

APLICACIÓN DE LOS ESTUDIOS DE ESTABILIDAD Y HOMOGENEIDAD PARA LA CERTIFICACIÓN DE MATERIALES DE REFERENCIA EN DENSIDAD

César Augusto Mata, Luis Omar Becerra
Centro Nacional de Metrología, CENAM
km 4.5 Carretera a Los Cués, El Marqués, Querétaro, México
tel: (442) 2110500, ext. 3955, correo electrónico: cmata@cenam.mx

Resumen: La densidad está definida como la relación entre la masa y el volumen de un cuerpo o sustancia, la unidad de esta magnitud en el SI es el kg m^{-3} , y sus múltiplos o submúltiplos. La medición de esta magnitud es usada en diversas industrias para control de calidad o también en la verificación de compra-venta de líquidos, como el petróleo. Para realizar la correcta medición de ésta es necesario tener instrumentos bajo control metrológico adecuado para la actividad en particular. Entre estos instrumentos están los densímetros de tipo oscilatorio, instrumentos que requieren para su calibración, materiales de referencia certificados en densidad.

1. INTRODUCCIÓN

En este trabajo se presenta la forma en que se aplican los estudios de estabilidad y homogeneidad en la producción de Materiales de Referencia Certificados (MRC) en Densidad con trazabilidad a los Patrones Nacionales de Densidad.

Estos MRC tienen una gran importancia debido a que son utilizados para la evaluación o validación de procedimientos de medición, y como patrones de medición para la calibración de los densímetros de tipo oscilatorio, instrumentos que a su vez, se utilizan en la industria de procesamiento de alimentos, de cosméticos, de bebidas azucaradas, de bebidas con alcohol, petroquímica, en el control ambiental, entre otras; y su principal aplicación es el control de calidad de la producción.

Se describen como son aplicados los estudios de homogeneidad y estabilidad en la certificación de MRCs en Densidad, estudios estadísticos que son de gran importancia en la evaluación de sus resultados e incertidumbre asociada a dichos MRCs.

2. MATERIALES DE REFERENCIA CERTIFICADOS EN DENSIDAD

Para la producción de materiales de referencia certificados en densidad es necesario realizar el análisis de las propiedades y características físicas y químicas de los líquidos que son candidatos a MRC. Entre las principales propiedades a considerar es que tengan un coeficiente de expansión térmica muy pequeño, debido a que si son grandes los cambios de temperatura tendrán un efecto importante en el valor de la densidad y es de la misma forma con el coeficiente de compresibilidad.

Para realizar las mediciones para los estudios de homogeneidad y estabilidad se deben de mantener en su estado a temperatura ambiente, porque si son líquidos volátiles se tendrá dificultad para llevar a cabo su medición en el densímetro digital. También es importante considerar que debido a que es necesario manipularlo durante todo el procedimiento de la producción los materiales no deben generar gases tóxicos, ni tener efectos secundarios para la salud del personal que lo usará, se debe considerar el cuidado del medio ambiente y la seguridad.

Al seleccionar el líquido, se continúa con la caracterización del valor de densidad, los estudios de homogeneidad y estabilidad. Al tener los resultados de estos se puede concluir si es un líquido con las características para ser un material de referencia certificado. Es necesario realizar la evaluación de las incertidumbres de medición, y de los estudios de homogeneidad y estabilidad para así obtener los valores que se entregan en el certificado del material de referencia certificado.

2.1. Estudio de caracterización del valor de densidad

Para obtener el valor de densidad en la caracterización del líquido se realizan las mediciones en un sistema automatizado para obtener las mediciones de la pesada hidrostática, aplicando el principio físico del teorema de Arquímedes. En este sistema se pesa un patrón nacional sólido de densidad sumergido en el líquido a medir su densidad, a una temperatura de referencia, y una masa calibrada que es medida en el aire.

El sistema automático para la medición de la densidad del líquido, es un sistema que se diseñó y construyó por personal del CENAM. Este sistema

realiza automáticamente la medición de la densidad del líquido siguiendo un procedimiento de pesada hidrostática. De las mediciones realizadas en este sistema, se obtiene el valor de la densidad del líquido con trazabilidad al patrón nacional de densidad.

El valor de la densidad del MRC se obtiene de la siguiente expresión:

$$\chi_{MRC} = \chi_{car} + \delta\chi_{eb} + \delta\chi_{ilp} + \delta\chi_{icp} \quad (1)$$

Donde:

χ_{MRC} = valor de la densidad del líquido certificado

χ_{car} = valor de la densidad obtenido de la caracterización del lote

$\delta\chi_{eb}$ = error debido a la variación entre botellas (homogeneidad)

$\delta\chi_{ilp}$ = error debido a la inestabilidad a largo plazo

$\delta\chi_{icp}$ = error debido a la inestabilidad a corto plazo

2.2. Estudios de estabilidad y homogeneidad.

Estudio de Homogeneidad.

La homogeneidad se define como: la condición de tener una estructura o una composición uniforme con respecto a una o más propiedades específicas; para este caso, densidad del líquido.

Para realizar la evaluación de la homogeneidad se hace un estudio aplicando el diseño de experimento de un factor completamente aleatorio con análisis de varianza. Y al final se obtienen un valor de F_0 que es comparado con el factor crítico de una prueba de estadística F para los grados de libertad y punto porcentual de la distribución.

Para obtener este valor de F se aplican las sumas de cuadrados (SS) y los cuadrados medios (MS). Para considerarse homogéneos el valor de F_0 debe ser menor al valor crítico de F.

Estudio de Estabilidad.

La estabilidad se define como: la capacidad de un material de referencia, cuando se almacena bajo condiciones específicas, para mantener un valor de una propiedad declarada dentro de los límites especificados durante un periodo de tiempo definido. El estudio de estabilidad se basa en el análisis de regresión lineal y la aplicación de la prueba estadística t de Student, para así obtener valores de b_0 y de b_1 para la ecuación de regresión lineal:

$$\rho = b_0 + b_1 t, \quad t = \text{tiempo en meses} \quad (2)$$

Para un MR estable se espera que b_1 sea cero. A continuación se hace un análisis de varianza para

obtener el valor de t (que es diferente a la t de la ecu. 2); que va a ser comparado con el valor de la t_c para un estadístico t de Student con 95% de confianza.

3. RESULTADOS

La aplicación de estos estudios aunados a otros como la revisión de sus características físicas y de manejo, son muy importantes para definir de entre los candidatos a MRC en Densidad cuales finalmente se pueden certificar. Actualmente se tienen disponibles dos MRC en valores de densidad aprox. 998 kg m⁻³ y 794 kg m⁻³. La temperatura y presión de certificación es 20 °C y 81 kPa respectivamente.

4. DISCUSIÓN

Actualmente se tienen dos materiales de referencia, el agua y la polialfaolefina; sin embargo, es objetivo de la Dirección de Masa y Densidad generar más MRC en Densidad para tener una mayor gama de valores de densidad nominales disponibles para las diferentes aplicaciones y necesidades de los usuarios.

5. CONCLUSIONES

La realización de las pruebas de homogeneidad y estabilidad a los MRC se realizan con base a la norma NMX-CH-165-IMNC-2008 equivalente a la ISO Guide 35:2006.

BIBLIOGRAFÍA

- [1]NMX-CH-165-IMNC-2008 Materiales de referencia – Principios generales y estadísticos para la certificación.
- [2]NMX-CH-164-IMNC-2006 Materiales de referencia – Requisitos generales para la competencia de productores de materiales de referencia.
- [3] Julio C. Díaz Jiménez, “Caracterización de líquidos para ser usados como Material de Referencia Certificados en Densidad”, Tesis para obtener el grado de Maestro en Ciencias en Ingeniería Química, Instituto Tecnológico de Aguascalientes, febrero de 2007.
- [4] J. Díaz, L. Becerra, L. Centeno, F. Castillo, U. Bravo; “Desarrollo de Materiales de Referencia Certificados en Densidad”, Simposio de Metrología 2010, Querétaro, Qro.