

# COMPARACION BILATERAL EN MASA ENTRE CENAM-MÉXICO e INIMET-CUBA

Luis O. Becerra<sup>1</sup>, Jorge Nava<sup>1</sup>, Augusto Maury<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Centro Nacional de Metrología CENAM-México (SIM)

<sup>2</sup>Instituto Nacional de Investigaciones en Metrología INIMET-Cuba (COOMET)

## 1. Introducción

Producto de un acuerdo tomado entre los laboratorios Nacionales de Metrología de México y de Cuba se realizó una comparación en mediciones de masa (calibración de pesas).

En este informe se resumen los resultados de tal comparación bilateral de cuatro patrones viajeros (pesas) entre los dos laboratorios. Para este ejercicio se utilizaron pesas de valores nominales: 500 mg, 2 x 200 mg y 100 mg, todas en acero inoxidable.

Las mediciones de esta comparación bilateral se realizaron entre julio y octubre del 2004. El INIMET-Cuba proporcionó los patrones viajeros así como el valor de la densidad de las pesas que se utilizaron para la corrección por empuje del aire.

El protocolo fue acordado previo al inicio de las mediciones entre los dos laboratorios participantes tomando como referencia el documento del CIPM [1].

Es la intención de ambos países que esta Comparación Bilateral sirva de soporte a las Capacidades de Medición y Calibración de ambos Institutos Nacionales de Metrología, por tal motivo se registrará en la base de datos del SIM (Sistema Interamericano de Metrología), como una comparación entre miembros de las regiones metrológicas SIM (CENAM) – COOMET (INIMET).

## 2. Objetivo del programa

El objetivo de la realización de esta comparación bilateral es construir y mantener confianza sobre la capacidad técnica de los laboratorios participantes y trabajar sobre reconocimientos mutuos multilaterales e internacionales. La comparación será registrada en la base de datos del BIPM para que sirva

como soporte para las Capacidades de Medición y Calibración de ambos países.

## 3. Aspectos Teóricos

### 3.1 Método empleado por el INIMET

El método empleado para el procesamiento de los datos por el INIMET fue Mínimos Cuadrados con el enfoque de Gauss – Markov. El cual consiste en incluir las restricciones al esquema de pesada, antes de obtener las ecuaciones normales.

La ecuación matricial del esquema es:

$$Y = X\beta \quad \text{Ec. 1}$$

Con

$$X = \begin{pmatrix} 1 & -1 & -1 & -1 & 0 & -1 \\ 1 & -1 & -1 & -1 & -1 & 0 \\ 1 & -1 & -1 & -1 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & -1 & -1 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & -1 & -1 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & -1 & -1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & -1 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & -1 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & -1 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & -1 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -1 & -1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & -1 & -1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & -1 \end{pmatrix}$$

Donde se tomó para los ciclos ABBA a A como patrón (+1) y B como muestra (-1).

$$\beta = \begin{pmatrix} E_{1000} \\ E_{500} \\ E_{200} \\ E_{200*} \\ E_{100} \\ E_{100*} \end{pmatrix}$$

Como se observa en la matriz X se adiciona una pesa de 100 mg para realizar las mediciones. Esta pesa se conoce como patrón de verificación que sirve como comprobación interna de la consistencia de las mediciones.

En este caso se empleó una sola restricción que incluye el valor del patrón.

$$Y_e = X_e \beta \text{ con}$$

$$Y_e = \begin{bmatrix} Y \\ E_p \end{bmatrix}; X_e = \begin{bmatrix} X & & \\ 1 & 0 & \dots & 0 \end{bmatrix}; \quad \text{Ec. 2}$$

La solución de la Ec. 2 es:

$$\beta = (X_e^T W^{-1} X_e)^{-1} X_e^T W^{-1} Y_e \quad \text{Ec. 3}$$

Donde W es la matriz de ponderación que se forma mediante la siguiente ecuación.

$$w_{ii} = u_i^2 \quad i = 1 \dots 15 \quad \text{Ec. 4}$$

$$w_{16,16} = u_p^2$$

Aunque se reportan la masa y la masa convencional, se determina esta última y luego se calcula la primera, empleando la siguiente ecuación.

$$m \left( 1 - \frac{1.2}{\rho_m} \right) = m_c \left( 1 - \frac{1.2}{8000} \right) \quad \text{Ec. 5}$$

La corrección por empuje del aire solamente se tuvo en cuenta en las primeras 3 ecuaciones del esquema; ya que la misma es nula a excepción de cuando figura el patrón; debido a que todos los calibrados y la pesa adicional tienen la misma densidad.

Aunque no resulta necesario en nuestro caso debido a las condiciones geográficas, la determinación de la densidad del aire se realizó, de mutuo acuerdo, empleando la fórmula del CIPM.

### 3.2 Método empleado por el CENAM

El método empleado por CENAM para la solución de la ecuación fue la aproximación de Mínima Varianza [5] y confirmando el valor mediante la aproximación de los Multiplicadores de Lagrange [4]. Para la aproximación mediante el estimado de Mínima Varianza se utilizan los valores obtenidos por Mínimos Cuadrados Ordinarios [5] como la primera aproximación a los valores de las pesas

y el estimado de las incertidumbres se obtiene de la aproximación de Mínima Varianza.

El esquema utilizado se muestra a continuación,

$$\begin{bmatrix} -1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 0 \\ -1 & 1 & 1 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 1 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & -1 & 1 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & -1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} m(1g) \\ m(500mg) \\ m(200mg) \\ m(200mg^*) \\ m(100mg) \\ m(100mg^*) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ y_3 \\ y_4 \\ y_5 \\ y_6 \\ y_7 \\ y_8 \\ m_{1g} \end{bmatrix} \quad \text{Ec. 6}$$

que es de la forma,

$$X\beta = Y \quad \text{Ec. 7}$$

en donde,

- X es la matriz de diseño
- $\beta$  es el vector de los valores de masa de los patrones viajeros
- Y es el vector de observaciones y correcciones

Al igual que el esquema utilizado por INIMET, en el CENAM también se introdujo una pesa de 100 mg, previamente caracterizada, como patrón de verificación.

La solución por el estimado de Mínima Varianza se obtiene mediante la siguiente expresión,

Ec. 8

$$\beta_{MV} = \beta_0 + (X^T \Phi^{-1} X + R^{-1})^{-1} X^T \Phi^{-1} (Y - X\beta_0)$$

en donde,

- $\beta_0$  es el vector de los valores de masa de los patrones viajeros obtenido por Mínimos Cuadrados Ordinarios
- $\Phi$  es la matriz de varianzas de Y, en la cual se encuentran combinadas todas las fuentes de incertidumbre

$R$  es la matriz cuadrada (6x6) en donde se introduce la varianza de la restricción (elemento 1,1 para este caso) y el resto de elementos son nulos.

La matriz  $\Phi$ , se obtiene como la combinación matricial de todas las fuentes de incertidumbre,

$$\Phi = \sum_{i=1}^n J_i \Psi_i J_i^T \quad \text{Ec. 9}$$

La incertidumbre de los patrones viajeros se obtiene de la matriz de varianzas y covarianzas  $\text{cov}(\beta_{MV})$ ,

$$\text{cov}(\beta_{MV}) = (X^T \Phi^{-1} X + R^{-1})^{-1} \quad \text{Ec. 10}$$

donde en la diagonal principal se encuentran los valores de varianza de los patrones viajeros y en el resto de los elementos se encuentran las covarianzas resultantes de la calibración entre las pesas involucradas en el ejercicio.

#### 4. Diseño del programa y ronda de comparación

El programa fue diseñado de acuerdo con los lineamientos establecidos en el Comité Consultivo de Masa (CCM) [1]. Se utilizaron cuatro patrones viajeros (500 mg, 2 x 200 mg y 100 mg). Estos patrones viajeros fueron circulados únicamente entre los dos laboratorios participantes.

Las pesas no fueron usadas para otro fin diferente de su carácter de objeto de intercomparación, de modo que cualquier inestabilidad que pudiera encontrarse en los valores de masa debería ser, en buena aproximación, una consecuencia de la inconsistencia de los resultados de calibración obtenidos en los laboratorios participantes.

La limpieza inicial de las pesas se realizó con alcohol absoluto esperándose un periodo de 7 días antes de comenzar las mediciones, esta limpieza fue llevada a cabo por el INIMET. Las

limpiezas posteriores fueron llevadas a cabo utilizando brochas de pelo suave.

El traslado de los patrones viajeros de un Instituto al siguiente fue realizado persona a persona para evitar cualquier posible contaminación o daño en los mismos.

La siguiente tabla 1 muestra la secuencia en las mediciones:

Tabla 1: Secuencia de las mediciones

Instituto	Periodo de medición
INIMET	Julio - Agosto 2004
CENAM	Septiembre - Octubre 2004

#### 5. Comparadores y patrones.

##### 5.1 INIMET

El comparador de masa usado por el INIMET fue un 4583 MP6 de Sartorius con valor de división de  $1\mu\text{g}$  y repetibilidad estándar histórica de  $0,66\mu\text{g}$ .

El patrón de referencia fue una pesa monolítica de acero inoxidable con cabeza, perteneciente al juego No. 25; cuya trazabilidad y características se presentan en la siguiente tabla.

Tabla 2: Patrón, características y trazabilidad.

Masa convencional $m_c$	$u_m (1\sigma)$	Volumen $V$	$u_v (1\sigma)$	Fecha de calib.
Juego de pesas No. 25 (1-500) g INIMET/Cuba Acero-Inoxidable				
1,000118 g	0,001 mg	0,126 $\text{cm}^3$	0,00059 $\text{cm}^3$	2003/06
Patrón Primario de Rusia No 6 Acero-Inoxidable				
1 kg + 3,4856 mg	0.011 mg	-	-	-
Prototipo Nacional de Rusia No 12 Platino-Iridio				
1 kg + 0,100 mg	0,0023 mg	-	-	-

## 5.2 CENAM

El comparador de masa utilizado por el CENAM fue el modelo UMT 5 marca Mettler-Toledo con resolución de 0,1  $\mu\text{g}$  y repetibilidad de 0,2  $\mu\text{g}$ .

El patrón de referencia utilizado fue una pesa de 1 g en acero inoxidable el cual tiene trazabilidad al prototipo nacional de México No. 21 mantenido en el CENAM. Las características y trazabilidad del patrón de referencia se presentan en la siguiente tabla.

Tabla 3: Patrón, características y trazabilidad

Masa $m$	$u_m (1\sigma)$	Volumen $V$	$u_v (1\sigma)$	Fecha de calib.
Juego de pesas LPR-07, 1 mg a 1 kg CENAM/México Acero-Inoxidable				
0,999 998 1 g	0,001 7 mg	0,124 3 $\text{cm}^3$	0,001 0 $\text{cm}^3$	2004/10
Patrón de Referencia LPN-00-08 Acero-Inoxidable				
1 kg + 0,943 mg	0,008 mg	125,401 $\text{cm}^3$	0,002	2004/04
Prototipo Nacional de México No 21 Platino-Iridio				
1 kg + 0,094 mg	0,005 mg	46,402 7 $\text{cm}^3$	-	2001/08

## 6. Informe de los participantes

Cada laboratorio utilizó sus procedimientos correspondientes para la calibración de las pesas y el control estadísticos de las mediciones.

Los resultados de las mediciones de cada laboratorio participante fueron enviados a un tercer laboratorio nacional, Instituto de Metrología “Gustavo Colonetti” dirigidos al Dr. Walter Bich, jefe del laboratorio de masa de dicho laboratorio. El Dr. Bich, una vez que recibió los resultados de ambos laboratorios reenvió éstos a los laboratorios participantes para su análisis final y elaboración del informe.

## 7. Estabilidad de los patrones viajeros

Para este ejercicio de comparación la falta de estabilidad de los patrones viajeros se considero despreciable debido a que solo son dos

participantes y el periodo de mediciones por consecuencia muy corto.

## 8. Resultados de los laboratorios participantes

Los resultados de ambos Institutos Nacionales de Metrología fueron enviados al tercer laboratorio IMGC para que a su vez fueran reenviados a ambos laboratorios participantes.

Se utilizó como valor de densidad 10 500  $\text{kg}/\text{m}^3$  (correspondiente al valor promedio de la plata) propuesto por INIMET como proveedor de los patrones viajeros para el cálculo de la corrección por empuje del aire.

Los resultados de las mediciones de acuerdo con el punto 2 se muestran en forma tabular y en representación gráfica, anexo A1. El valor de  $E_n$  [3] se obtiene de acuerdo con la siguiente expresión:

$$E_n = \frac{m_A - m_B}{\sqrt{U_A^2 + U_B^2 + U_d^2}} \quad \text{Ec. 11}$$

Donde  $m_A$  y  $U_A$  es el valor de masa convencional y la incertidumbre asociada con cada participante  $A$ ,  $m_B$  y  $U_B$  es el valor de masa convencional y la incertidumbre asociada con el participante  $B$ .

La incertidumbre debido a la deriva  $U_d$  (inestabilidad en masa de los patrones viajeros) es considerada despreciable.

Debido a las inconsistencias encontradas entre los valores reportados por CENAM e INIMET, se realizó una investigación de las posibles causas del error sistemático, siendo la densidad de las pesas una de ellas. INIMET realizó una medición experimental de la densidad de los patrones viajeros (mediante pesada hidrostática) encontrando una diferencia entre el valor considerado en primera instancia y el obtenido de las mediciones. El nuevo valor corresponde al material acero inoxidable ( $7\,950 \text{ kg}/\text{m}^3$ ) en

lugar de la plata ( $10\ 500\ \text{kg/m}^3$ ) que se consideró inicialmente.

Los resultados fueron recalculados utilizando la siguiente ecuación,

$$m_f \left[ 1 - \frac{(\rho_a - 1.2)}{\rho_f} \right] = m_i \left[ 1 - \frac{(\rho_a - 1.2)}{\rho_i} \right] \quad \text{Ec. 11}$$

Los resultados corregidos teóricamente disminuyeron las discrepancias encontradas originalmente de tal forma que las diferencias entre los resultados de los dos Institutos fueron menores a las incertidumbres combinadas declaradas por ambos institutos (criterio del error normalizado). Las densidades del aire promedio utilizadas fueron de  $0,96\ \text{kg/m}^3$  para los resultados de CENAM y  $1,20\ \text{kg/m}^3$  para los resultados de INIMET.

Los resultados que se presentan en el anexo A2 son los valores recalculados por ambos Institutos Nacionales de Metrología utilizando el valor de densidad medido por el INIMET.

## 9. Conclusiones

Las discrepancias entre los resultados emitidos en primera instancia por los dos Institutos (error normalizado  $E_n > 1$ ) se presentaron debido a que la densidad asignada a los patrones viajeros no era correcta.

Posterior a la corrección del valor de densidad de los patrones viajeros, los valores son consistentes (error normalizado  $E_n < 1$ ), lo que significa que existe grado de equivalencia entre los resultados de masa de los dos laboratorios participantes en el intervalo de estudio (100 mg a 1 g).

Cabe mencionar la importancia adicional de este ejercicio, debido a que se trata de la diseminación de la unidad de masa; aspecto vital dentro de la metrología para cualquier magnitud.

## 10. Referencias

- [1] Guidelines for CIPM key comparisons <http://www.bipm.fr/utls/en/pdf/guidelines.pdf>
- [2] Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland, 1995.
- [3] W. Wöger, "Remarks on the  $E_n$ -criterion Used in Measurement Comparison, Internationale Zusammenarbeit.PTB-Mitteilungen 1999. Pages 24-27.
- [4] Guide to mass determination with high accuracy, R. Schwartz. MA-40PTB
- [5] W. Bich, "Variances, Covariances and Restraints in Mass Metrology" Metrologia 27, 111- 116 (1990)

# COMPARACION BILATERAL EN MASA ENTRE CENAM- MÉXICO e INIMET-CUBA

## **ANEXO A**

Anexo- A1

Resultados obtenidos considerando  $10\,500\text{ kg/m}^3$  como la densidad de los patrones viajeros.

Laboratorio	Valor Nominal $m_n$	Valor de masa /mg	Valor de masa convencional /mg	Incertidumbre expandida $U_I$ / mg	Valor $E_n$ (masa)	Valor $E_n$ (masa convencional)
CENAM	500 mg	+ 0,005 5	+ 0,023 4	0,001 6	1,2	1,2
INIMET	500 mg	+ 0,002 7	+ 0,020 6	0,001 7		
CENAM	200 mg	+ 0,012 0	+ 0,019 2	0,000 6	1,03	1,11
INIMET	200 mg	+ 0,010 8	+ 0,017 9	0,001 0		
CENAM	200 mg*	- 0,006 7	+ 0,000 4	0,000 6	0,86	0,86
INIMET	200 mg*	- 0,007 7	- 0,000 6	0,001 0		
CENAM	100 mg	- 0,002 5	+ 0,001 0	0,000 4	0,77	0,68
INIMET	100 mg	- 0,003 4	+ 0,000 2	0,001 1		

Tabla A1.1: Resultados de los patrones viajeros de acuerdo con el punto 7.2. Valores calculados considerando  $10\,500\text{ kg/m}^3$  como valor de densidad de de los patrones viajeros.

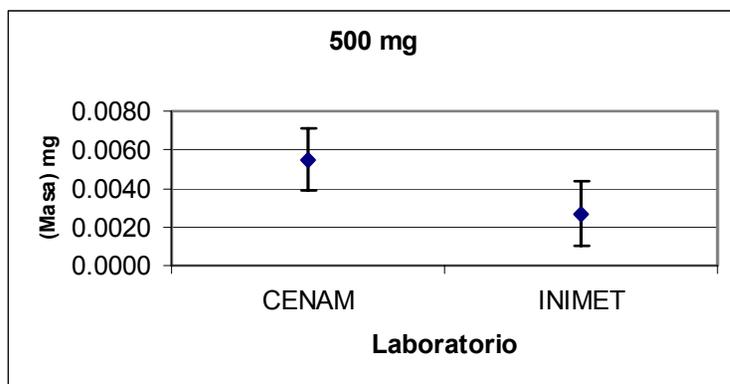


Figura A1.1, Resultados de la pesa de 500 mg en valor de masa

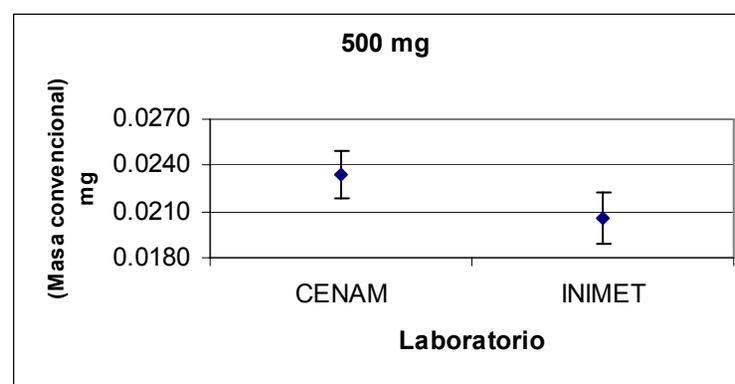


Figura A1.2, Resultados de la pesa de 500 mg en valor de masa convencional

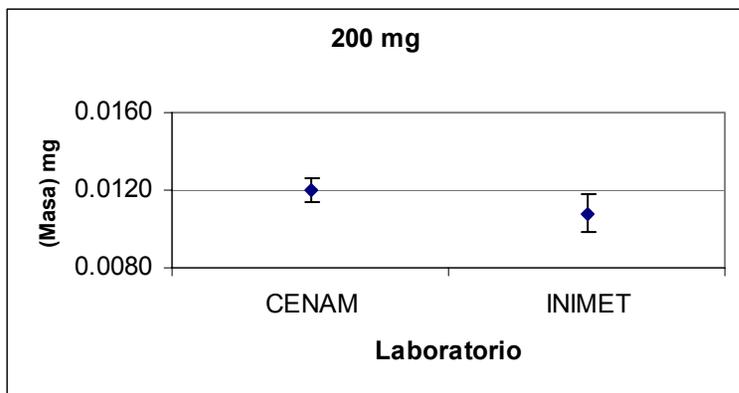


Figura A1.3, Resultados de la pesa de 200 mg en valor de masa

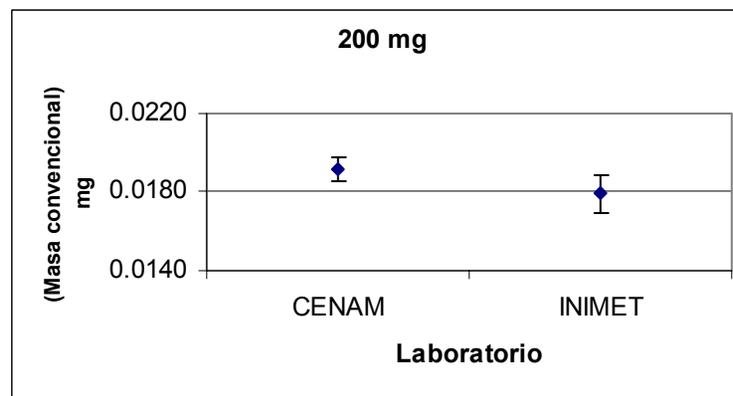


Figura A1.4, Resultados de la pesa de 200 mg en valor de masa convencional

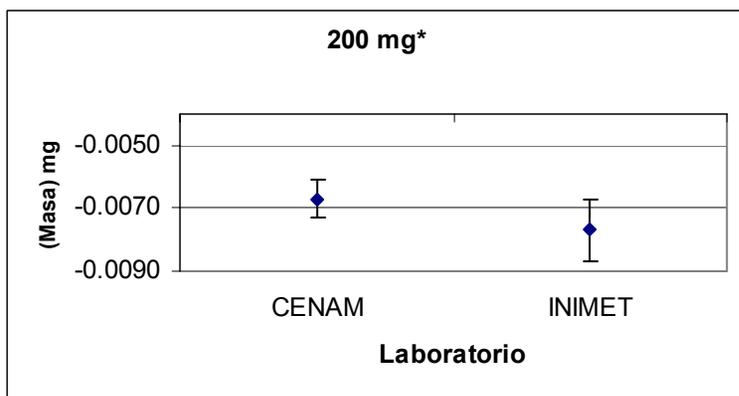


Figura A1.5, Resultados de la pesa de 200 mg (\*) en valor de masa

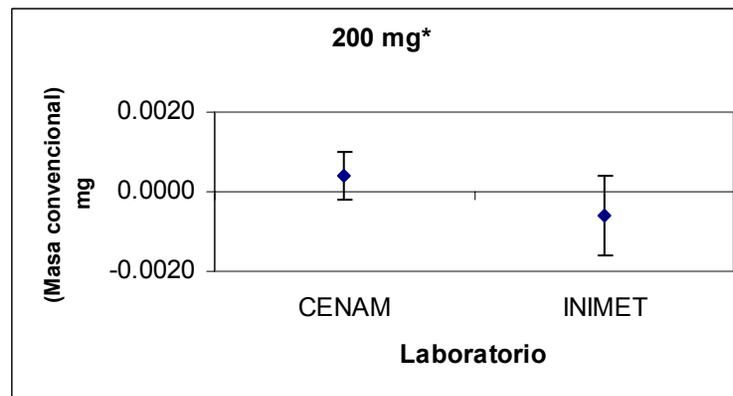


Figura A1.6, Resultados de la pesa de 200 mg (\*) en valor de masa convencional

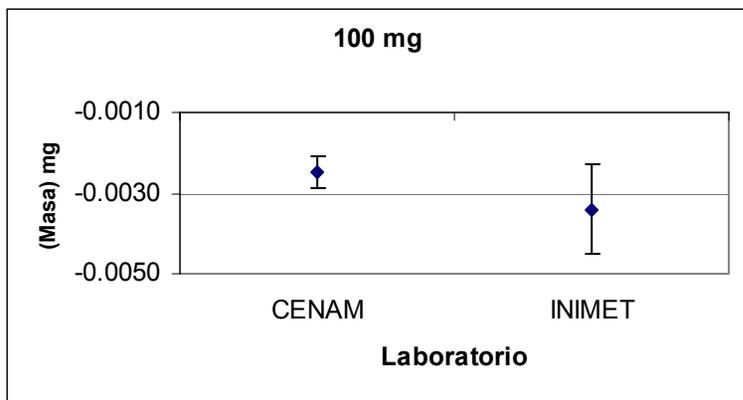


Figura A1.7, Resultados de la pesa de 100 mg en valor de masa

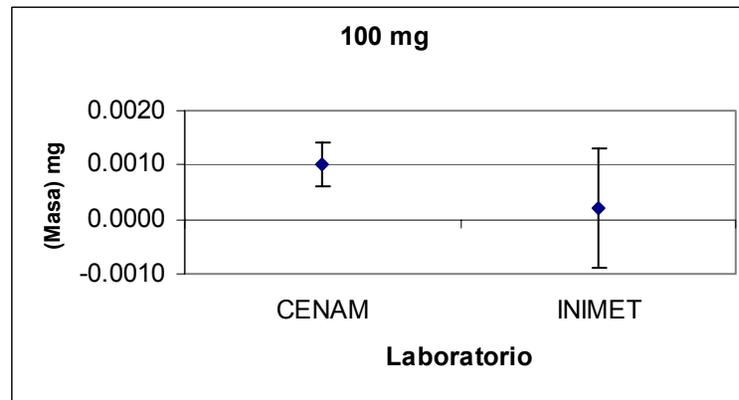


Figura A1.8, Resultados de la pesa de 100 mg en valor de masa convencional

Anexo- A2

Resultados obtenidos considerando  $7\,950\text{ kg/m}^3$  como la densidad de los patrones viajeros.

Laboratorio	Valor Nominal $m_n$	Valor de masa /mg	Valor de masa convencional /mg	Incertidumbre expandida $U_1$ / mg	Valor $E_n$ (masa)	Valor $E_n$ (masa convencional)
CENAM	500 mg	+ 0,020 2	+ 0,019 6	0,001 6	0,4	0,4
INIMET	500 mg	+ 0,021 1	+ 0,020 6	0,001 7		
CENAM	200 mg	+ 0,017 9	+ 0,017 7	0,000 6	0,2	0,2
INIMET	200 mg	+ 0,018 1	+ 0,017 9	0,001 0		
CENAM	200 mg*	- 0,000 8	- 0,001 0	0,000 6	0,3	0,3
INIMET	200 mg*	- 0,000 4	- 0,000 6	0,001 0		
CENAM	100 mg	+ 0,000 4	+ 0,000 3	0,000 4	0,1	0,1
INIMET	100 mg	+ 0,000 3	+ 0,000 2	0,001 1		

Tabla A2.1: Resultados de los patrones viajeros de acuerdo con el punto 7.5. Valores calculados considerando  $7950\text{ kg/m}^3$  como la densidad de los patrones viajeros.

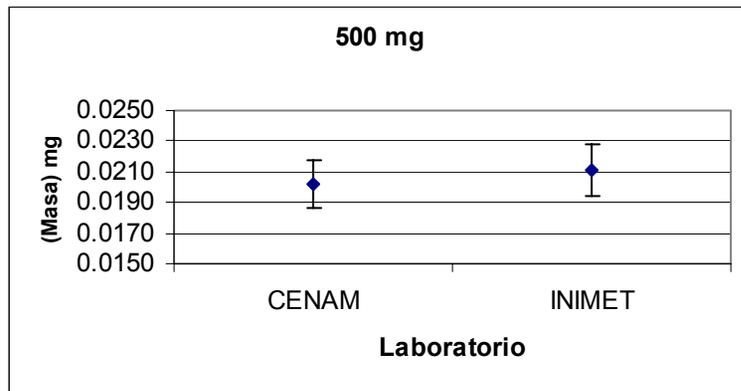


Figura A2.1, Resultados de la pesa de 500 mg en valor de masa

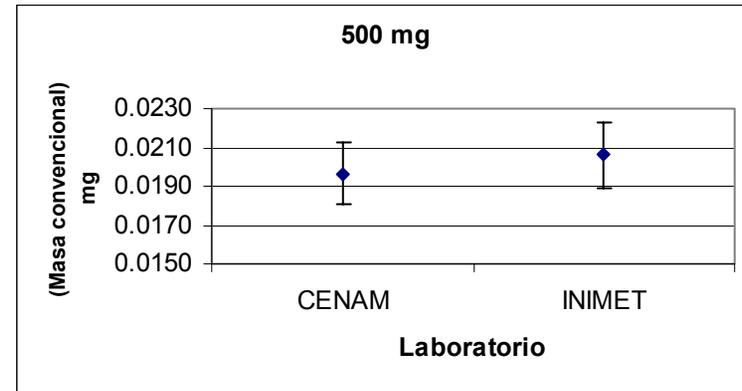


Figura A2.2, Resultados de la pesa de 500 mg en valor de masa convencional

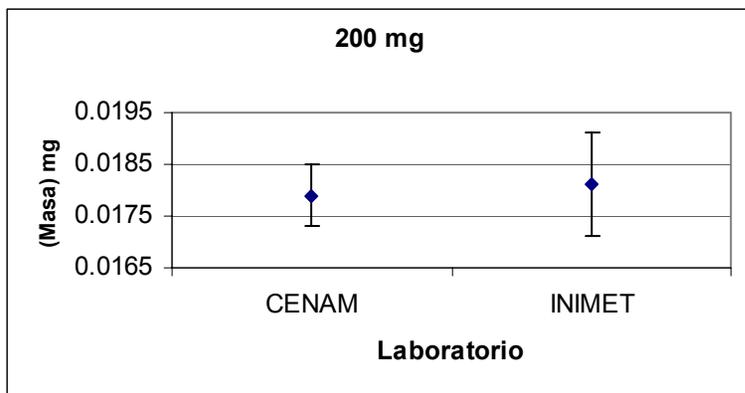


Figura A2.3, Resultados de la pesa de 200 mg en valor de masa

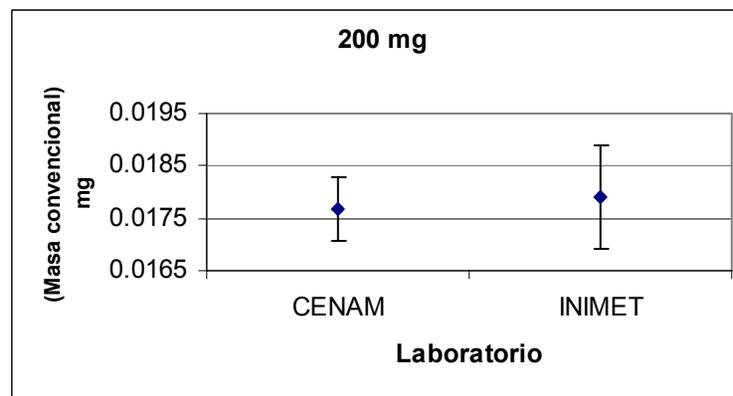


Figura A2.4, Resultados de la pesa de 200 mg en valor de masa convencional

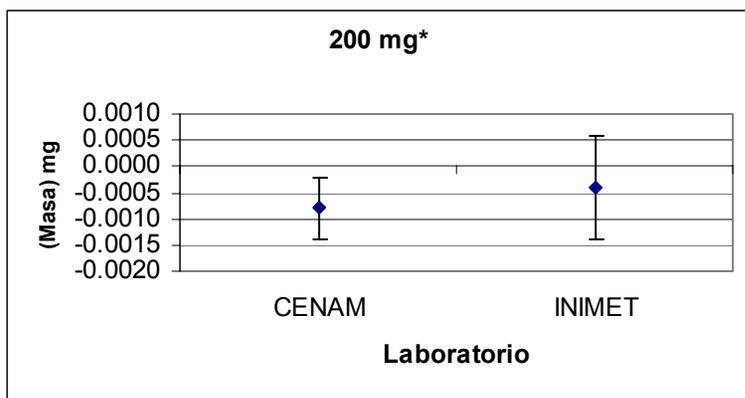


Figura A2.5, Resultados de la pesa de 200 mg (\*) en valor de masa

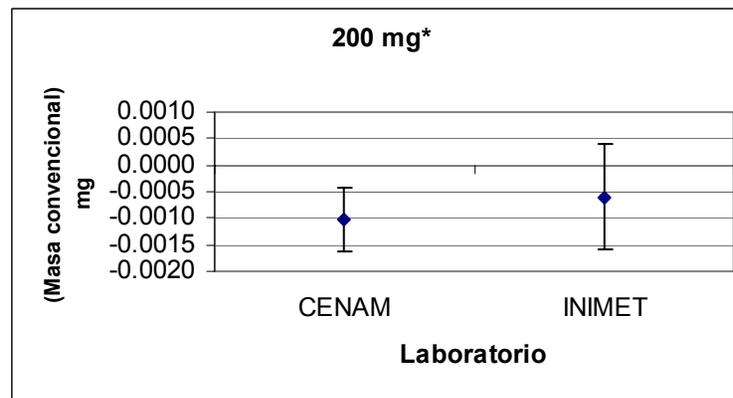


Figura A2.6, Resultados de la pesa de 200 mg (\*) en valor de masa convencional

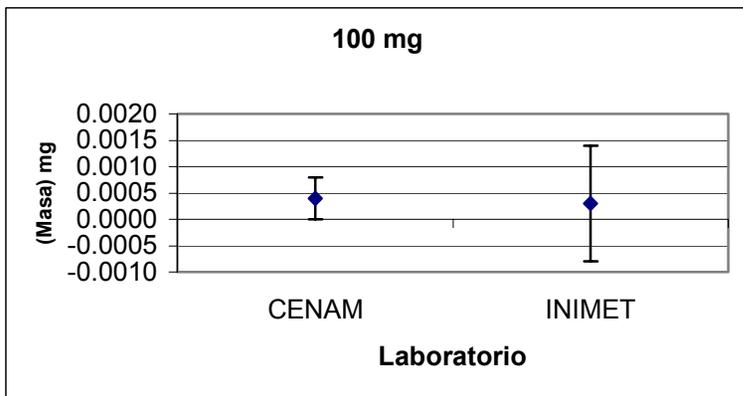


Figura A2.7, Resultados de la pesa de 100 mg en valor de masa

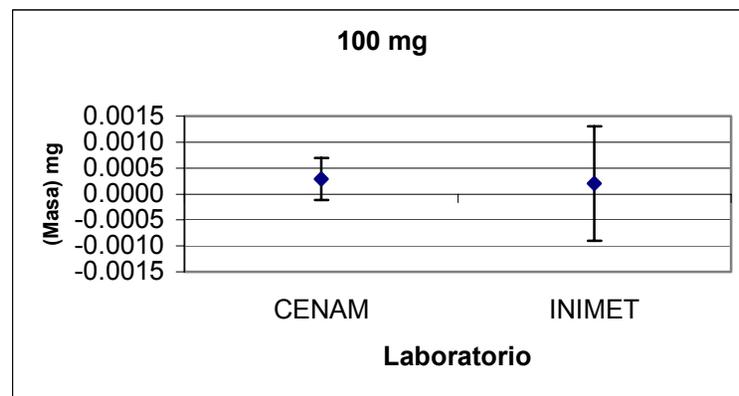


Figura A2.8, Resultados de la pesa de 100 mg en valor de masa convencional