

IMPACTO DE LA NUEVA FÓRMULA DE LA DENSIDAD DEL AIRE CIPM-2007

Luis Manuel Peña Pérez y Luis Omar Becerra Santiago
 Centro Nacional de Metrología (CENAM)
 km 4,5 Carretera a Los Cués, Mpio. El Marqués, Querétaro
 +52 (442) 211-05-00, +52 (442) 211-05-68, lpena@cenam.mx, lbecerra@cenam.mx

Resumen: El presente trabajo presenta cuáles han sido los cambios sustanciales en la fórmula recomendada por el Comité Internacional de Pesas y Medidas (CIPM) para determinar la densidad del aire en función de la temperatura ambiental, la presión barométrica, la humedad relativa y el contenido de CO₂ en el aire hasta llegar a la fórmula CIPM-2007. Así mismo, se expone cuál es el impacto de la nueva fórmula en la magnitud de masa y en unidades derivadas de ésta como densidad y fuerza.

1. INTRODUCCIÓN

La masa es una magnitud ampliamente utilizada en metrología industrial, legal y científica. Las mediciones para determinar la masa de un cuerpo se realizan con instrumentos para pesar, (conocidos comúnmente como balanzas o básculas). Estos instrumentos realmente miden la fuerza que ejerce la aceleración de la gravedad local sobre el cuerpo. Salvo en algunas aplicaciones muy específicas, las mediciones con las balanzas o básculas se realizan inmersas en un fluido, el aire. Por el principio de Arquímedes, el aire ejerce una fuerza de empuje verticalmente hacia arriba, en dirección contraria a la fuerza que ejerce la aceleración de la gravedad. Esta fuerza, conocida como fuerza de flotación, se obtiene a partir del volumen del cuerpo y la densidad del aire (o del fluido donde se realizan las mediciones con la balanza).

Para poder conocer de manera práctica y confiable la densidad del aire, P. Giacomo publicó en 1982 una fórmula para determinar la densidad del aire húmedo [1]. En 1992, R. Davis publicó esta fórmula aplicando algunas correcciones [2]; ambas fórmulas fueron apoyadas y recomendada para su uso por el Comité Internacional de Pesas y Medidas (CIPM), de ahí que se les conoce como fórmulas CIPM-1981 y CIPM-1981/91 respectivamente. En 2008, A. Picard et al [3] publicaron la nueva fórmula recomendada por el CIPM, conocida como fórmula CIPM-2007, la cual tiene mejoras y cambios significativos efectuados a la CIPM-1981/91.

El impacto de estos cambios en la fórmula de la densidad del aire tiene mayor relevancia en la calibración de las pesas de acero inoxidable utilizando como patrón un prototipo de platino-iridio o en la calibración de la masa de los patrones

sólidos de densidad, esferas de silicio o zirconio debido principalmente a que la diferencia en la densidad de los materiales ocasiona un mayor impacto en el efecto del empuje del aire en las calibraciones de masa por comparación.

2. DIFERENCIAS ENTRE LAS FÓRMULAS CIPM-1981, CIPM-1981/91 Y CIPM-2007.

La ecuación general para determinar la densidad del aire es:

$$\rho_a = \frac{pM_a}{ZRT} \left[1 - x_v \left(1 - \frac{M_v}{M_a} \right) \right] \quad (1)$$

Donde:

ρ_a es la densidad del aire, kg m⁻³

p es la presión atmosférica, Pa

T es la temperatura termodinámica del aire, K

M_a es la masa molar del aire seco, kg mol⁻¹

M_v es la masa molar del agua, kg mol⁻¹

R es la constante molar de los gases, J mol⁻¹ K⁻¹

Z es el factor de compresibilidad

x_v es la fracción molar del vapor de agua

La fórmula completa para el cálculo de la densidad del aire se encuentra en [1, 2 y 3].

El modelo matemático de la ecuación (1) es exactamente el mismo para las tres fórmulas, sin embargo, se han hecho actualizaciones en constantes involucradas en el cálculo que han cambiado el resultado de la densidad del aire.

2.1 Diferencias entre CIPM-1981 y CIPM-1981/91.

Después de diez años de haber sido publicada la fórmula de la densidad del aire, los avances en la ciencia permitieron conocer de mejor manera algunos de los parámetros importantes para el cálculo de la densidad del aire, debido a ello el Comité Consultivo para la Masa (CCM) a recomendación del Grupo de Trabajo de Densidad encomendó realizar los cambios correspondientes a la fórmula. El Dr. Richard Davis, quien estaba en trasladado del *National Bureau of Standards* NBS (actualmente *National Institute of Standards and Technology* NIST, Estados Unidos) al BIPM, estuvo a cargo de este proyecto.

La diferencia principal es el cambio en los valores de las constantes involucradas en los cálculos de la presión de saturación de vapor P_{sv} , el factor de fugacidad f y la constante molar de los gases R .

El valor de M_a que depende de la composición del aire seco no fue modificado para la actualización de la fórmula CIPM 1981/91.

Los cambios realizados en la fórmula CIPM-1981/91 resultan en una diferencia relativa de alrededor de 30×10^{-6} , menor que los valores calculados por la anterior fórmula (CIPM-1981).

2.2 Diferencias entre CIPM-1981/91 y CIPM-2007.

Existe un método experimental para medir la densidad del aire conocido como el método gravimétrico. Este método consiste en la medición de la diferencia en masa de dos artefactos especiales los cuales tienen el mismo valor de masa pero muy diferente volumen. Debido a que en mediciones de la densidad del aire por el método gravimétrico [7, 8, y 9] se arrojaron diferencias sistemáticas del valor de la densidad del aire con relación a la fórmula CIPM-1981/91, fue necesario analizar el origen de esta discrepancia.

Las fórmulas CIPM-1981/91 y CIPM-2007 adoptaron el valor de fracción molar de argón en el aire, x_{Ar} , igual a $9.17 \text{ mmol mol}^{-1}$, el cual era en ese momento la determinación disponible más reciente. Sin embargo los científicos atmosféricos no adoptaron este valor y siguieron utilizando el valor de $9.34 \text{ mmol mol}^{-1}$ reportado por Moissan en 1903 [12].

En mayo del 2002, el CCM solicitó una re-determinación de la concentración del contenido de argón al Grupo de Trabajo de Análisis de Gases (GAWG) del Comité Consultivo para la Cantidad de Sustancia (CCQM). El *Korean Research Institute of Standards and Science* (KRISS, Corea) inició con este estudio del contenido de argón del aire con base a mediciones de espectrometría de masa. El valor de x_{Ar} medido por KRISS fue $9.332 \text{ mmol mol}^{-1}$, valor muy similar al reportado por Moissan en 1903.

Las mediciones del KRISS fueron confirmadas por mediciones realizadas por el *Laboratoire National de Métrologie et d'Essais* (LNE, Francia) mediante mediciones realizadas por cromatografía de gases cuyo resultado fue $9.33 \text{ mmol mol}^{-1}$.

El valor de x_{Ar} obtenido por el KRISS, cuyo impacto incide directamente en M_a , es utilizado para la nueva fórmula de la densidad del aire, además de la actualización del valor de R , recomendado en el Comité en Datos para Ciencia y Tecnología (CODATA) en 2006.

La diferencia significativa se encuentra en la relación M_a/R , lo cual resulta en un incremento relativo del cálculo de la densidad del aire de aproximadamente 72×10^{-6} .

Es importante destacar que la ecuación CIPM-2007, a diferencia de las dos anteriores, incluye una evaluación de la incertidumbre del ajuste de la ecuación aplicando el método de la muy bien conocida GUM [5], guía para la expresión de la incertidumbre de medición. Las ecuaciones CIPM-1981 y CIPM-1981/91 fueron publicadas antes de la publicación de la GUM, la cual fue hasta 1993 y posteriormente en 1995 [5].

3. APROXIMACIONES A LA ECUACIÓN GENERAL DE LA FÓRMULA CIPM-2007.

Como ya se explicó anteriormente, la ecuación (1) es la ecuación depende de cuatro parámetros o magnitudes de entrada: la temperatura del aire, la presión barométrica, la humedad relativa o temperatura del punto de rocío y el contenido de CO_2 en el aire. La incertidumbre relativa de la densidad del aire debido a la fórmula es de aproximadamente 22×10^{-6} , la cual deberá ser combinada con las contribuciones debidas a las incertidumbres de la temperatura, la presión atmosférica y la humedad (o el punto de rocío).

A fin de simplificar el uso de esta ecuación, la guía SIM para calibración de instrumentos para pesar de funcionamiento no automático [4] presenta algunas aproximaciones a la ecuación (1), las cuales pueden ser utilizadas dentro de ciertos intervalos de temperatura y presión. Debido a que son simplificaciones de la fórmula "completa", dichas fórmulas de aproximación tendrán asociados valores de incertidumbre mayores que la fórmula CIPM-2007, sin embargo para muchos usos, la incertidumbre resultante es suficiente.

3.1 Versión simplificada de la fórmula CIPM-2007, versión exponencial

La fórmula del CIPM-2007 puede ser expresada de manera simplificada mediante la siguiente fórmula [4],

$$\rho_a = \frac{0.34848p - 0.009h_r \exp(0.061t)}{273.15 + t} \quad (2)$$

donde,

ρ_a densidad de aire en kg m⁻³

p presión barométrica en hPa

h_r humedad relativa de aire en %

t temperatura de aire en °C

La fórmula ofrece resultados con una incertidumbre relativa de aproximadamente 24×10^{-5} bajo las siguientes condiciones ambientales (incertidumbres de medición de p , h_r , t no incluidas)

$$600 \text{ hPa} \leq p \leq 1100 \text{ hPa}$$

$$20 \% \leq h_r \leq 80 \%$$

$$15 \text{ }^\circ\text{C} \leq t \leq 27 \text{ }^\circ\text{C}$$

3.2 La versión simplificada de la fórmula CIPM-2007, versión normal

Otra versión simplificada de la fórmula de la densidad del aire es la siguiente [4],

$$\rho_a = \frac{0.348444p - h_r(0.00252t - 0.020582)}{273.15 + t} \quad (3)$$

Esta aproximación tiene una incertidumbre relativa del orden de 68×10^{-5} , para los mismos intervalos de valores de las condiciones ambientales de la

aproximación de 3.1.

Ambas simplificaciones (2) y (3), ya habían sido presentadas previamente en [10] como aproximaciones para la fórmula del CIPM-1981/91, éstas fueron actualizadas (al menos la incertidumbre), para la fórmula de la densidad del aire CIPM-2007 en [4]. Al igual que en la ecuación (1), las aproximaciones (2) y (3) incluyen el incremento relativo en el cálculo de la densidad del aire 72×10^{-6} de la fórmula CIPM-2007.

4. IMPACTO DE LA NUEVA ECUACIÓN PARA DETERMINAR LA DENSIDAD DEL AIRE

Como se ha mencionado en 2.2 la diferencia relativa en el valor de la densidad del aire debido al cambio en la actualización de la constante R y de M_a , éste último debido al cambio de x_{Ar} , es aproximadamente igual a 72×10^{-6} , lo cual es superior a la incertidumbre asociada a la fórmula CIPM-2007, que es de 22×10^{-6} , esta situación tiene su impacto que debe ser considerado.

4.1 Impacto en las mediciones de masa.

El uso de la nueva ecuación para determinar la densidad del aire CIPM-2007, trae como consecuencia un cambio en las correcciones por empuje del aire en las determinaciones de masa, y por lo tanto, en el valor calculado de la masa de las pesas. En la calibración de patrones de acero inoxidable con los prototipos nacionales de platino-iridio esta corrección debido al empuje del aire es considerable debido a la incertidumbre que se obtienen y a la diferencia que existe entre la densidad del platino iridio, aprox. $21\,000 \text{ kg m}^{-3}$, y el acero inoxidable, aprox. $8\,000 \text{ kg m}^{-3}$. Debido a esta diferencia entre las densidades del platino-iridio y el acero inoxidable, la corrección del empuje del aire afecta en un incremento de $6.8 \text{ } \mu\text{g}$ en el valor de la masa para una pesa de 1 kg cuando la calibración se realiza a nivel del mar con una densidad del aire promedio de 1.2 kg m^{-3} .

En México, debido a que el CENAM se encuentra a aproximadamente 1 800 m sobre el nivel del mar y la densidad del aire es de alrededor de 0.96 kg m^{-3} , la calibración de las pesas de acero inoxidable con el platino-iridio arroja un incremento en la masa de las pesas calibradas con el patrón nacional de masa k21, de aprox. $5.4 \text{ } \mu\text{g}$ en 1 kg.

Por lo tanto esta situación representa un ligero cambio en el valor de masa de todas las pesas menor a $10 \mu\text{g}/\text{kg}$ (1×10^{-8}), debido al cambio en el cálculo de la densidad del aire.

4.2 Impacto en otras magnitudes derivadas.

La densidad del aire es una magnitud de influencia en muchas magnitudes, en este trabajo se presentará el impacto en la magnitud de densidad y en fuerza como ejemplos del impacto de la actualización de la fórmula de la densidad del aire.

Los patrones sólidos de densidad son esferas que son fabricadas principalmente en silicio, zerodur, o cuarzo. Estos materiales tienen una densidad aproximada de $2\,540 \text{ kg m}^{-3}$, y en el proceso de calibración de la densidad, requiere de una medición de su masa. Si esta medición se realiza con patrones de acero inoxidable ($\rho = 8\,000 \text{ kg m}^{-3}$) en una densidad del aire de $1,2 \text{ kg/m}^3$, la masa de la esfera causará un incremento en la calibración de aproximadamente $2,3 \times 10^{-8}$, con un impacto del mismo orden en la densidad de la esfera, y por consiguiente en las mediciones de densidad con trazabilidad a éstos patrones.

Una situación particular sucede en la calibración de densímetros de tipo oscilatorio ya que la calibración del instrumento se realiza generalmente con aire y agua. A partir de los errores de indicación calculados para estos dos valores de densidad, se obtiene una función de calibración del instrumento, en donde, si se realizan mediciones de fluidos (gases) cercanos al valor de la densidad del aire, este cambio tiene un impacto mucho mayor que si el valor medido tuviese una densidad más cercano al valor de la densidad del agua. Sin embargo, los valores de incertidumbre que usualmente se obtienen en la calibración de este tipo de instrumentos son mayores a la diferencia relativa que representa el cambio en la densidad del aire.

En otras magnitudes, por ejemplo en calibraciones de fuerza, debido a su dependencia a la magnitud masa, el impacto que se tiene es la transmisión de la diferencia que se obtiene en la calibración de las pesas de acero inoxidable con los patrones de platino-iridio, por lo tanto, este impacto en esta magnitud será igual o menor a 1×10^{-8} . Más aún, si este valor se compara con las incertidumbres relativas utilizadas a niveles de patrones nacionales que van desde 3×10^{-5} a 5×10^{-4} , el impacto del

cambio en la densidad del aire queda cubierto por la incertidumbre.

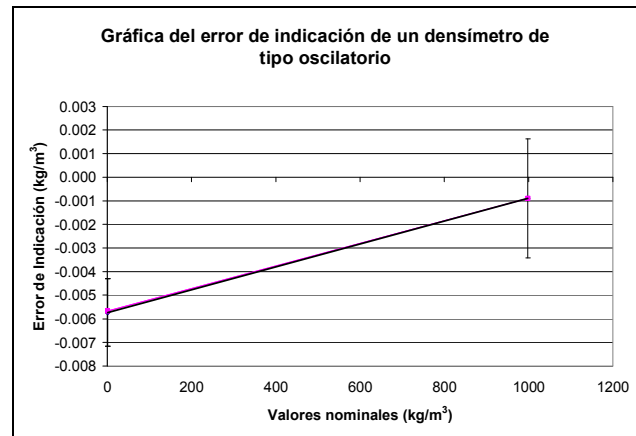


Figura 1. Ejemplo de una función de calibración de un densímetro de tipo oscilatorio.

5. CONCLUSIONES

La nueva ecuación de la densidad del aire CIPM-2007, presenta notables mejoras, entre las que se destacan el cálculo de incertidumbre empleando el método de la GUM [5] y la corrección del contenido de argón [6] el cual corrige el error sistemático que presentaba la fórmula CIPM-1981/91 en relación a la medición de la densidad del aire por el método gravimétrico, [7, 8 y 9].

El impacto en el cambio en la fórmula de la densidad del aire resulta mucho más importante en las calibraciones en aire de las pesas de acero inoxidable utilizando como patrón un prototipo de platino-iridio, ya que la diferencia relativa resultante en la masa de las pesas puede ser hasta de 1×10^{-8} , que no es despreciable considerando los valores de incertidumbre que actualmente se consiguen en este tipo de calibraciones ($\approx 1,2 \times 10^{-8}$, $k=1$), sin embargo esta diferencia relativa en la mayoría de las aplicaciones en metrología de masa esta cubierta por la incertidumbre de calibración, que para las pesas de la mejor clase de exactitud E_1 , la incertidumbre relativa máxima permitida es del orden de $8,3 \times 10^{-8}$, $k=1$) para las pesas de valor nominal igual o mayor a 100 g. Las pesas de menores valores nominal es, la incertidumbre relativa máxima de calibración permitida es mayor, por lo tanto el impacto de dicha diferencia es menos significativo.

Una situación similar sucede algunas magnitudes derivadas, en donde la densidad del aire no es una de las fuentes de incertidumbre de mayor impacto.

En el anexo E de la recomendación internacional OIML R-111 [10], se presenta la fórmula CIPM-1981/91 y dos aproximaciones a la misma para ser utilizada en la calibración de pesas, dado que esta recomendación fue publicada en 2004; Sin embargo, en el apéndice A de [4] se presenta más detalladamente varias aproximaciones, algunas de ellas derivadas de la nueva fórmula CIPM-2007 y se hace un análisis del error que tienen dichas aproximaciones con la fórmula recomendada así como su incertidumbre asociada, por lo que los autores recomiendan utilizar, cuando sea necesario, las fórmulas simplificadas de [4]. El uso de estas aproximaciones dependerá de los niveles de incertidumbre requeridos para la determinación de la densidad del aire según la aplicación.

- [10] International recommendation OIML R111 edition 2004, "Weights of classes E1, E2, F1, F2, M1, M1-2, M2, M2-3 and M3. Part 1: Metrological and technical requirements".
- [11] Davis R S, WGM/08-04rev1, "The CIPM-2007 formula for the density of moist air", BIPM, 2008.
- [12] Moissan H 1903 C.R. Acad. Sci. (Paris) 137, 600.

REFERENCIAS

- [1] Giacomo P, "Equation for the determination of the density of moist air (1981)" *Metrologia* 18 33–40, 1982.
- [2] Davis R S "Equation for the determination of the density of moist air (1981/91)" *Metrologia* 29 67–70, 1992.
- [3] A Picard, R S Davis, M Gläser and K Fujii, "Revised formula for the density of moist air (CIPM-2007)", *Metrologia* 45 149-155, 2008.
- [4] SIM MGW7/cg-01/v.00, "Guidelines on the calibration of non-automatic weighing instruments", 2009.
- [5] International Organization for Standardization, "Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement" (Geneva, Switzerland: ISO), 1995
- [6] Picard A, Fang H and Gläser M, "Discrepancies in air density determination between the thermodynamic formula and a gravimetric method: evidence for a new value of the mole fraction of argon in air" *Metrologia* 41 396–400, 2004.
- [7] Picard A and Fang H "Three methods of determining the density of moist air during mass comparisons", *Metrologia* 39 31–40, 2002.
- [8] Picard A and Fang H "Methods to determine the density of moist air" *IEEE. Trans. Instrum. Meas.* 52 504–7, 2003.
- [9] Picard A and Fang H, "Mass comparisons using air buoyancy artefacts", *Metrologia* 41 330–2, 2004.