio de la RF que alimenta al AOM.

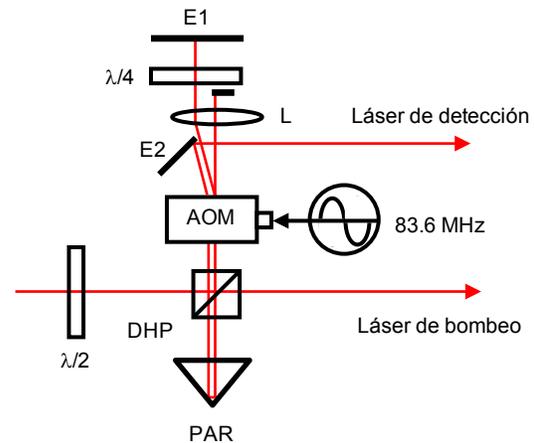


**Fig. 2.** a) Niveles de energía del átomo de Cesio 133 correspondientes a la línea D2. b) Señal tipo

*dispersión generada con espectroscopia de FM y un AOM.*

### 3. SISTEMA ÓPTICO DE TRIPLE PASO

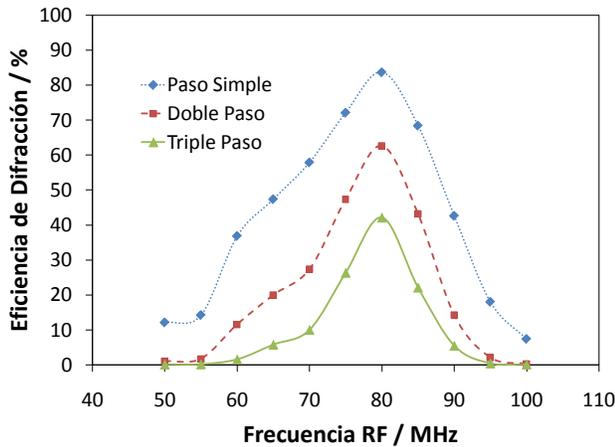
La configuración de triple paso utilizada para realizar el corrimiento en frecuencia de 251 MHz al haz de bombeo y generar así el haz de detección se muestra esquemáticamente en la figura 3. Este arreglo utiliza el haz reducido en diámetro proveniente del telescopio de Galileo expuesto en la sección 2 (figura 1). En este caso el triple paso se realiza colocando un prisma de ángulo recto de manera que refleje el haz resultante del doble paso ( $\nu+2\nu_{RF}$ ), de forma que por tercera vez el haz pasa a través del AOM. El haz pasa de forma paralela al haz incidente inicial pero separado una corta distancia de éste, de tal forma que puede ser desviado para su posterior uso. Una restricción para esta configuración es tener un tamaño de apertura acústica grande en el AOM, para nuestro caso se utilizó una apertura de 3mm.



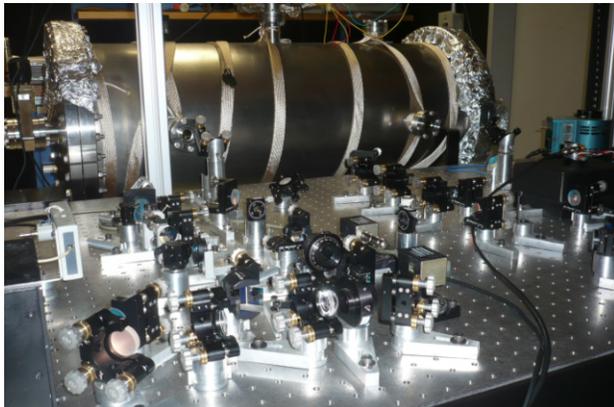
**Fig. 3.** Arreglo experimental de triple paso utilizando un prisma de ángulo recto. Donde DAP es un divisor de haz polarizado, E es espejo, L es lente, PAR es un prisma de ángulo recto, y  $\lambda/4$ ,  $\lambda/2$  son retardadores de  $1/4$  y  $1/2$  de onda, respectivamente.

Para una RF de 80 MHz, la mayor eficiencia alcanzada en la difracción del haz en el primer paso por el AOM,  $e_1$ , es del orden de 83 %, mientras que para el segundo y tercer paso,  $e_2$  y  $e_3$ , son de 73 %. Esta diferencia radica principalmente a las distintas polarizaciones de los haces en ambos sentidos, las cuales son ortogonales. Así, la eficiencia máxima esperada ( $e_1e_2e_3$ ) para esta configuración es del orden de 44 %. Una gráfica de la variación de la eficiencia de difracción del arreglo de triple paso con

prisma de ángulo recto respecto a la frecuencia de alimentación del AOM se observa en la figura 4. Asimismo una foto del patrón primario de frecuencia de haz térmico con bombeo óptico, el CsOP-2, se muestra en la figura 5.



**Fig. 4.** Gráfica de la eficiencia de difracción para diferentes pasos respecto a la frecuencia de alimentación del AOM.



**Fig. 5.** Fotografía del patrón primario de frecuencia, CsOP-2, donde se muestra el sistema óptico de triple paso.

#### 4. CONCLUSIONES

Se presentó el diseño del sistema óptico que opera en el patrón primario de frecuencia de haz térmico con bombeo óptico desarrollado en el CENAM, el CsOP-2. A diferencia de otros sistemas ópticos, éste se basa en un solo láser, donde el arreglo empleado para su estabilización hace uso de un modulador acusto-óptico para generar las señales

tipo dispersión que se utilizan en el amarre. Se aprovecha las características del AOM en una configuración de doble paso para obtener un haz láser corrido y modulado en frecuencia para ser utilizado en la espectroscopia de FM. El espectro generado se encuentra corrido 125.5 MHz hacia el azul respecto al haz principal del láser, siendo este valor correspondiente a la mitad de la diferencia de frecuencia entre el haz de prueba y de saturación. De esta manera, al estabilizar el láser en el *crossover line* que se encuentra justo a la mitad de las transiciones  $|6^2s_{1/2}, F=4\rangle \rightarrow |6^2p_{3/2}, F'=4\rangle$  y  $|6^2s_{1/2}, F=4\rangle \rightarrow |6^2p_{3/2}, F'=5\rangle$ , la frecuencia del láser emite entonces en la frecuencia de bombeo. Asimismo la señal del *crossover line* es la que cuenta con el mejor cociente señal a ruido, ayudando de gran manera a la calidad del amarre.

Por otro lado, se desarrolló un sistema novedoso de triple paso en un modulador acusto-óptico utilizando un prisma de ángulo recto para hacer pasar por tercera ocasión en el AOM el haz difractado generado en la configuración de doble paso. Cabe señalar que el ángulo del haz resultante depende de la frecuencia de alimentación del AOM, sin embargo su aplicación en los relojes atómicos de Cesio de haz térmico con bombeo óptico no representa inconveniente, ya que la frecuencia permanece fija. En este mismo sentido, el arreglo de triple paso representa una ventaja al eliminar el uso de un segundo láser (láser de detección), así como el poder contar con un haz sintonizado a la transición  $|6^2s_{1/2}, F=4\rangle \rightarrow |6^2p_{3/2}, F'=4\rangle$  del Cesio, haciendo más eficiente el proceso de bombeo. La eficiencia máxima encontrada para esta configuración de triple paso fue de 44 %, siendo suficiente para obtener las intensidades necesarias de los haces de trabajo para el reloj atómico de Cesio de haz térmico, CsOP-2.

#### REFERENCIAS

- [1] W. M. Itano and N. F. Ramsey, "Accurate Measurement of Time", Scientific American, Julio 1993, pag. 56.
- [2] S. López-López, J. M. López-Romero, E. de Carlos-López, M. Talavera-Ortega y N. Shtin, "Development of Primary Frequency Standards at CENAM", Measure, vol. 4, no. 3, pag. 42, 2009.
- [3] E. de Carlos López y J. M. López Romero, "High resolution spectroscopy in gases and its

application on the frequency stabilization of semiconductor lasers”, *Revista Mexicana de Física*, vol. 50, no. 6, pag. 569, 2004.

- [4] E. de Carlos López, J. M. López Romero, “Estabilización en frecuencia de láseres semiconductores y su aplicación en la metrología de tiempo y frecuencia”, *Memorias del Simposio de Metrología 2004*.
- [5] Eduardo de Carlos L., J. Mauricio López R., Maricela Talavera O., “Estudio de la emisión espectral de láseres semiconductores tipo DFB”, *Memorias del Simposio de Metrología 2008*.
- [6] E. A. Donley, T. P. Heavner, F. Levi, M. O. Tataw, and S. R. Jefferts, “Double-pass acousto-optic modulator system”, *Review of Scientific Instruments*, vol. 76, pag. 063112, 2005.

Simposio Metrología 2012

Obra creada por el Centro Nacional de Metrología,  
Km. 4.5 carretera a los Cués, Mpio. El Marqués, Querétaro, CP 76246.

Fecha de publicación: mayo 2013.

La versión final fue editada en formato de Documento Portable, PDF.

Coordinación editorial:

Luis Omar Becerra Santiago, Vicente González Juárez,  
Carlos Alberto Galván Hernández y Luis Manuel Peña Pérez.

Asesoría editorial y legal:

Paola Mercedes Vázquez Peña y  
María del Socorro Cervantes Velazquez.