

INTERCOMPARACION EN MASA DE LABORATORIOS SECUNDARIOS PERTENECIENTES A LA RED CONACYT E INVITADOS COORDINADA POR EL CENAM

Jorge Nava Martínez¹ / Elvia Funes Rodríguez²

¹Centro Nacional de Metrología, Laboratorio Patrón Nacional de Masa
km 4,5 Carretera a los Cués, Municipio el Marques, Querétaro, México.
Tel (+ 52 442) 2 11 05 00, fax (+52 442) 2 11 0568, jnava@cenam.mx

²Centro de Investigación y Asesoría en Cuero y Calzado, A.C., Laboratorio de Masa
Omega 201, Fraccionamiento Delta, León, Gto.
Tel (+ 52 477) 710 00 11, fax 761 09 07, efunes@ciatec.mx

RESUMEN: El principal objetivo de los laboratorios que realizan mediciones de cualquier magnitud es proporcionar resultados confiables y así poder brindar credibilidad de estos resultados al usuario final. Para la División de Metrología de Masa y Densidad del CENAM uno de sus objetivos principales es la diseminación de la unidad de masa, partiendo del kilogramo prototipo No. 21 hacia la industria, a través de los laboratorios secundarios acreditados. El grupo de laboratorios secundarios acreditados ante la entidad mexicana de acreditación (ema) pertenecientes a la red CONACYT en conjunto con el CENAM han realizado un ejercicio de comparaciones entre los laboratorios para demostrar la capacidad técnica establecida por cada uno de los laboratorios secundarios participantes y poder brindar confiabilidad en sus resultados de calibración para el cual fueron acreditados. Para esta comparación se utilizó solo conjunto de pesas de los siguientes valores nominales 1 kg, 100 g, 10 g y 500 mg en clase de exactitud F₁ [1].

1. Introducción. La unidad de masa es la única que todavía esta definida en términos de un artefacto, el prototipo Internacional del kilogramo que se encuentra bajo custodia en la Oficina Internacional de Pesas y Medidas (BIPM), en Sèvres, Francia. La realización de la unidad de masa a nivel nacional es alcanzada a través del uso de una serie de copias del Prototipo Internacional de las cuales son trazables a este mediante una serie de combinaciones. Desde 1892 México mantiene una de estas copias, el kilogramo K21. La División de Masa y Densidad del CENAM es responsable de establecer la escala de masa en el país utilizando métodos de subdivisión y multiplicación.

La diseminación de la unidad de masa hacia la industria a través de los laboratorios secundarios se garantiza realizando rondas de comparaciones entre ellos y para este ejercicio el CENAM participa proporcionando los valores de referencia.

Esta comparación comenzó en Enero de 2003 y terminó en Agosto de este mismo año. El laboratorio de Masstech, S.A. de C.V. proporcionó los patrones de masa (pesas), de

1 kg, 100 g, 10 g y 500 mg todos en acero inoxidable en estuche de transportación.

Las instrucciones de medición, protocolo y valores de volumen fueron incluidos en estuche de transportación.

2. Objetivo del programa. El grupo de laboratorios secundarios pertenecientes a la red del CONACYT tiene como propósito que todos tengan cierto grado de equivalencia en los resultados de las mediciones que declaran. En Octubre del 2002 llegaron a un acuerdo de realizar una comparación entre ellos e invitar al CENAM como laboratorio nacional, el cual proporcionara los valores de referencia.

El grupo de laboratorios de la red CONACYT ha incluido a tres laboratorios privados secundarios acreditados para participar en esta ronda.

La norma ISO 17025 incluye en el punto 5.4.5. correspondiente a la "Validación de Métodos" el cual ofrece una alternativa para utilizar pruebas de intercomparación entre laboratorios, por lo que este ejercicio cumple con este requisito.

Es importante mencionar que durante la intercomparación no se presentaron incidentes y los valores encontrados por el laboratorio piloto son adecuados.

Además de lo anterior, otro objetivo de esta comparación es demostrar si los acreditamientos en masa deben de otorgarse por clase de exactitud o por la mejor incertidumbre que el laboratorio es capaz de demostrar. Por esta razón los resultados de las mediciones fueron expresados en cuatro alternativas:

- Valor de masa** (masa real) utilizando el volumen de los patrones de masa determinado experimentalmente (valores proporcionados por el CENAM).
- Valor de masa convencional** utilizando el volumen de los patrones de masa determinado experimentalmente (valores proporcionados por el CENAM).
- Valor de masa** (masa real) utilizando el volumen de los patrones de masa estimado por el laboratorio participante (valor teórico).
- Valor de masa convencional** utilizando el volumen de los patrones de masa estimado por el laboratorio participante (valor teórico).

Los laboratorios secundarios participantes estan acreditados para calibrar pesas en clase de exactitud $F_1[1]$, para lo cual se requiere que la densidad de las pesas deba ser asignada así como su incertidumbre asociada deberá ser estimada por cada uno de los laboratorios. Por lo anterior, se incluyen diferentes expresiones de los resultados de la calibración.

A los laboratorios participantes les fue asignado un código aleatorio para mantener la confidencialidad de los resultados.

3. Diseño del programa de comparaciones.

Este programa de comparación fue diseñado basándose en documentos internacionales[2], utilizando cuatro patrones de masa de fabricación Masstech que cumple con los requerimientos establecidos en la NOM-038-SCFI-2000[1] y la OIML R111[3], estos cuatro patrones de masa fueron circulados en dos "pétalos" (grupos) de tres participantes cada uno, teniendo tres valores de referencia.

4. "Pétalos" de comparación. La figura 1. muestra los dos pétalos de comparación que se llevaron a cabo durante la comparación:

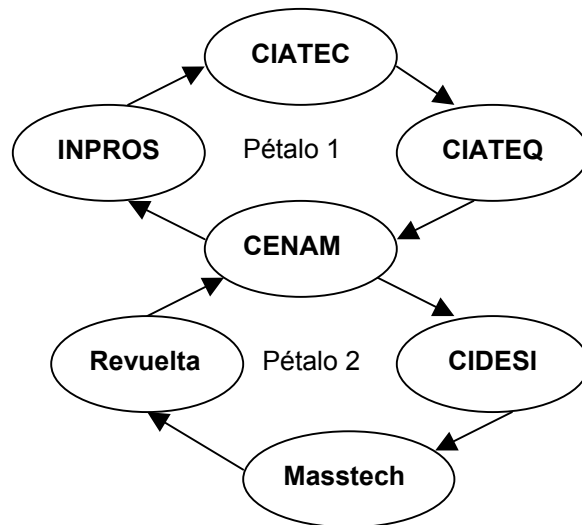


Figura 1. "Pétalos" de comparación.

"Pétalo 1": Febrero del 2003 a Abril del 2003.

"Pétalo 2": Mayo del 2003 a Agosto del 2003.

5. Participantes. Seis laboratorios secundarios acreditados de los cuales tres pertenecen a la red del CONACYT y tres son invitados:

- INPROS de México, S.A. de C.V.
- CIATEC, AC. (Centro de Investigación y Asesoría en Cuero y Calzado, A.C.).
- CIATEC Unidad Aguascalientes.
- CIDESI (Centro de Ingeniería y Desarrollo Industrial)
- Masstech, S.A. de C.V.
- Básculas Revuelta Maza, S.A. de C.V.

Todos los participantes estan acreditados para el alcance de 500 mg a 1 kg en clase de exactitud $F_1[1,4]$.

6. Patrones de masa utilizados. Cuatro patrones de masa fueron circulados en los siguientes valores nominales: 1 kg, 100 g, 10 g y 500 g, marca Masstech todos en acero inoxidable en clase de exactitud $F_1[1,3]$.

En la tabla 1. se muestran los valores de volumen, densidad y susceptibilidad magnética de los patrones de masa determinados por el CENAM que fueron utilizados para la comparación:

Tabla 1. Valores de los patrones de masa utilizados en la comparación.

Valor nominal	Forma	Volumen a 20°C [cm ³]	Densidad a 20°C [kg/m ³]	Susceptibilidad magnética %
1 kg	OIML	125,557	7 965	0,006 1
100 g	OIML	12,547	7 970	0,006 8
10 g	OIML	1,261	7 932	0,009 8
500 mg	OIML		*	

* Se asumió una densidad de 7 950 kg/m³

La densidad máxima de flujo magnético B_{max} en la base de la pesa para los tres patrones fue menor de 1,4 mT [4].

7. Informe de los participantes. Los seis laboratorios participantes enviaron directamente sus resultados al laboratorio piloto (CENAM), aun cuando no todos enviaron la información integra requerida en el protocolo.

Estos resultados no fueron enviados en informes oficiales del laboratorio debido a que fueron expresados de diferente manera de cómo actualmente esta su alcance de acreditamiento.

8. Valores de referencia.

8.1.1. Para efectos de esta intercomparación el CENAM estimo los valores de incertidumbre de los patrones de masa utilizados de un $\frac{1}{3}$ EMT de clase E₁[1,4].

8.1.2. Antes de comenzar la intercomparación el laboratorio de Densidad del CENAM determinó el volumen de los patrones de masa de 1 kg, 100 g y 10 g, para la pesa de 500 mg se asumió una densidad de 7950 kg/m³. Los valores de susceptibilidad magnética volumétrica y la intensidad máxima del flujo magnético sobre la base de los patrones también fueron determinados, como lo expresa la tabla 1, con lo cual se corrobora que estos patrones cumplen con los requisitos establecidos en la NOM-038-SCFI-2000 [1], para la clase F₁.

8.1.3. Durante la secuencia de comparaciones, los valores de referencia fueron determinados directamente después de recibir los patrones de masa al final de cada "pétalo".

8.1.4. La incertidumbre expandida de los valores de referencia son equivalentes a las incertidumbres estándar combinadas multiplicadas por un factor de cobertura de k=2. Estas están determinadas de acuerdo con la GUM 1995 [5]. La incertidumbre expandida asignada corresponde a una probabilidad de aproximadamente el 95 %. Esta incertidumbre se estimó tomando en cuenta, el patrón de referencia utilizado, el proceso de medición y el empuje del aire. Una estimación debida a cambios a largo plazo no fue incluida.

8.1.5. Las tablas 2. y 3. muestran los cambios presentados en masa y masa convencional entre dos re-calibraciones por el laboratorio piloto para cada "pétalo". Además se incluyen los resultados de la incertidumbre debidos a la deriva de los patrones de referencia.

Tabla 2. Cambios en masa entre dos recalibraciones encontrados por el laboratorio piloto.

Ronda	Valor nominal	Incertidumbre de referencia (k=2) ± mg	$ \Delta m $ mg	Incertidumbre de la deriva (k=2) ± mg
	1 kg	0,100	0,075	0,044
"pétalo" 1	100 g	0,010	0,016	0,009
	10 g	0,004	0,005	0,003
	500 mg	0,002	0,001	0,000 6
	1 kg	0,100	0,004	0,002
"pétalo" 2	100 g	0,010	0,006	0,003
	10 g	0,004	0,001	0,000 6
	500 mg	0,002	0,002	0,001

Tabla 3. Cambios en masa convencional entre dos re-calibraciones encontrados por el laboratorio piloto.

Ronda	Valor nominal	Incertidumbre de referencia (k=2) ± mg	$ \Delta m $ mg	Incertidumbre de la deriva (k=2) ± mg
	1 kg	0,100	0,075	0,044
"pétalo" 1	100 g	0,010	0,016	0,009
	10 g	0,004	0,004	0,003
	500 mg	0,002	0,001	0,000 6
	1 kg	0,100	0,004	0,002
"pétalo" 2	100 g	0,010	0,006	0,003
	10 g	0,004	0,001	0,000 6
	500 mg	0,002	0,002	0,001

8.1.6. A los patrones de masa utilizados en la comparación se les encontraron algunos "rayones" en diferentes partes del cuerpo durante la intercomparación, pero en todos los casos se considero aceptable para continuar con la comparación.

8.1.7. La inestabilidad de los patrones de masa fue tomada en cuenta para los cálculos de los valores de referencia y para el calculo del error normalizado, E_n [5] como una componente adicional de incertidumbre.

8.1.8. Los valores de referencia al tiempo de las mediciones de cada uno de los participantes fueron calculados de acuerdo con las siguientes consideraciones:

a) Si dos determinaciones consecutivas de los valores de referencia estan dentro de los limites del valor de incertidumbre de referencia, el valor medio es utilizado para todos los participantes.

b) Si dos valores de referencia, m_1 y m_2 , fueron determinados en un tiempo t_1 y t_2 , difieren significativamente, basándose en que la deriva fue lineal en el tiempo, la medición del participante i en un tiempo t_i el valor de masa m_i fue interpolado utilizando la siguiente ecuación:

$$m_{r,i} = m_{r,1} + (m_{r,2} - m_{r,1}) \frac{t_i - t_1}{t_2 - t_1} \quad 1)$$

9. Resultados de los laboratorios participantes.

9.1. Todos los resultados fueron enviados al laboratorio piloto (CENAM), incluyendo un resumen del equipo patrón y de condiciones ambientales, excepto algunos de ellos que no los enviaron.

9.2. Los resultados de las mediciones se muestran en forma tabular y gráfica, ver anexos del 1 al 5. El valor del E_n [5] se muestra en forma tabular y fue calculado con la siguiente expresión:

$$E_n = \frac{m_A - m_B}{\sqrt{(U_A^2 + U_B^2)}} \quad b)$$

donde, m_A y U_A es el valor de masa y su incertidumbre asociada del laboratorio A y m_B y U_B es el valor de masa y su incertidumbre asociada del laboratorio B.

Algunas otras componentes que deben considerarse en el denominador de la ecuación b) son:

- La incertidumbre por deriva U_d debido a la inestabilidad en masa de los patrones utilizados.
- Si el participante A y B pertenecen al mismo "pétalo" o a diferente "pétalo".

En los anexos 1 al 3 se muestran los resultados de la comparación.

En el anexo 1 se presentan las gráficas de los valores de masa y masa convencional donde CENAM proporciona el valor del volumen para compensar el error sistemático por el volumen de los patrones de masa y sin embargo se observan desviaciones considerables principalmente en 100 g y 10 g.

Los laboratorios participantes estan acreditados en clase de exactitud F_1 [1,3], en el anexo 2 se muestran los resultados respecto a la mediana debido a que existen diferencias considerables entre algunos de ellos y en el anexo 3 se calculan los E_n para conocer el grado de equivalencia. Estos resultados muestran que los

laboratorios son consistentes para la calibración de pesas F_1 , sin embargo debemos tener en cuenta que en muchos casos este criterio se cumple debido a que asignarle un valor de incertidumbre en la densidad de la pesa a calibrar la incertidumbre expandida se hace mas grande y por lo tanto les permite que el valor de $E_n < 1$.

Por otro lado las diferencias encontradas puede deberse a que el acreditamiento es en "masa convencional" y no en "masa".

Solo para la pesa de 10 g se tiene un valor de E_n mayor a 1.

10. Conclusiones y Recomendaciones.

- a) Aun cuando existe un excelente grado de equivalencia entre los laboratorios participantes, existe una diferencia grande en la declaración de incertidumbre, por lo que debe establecer criterios para la estimación de incertidumbre en esta clase de exactitud.
- b) El alcance del acreditamiento de los laboratorios puede expresarse por su capacidad técnica es decir por la incertidumbre que demuestre.
- c) Tomando el punto b) el acreditamiento debería considerarse de expresarse en "masa" en lugar de "masa convencional", por lo que los laboratorios deberán cambiar sus procedimientos de calibración.

11. Agradecimientos. Los laboratorios participantes expresan su agradecimiento a la empresa Masstech, SA de CV. Por haber facilitado los patrones de masa utilizados en esta comparación.

12. Referencias

[1] Norma Oficial Mexicana, NOM-038-SCFI-2000, Pesas de clase de exactitud clases E_1 , E_2 , F_1 , F_2 , M_1 , M_2 y M_3 .

[2] Guide for Interlaboratory Comparisons, NCSL Report, March 1999.

[3] OIML R111, Weights of classes E_1 , E_2 , F_1 , F_2 , M_1 , M_2 , M_3 , 1994.

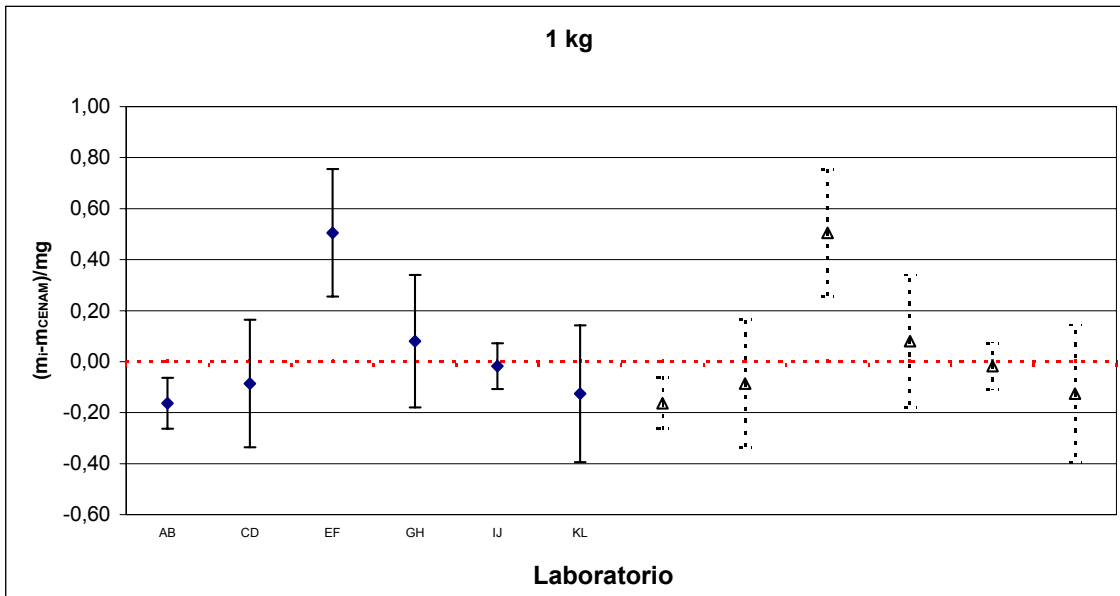
[4] Davis, R.S. "Determining the Magnetic Properties of 1 kg Mass Standards" J. Res. Natl. Inst. Stands. Technol. (USA), 100, 209-25, May-June 1995.

[5] Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland, 1995.

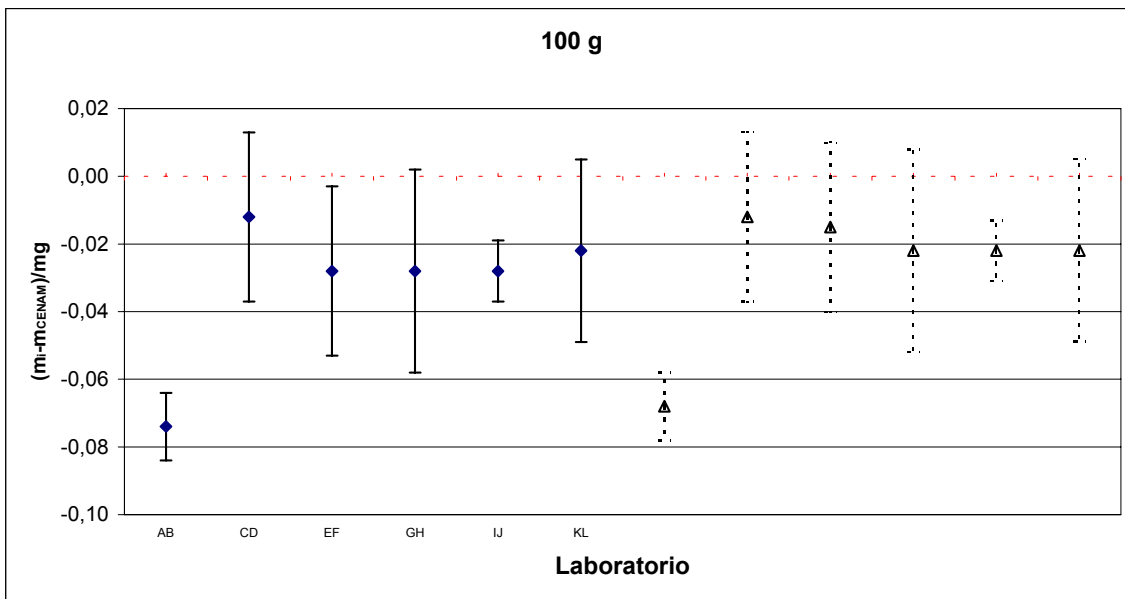
[6] W. Wöger, "Remarks on the E_n -criterion Used in Measurement Comparison, Internationale Zusammenarbeit. PTB-Mitteilungen 1999. Pages 24-27.

Anexo 1

Diferencia entre el laboratorio i y CENAM. Valores en “Masa” y “Masa convencional” del patrón de masa de 1 kg utilizando el volumen experimental.

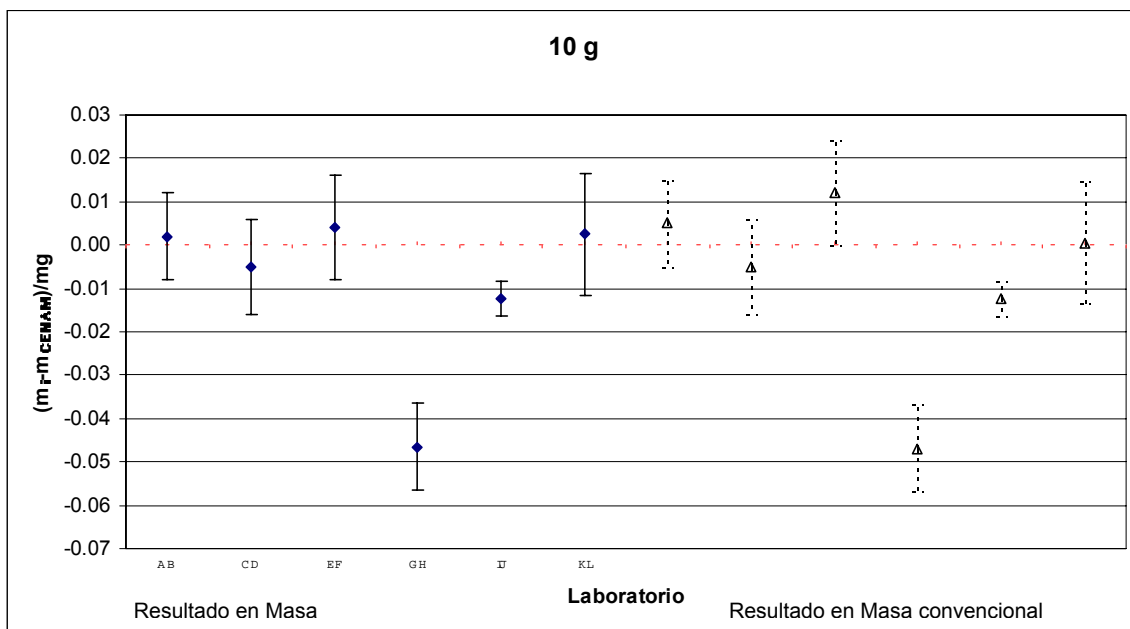


Diferencia entre el laboratorio i y CENAM. Valores en “Masa” y “Masa convencional” del patrón de masa de 100 g utilizando el volumen experimental.

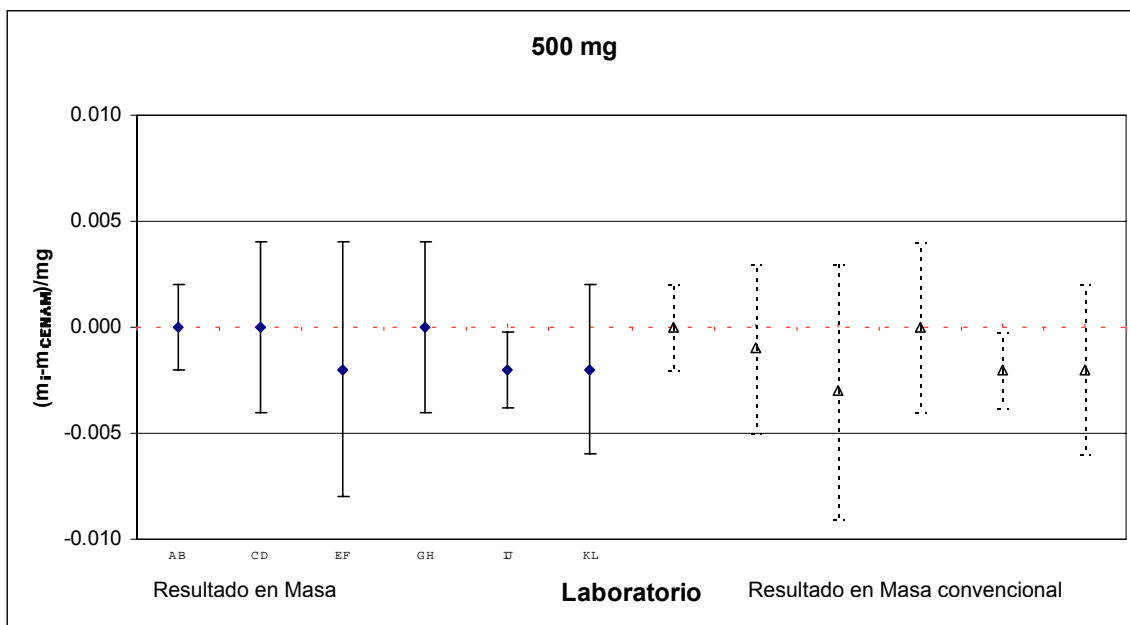


Anexo 1

Diferencia entre el laboratorio i y CENAM. Valores en “Masa” y “Masa convencional” del patrón de masa de 10 g utilizando el volumen experimental.

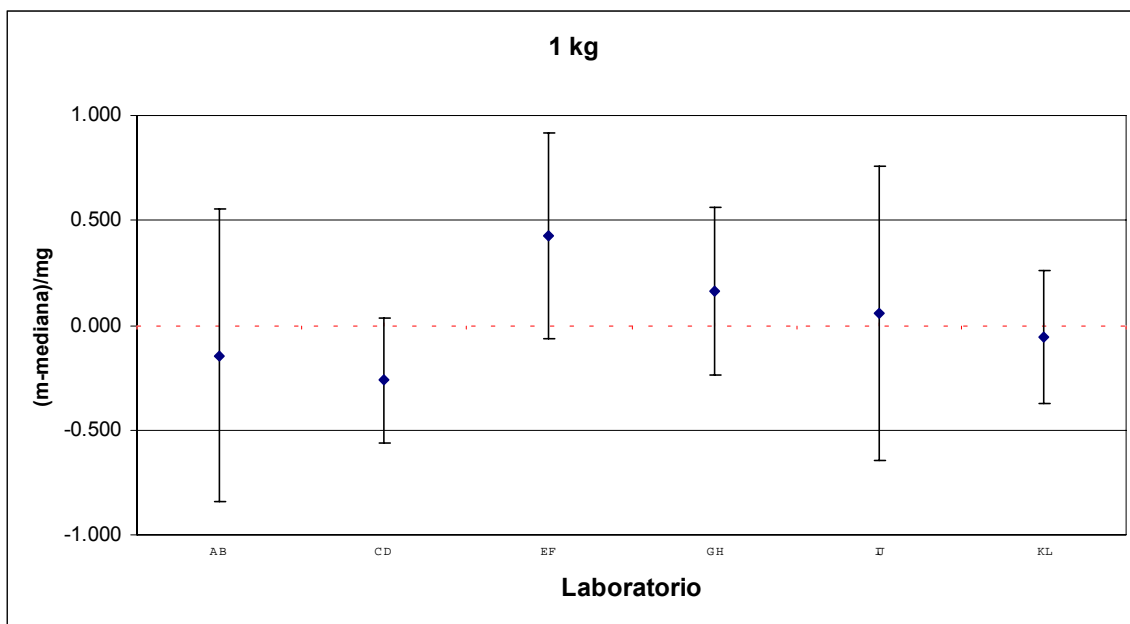


Diferencia entre el laboratorio i y CENAM. Valores en “Masa” y “Masa convencional” del patrón de masa de 500 mg utilizando el volumen experimental.

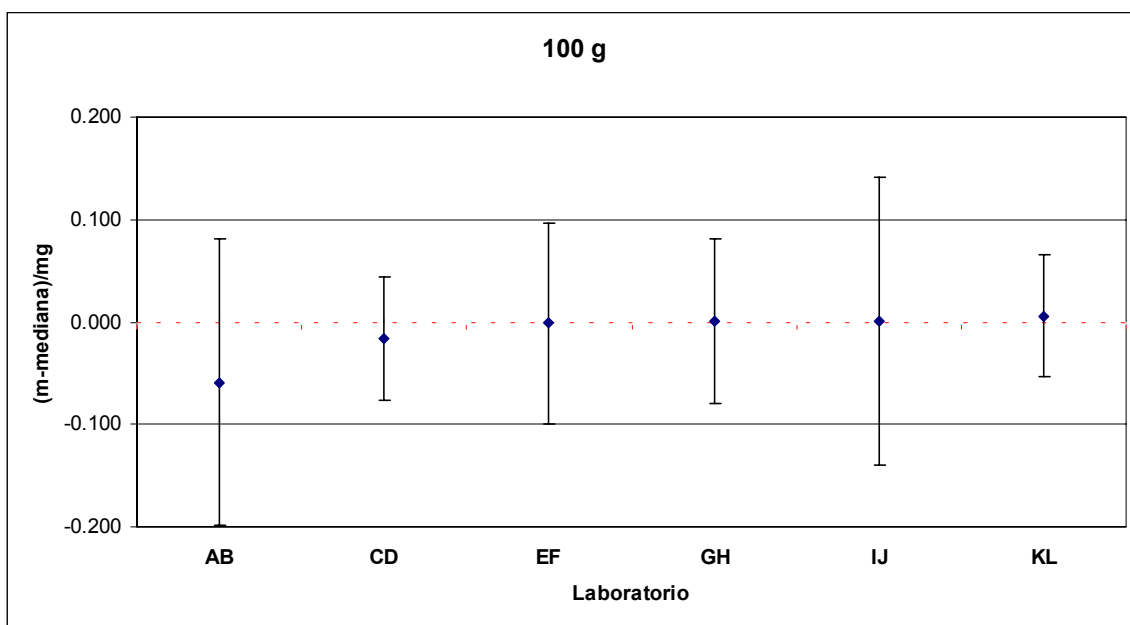


Anexo 2

Diferencia del valor del laboratorio A y la mediana. Valores en masa convencional determinados por los laboratorios asumiendo el valor de densidad del patrón de masa de 1 kg.

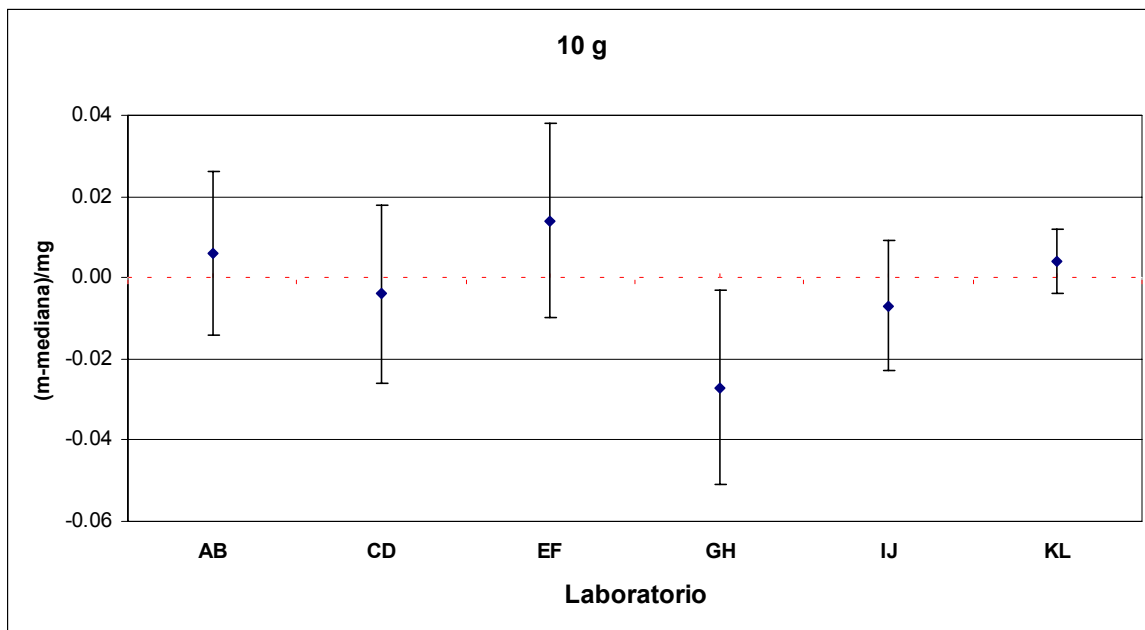


Diferencia del valor del laboratorio A y la mediana. Valores en masa convencional determinados por los laboratorios asumiendo el valor de densidad del patrón de masa de 100 g.

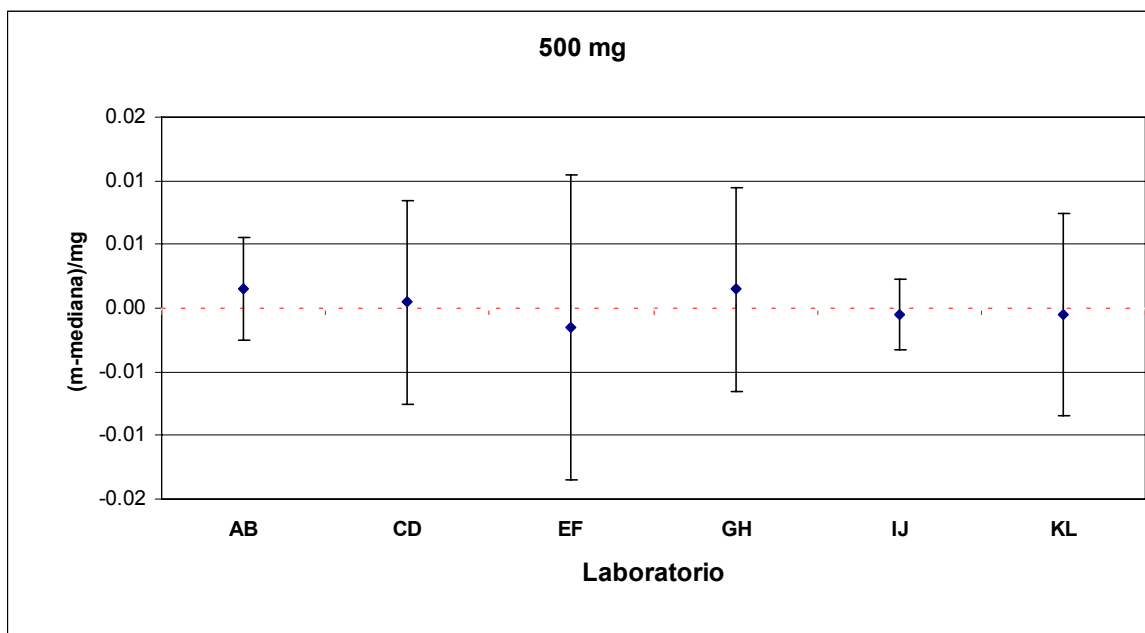


Anexo 2

Diferencia del valor del laboratorio A y la mediana. Valores en masa convencional determinados por los laboratorios asumiendo el valor de densidad del patrón de masa de 10 g.



Diferencia del valor del laboratorio A y la mediana. Valores en masa convencional determinados por los laboratorios asumiendo el valor de densidad del patrón de masa de 500 mg.



Anexo 3

Valores de E_n para 1 kg asumiendo el valor de densidad.

	AB	CD	EF	GH	IJ	KL
AB	-----	+ 0,08	- 0,33	- 0,19	- 0,10	- 0,06
CD	- 0,08	-----	- 0,60	- 0,43	- 0,21	- 0,24
EF	+ 0,33	+ 0,60	-----	+ 0,20	+ 0,22	+ 0,41
GH	+ 0,19	+ 0,43	- 0,20	-----	+ 0,07	+ 0,22
IJ	+ 0,10	+ 0,21	- 0,22	- 0,07	-----	+ 0,07
KL	+ 0,06	+ 0,24	- 0,41	- 0,22	- 0,07	-----

Valores de E_n para 100 g asumiendo el valor de densidad.

	AB	CD	EF	GH	IJ	KL
AB	-----	- 0,14	- 0,17	- 0,19	- 0,15	- 0,21
CD	+ 0,14	-----	- 0,07	- 0,08	- 0,06	- 0,13
EF	+ 0,17	+ 0,07	-----	- 0,01	- 0,01	- 0,03
GH	+ 0,19	+ 0,08	+ 0,01	-----	+ 0,00	- 0,02
IJ	+ 0,15	+ 0,06	+ 0,01	- 0,00	-----	- 0,02
KL	+ 0,21	+ 0,13	+ 0,03	+ 0,02	+ 0,02	-----

Valores de E_n para 10 g asumiendo el valor de densidad.

	AB	CD	EF	GH	IJ	KL
AB	-----	+ 0,30	- 0,23	+ 0,83	+ 0,36	+ 0,06
CD	- 0,30	-----	- 0,49	+ 0,56	+ 0,08	- 0,23
EF	+ 0,23	+ 0,49	-----	+ 0,96	+ 0,55	+ 0,28
GH	- 0,83	- 0,56	- 0,97	-----	- 0,65	- 1,12
IJ	- 0,36	- 0,08	- 0,55	+ 0,65	-----	- 0,52
KL	- 0,06	+ 0,23	- 0,28	+ 1,12	+ 0,52	-----

Valores de E_n para 500 mg asumiendo el valor de densidad.

	AB	CD	EF	GH	IJ	KL
AB	-----	+ 0,06	+ 0,15	- 0,00	+ 0,08	+ 0,08
CD	- 0,06	-----	+ 0,09	- 0,04	+ 0,04	+ 0,04
EF	- 0,15	- 0,09	-----	- 0,10	- 0,04	- 0,03
GH	+ 0,00	+ 0,04	+ 0,10	-----	+ 0,14	+ 0,13
IJ	- 0,08	- 0,04	+ 0,04	- 0,14	-----	- 0,00
KL	- 0,08	- 0,04	+ 0,03	- 0,13	+ 0,00	-----