

TRANSFERENCIA DEL KILOGRAMO No. 21 A PATRONES DE MASA DE ACERO INOXIDABLE

Talavera M., Pezet F., Ramírez L.M.
Centro Nacional de Metrología
km, 4,5 Carr. a los Cués, Municipio El Marqués, Qro.
Tel.: (42) 11 05 00 Ext. 3524, Fax: (42) 16 26 26, email: mtalaver@cenam.mx

RESUMEN

Para establecer la trazabilidad de las mediciones de masa y la escala nacional de esta magnitud en un país, se requiere crear el primer eslabón de la cadena, lo cual se logra transfiriendo la exactitud del patrón nacional, el kilogramo de platino iridio a patrones de acero inoxidable del mismo valor nominal, con el fin de conocer, controlar y transferir a su vez el valor de estos en una serie de comparaciones.

La finalidad de este trabajo es dar a conocer el equipo, el método y el procedimiento que se utiliza para transferir el valor del patrón nacional de masa, el kilogramo No. 21 a patrones de acero inoxidable.

INTRODUCCIÓN

En el Sistema Internacional de Unidades (SI), la unidad de masa es el kilogramo [1, 2], está definida como la masa igual a la del prototipo internacional del kilogramo (1ª y 3ª Conferencia General de Pesas y Medidas, 1889 y 1901).

Cuando México se adhirió a la Convención del Metro participo en el sorteo para la asignación de prototipos de platino iridio, el kilogramo que en sorteo le tocó, es el marcado con el No. 21 y llegó al país en 1891 considerado como patrón nacional de masa. Estuvo peregrinando a lo largo de los años por diversas sedes en que se ubicaban las oficinas de las dependencias del gobierno federal, quienes en turno tenían la responsabilidad del fomento y control de la industria y/o comercio en el país. Hasta que por gestiones con la anterior Secretaría de Comercio y Fomento Industrial, actual Secretaría de Economía, el kilogramo fue trasladado en 1994 para su custodia, mantenimiento y transferencia al Centro Nacional de Metrología, en su carácter de patrón nacional.

A pesar de que México contaba con el kilogramo No. 21, éste continuaba con el esquema de trazabilidad hacia patrones nacionales extranjeros, debido a que el Cenam no contaba con la infraestructura necesaria para reproducir y transferir la exactitud del kilogramo. Finalmente en 1996 al contar con la infraestructura y el conocimiento pleno de las técnicas de pesaje se transfirió la unidad de masa, el kilogramo no. 21 a patrones de masa de acero inoxidable.

Transferir la unidad de masa implica conocer el comportamiento de la balanza utilizada como medio de transferencia, conocer los efectos de las magnitudes de influencia durante las comparaciones

y sobre todo poner en práctica el conocimiento de las técnicas de pesaje de gran exactitud.

Un año después de haberse realizado la primera transferencia de masa en México, el Cenam es invitado a participar por primera vez en una comparación internacional de patrones de masa de 1 kilogramo, en la cual participan 14 países. En este evento, el Cenam obtiene resultados muy satisfactorios y logra que su trazabilidad sea reconocida por todos aquellos países que participaron en la comparación, además obtiene el reconocimiento mutuo de los países del bloque al que pertenece (Canadá y Estados Unidos).

En este trabajo se da a conocer la interrelación que existe entre el equipo de medición, el método y el procedimiento utilizado para transferir la exactitud de la unidad de masa del patrón nacional al siguiente nivel de incertidumbre, al comparar el kilogramo de platino iridio con patrones de acero inoxidable y darles a estos su justo valor correspondiente.

SISTEMA DE MEDICIÓN EQUIPO

Descripción del patrón nacional de masa

El kilogramo No. 21 es un cilindro de 39 mm de altura e igual diámetro, fabricado de una aleación de 90% de platino y 10% de iridio, ha sido verificado en tres ocasiones desde su adquisición con el kilogramo internacional [3] como se indica en la tabla 1. Actualmente su valor de masa es de $1 \text{ kg} + 0,068 \text{ mg}$, tiene un volumen de $46,4027 \text{ cm}^3$ a una temperatura

de 0°C y su coeficiente de expansión térmico es determinado de acuerdo a la expresión:

$$\alpha = (25,869 + 0,005\ 65\ t_{90}) \times 10^{-6}\ ^\circ\text{C}^{-1}\ [4].$$

Es sorprendente saber que este kilogramo ha sido uno de los más estables del mundo y que después de más de un siglo desde su adquisición, su valor de masa solo ha cambiando en 5 µg.

Tabla 1

Verificación del kilogramo No. 21		
Periodo de Verificación	Valor de masa	Incertidumbre (k=1)
Asignación (1889)	1 kg + 0,063 mg	± 0,002 0 mg
1ª (1890-1913)	1 kg + 0,061 mg	± 0,002 0 mg
2ª (1948-1954)	1 kg + 0,063 mg	± 0,002 0 mg
3ª (1988-1992)	1 kg + 0,068 mg	± 0,002 3 mg

Balanza

Para determinar el valor de masa de los patrones se utiliza la conocida balanza HK 1000 MC, con alcance máximo de medición de 1 kg y resolución de 1 µg. La balanza cuenta con un carrusel de pesaje en donde es posible colocar 4 patrones de masa para realizar la comparación entre ellos. La desviación estándar del equipo es del orden de 2 µg.

Antes de realizar las comparaciones entre el kilogramo No. 21 y los patrones de acero inoxidable, se determina la sensibilidad de la balanza mediante la calibración de la escala electrónica (100 mg), utilizando pesas de sensibilidad para conocer el valor de la división real de la misma.

Patrones de acero inoxidable

Tres kilogramos de acero inoxidable son utilizados junto con el prototipo No. 21. Estos patrones son identificados como LPN-00-02, LPN-00-05 y LPN-00-07. El valor de su volumen a 20 °C y su incertidumbre de medición se indican en la tabla 2. El coeficiente de expansión térmico a 20 °C es $48 \times 10^{-6}\ ^\circ\text{C}^{-1}$ y la posición axial del centro de gravedad tomando su base como referencia es de 36 cm aproximadamente. No se informa la incertidumbre asociada a estos valores porque no se toma en cuenta en el modelo de comparación por ser tan pequeña.

Tabla 2

Patrones de acero inoxidable		
Descripción	Volumen	Incertidumbre (k=1)
LPN-00-02	125,426 4 cm ³	0,000 8
LPN-00-05	125,436 0 cm ³	0,008 0
LPN-00-07	125,427 3 cm ³	0,000 5

Densidad del aire

La densidad del aire es medida en el laboratorio de manera indirecta, lo cual significa que se evalúa mediante parámetros ambientales y estos se combinan en la fórmula para la determinación de la masa volúmica del aire húmedo del CIPM/81-91 [5]. El equipo para monitorear los parámetros ambientales, se menciona a continuación:

Temperatura ambiente:

Termómetro patrón de resistencia de platino calibrado en los puntos fijos del agua y galio de acuerdo a la Escala Internacional de Temperatura de 1990. Los valores de resistencia son medidos con puentes de resistencia de corriente alterna de alta exactitud con corriente de 1 mA. El puente opera con un resistor de referencia externo de 100 Ω nominal que se encuentra a temperatura controlada de 36 °C. El sensor de temperatura se encuentra dentro de la cámara de pesaje de la balanza. La incertidumbre de medición es de 2 mK con un nivel de confianza de 2σ.

Presión barométrica:

Barómetro con alcance de medición de 101 000 Pa (absolutos), clase de exactitud 0,01 E.T., y resolución de 1 Pa. El equipo es calibrado con una balanza de presión con alcance de medición de 175 kPa. El sensor de presión se encuentra dentro de la cámara corta aires de la balanza, a la misma altura donde se localiza el carrusel de la balanza. La incertidumbre de medición es de 4 Pa con un nivel de confianza de 2σ.

Temperatura de punto de rocío:

Medidor de punto de rocío con intervalo de medición de -10,4 °C a 21,0 °C. El sensor del medidor se encuentra colocado cerca de la cámara de pesaje de la balanza. La incertidumbre de medición es 0,2 °C con un nivel de confianza de 2σ.

Contenido de dióxido de carbono:

Este gas se evalúa por medio de un analizador de gases (fotómetro industrial no dispersivo). La fracción

molar de CO₂ en el laboratorio es de aproximadamente 400x10⁻⁶ con una incertidumbre estándar de 50x10⁻⁶.

Los equipos se encuentran direccionados a una computadora, los datos se registran y almacenan cada 5 segundos durante el tiempo en el que se realiza la comparación. El equipo es crucial para determinar la densidad del aire y su incertidumbre de medición.

ESQUEMA DE COMPARACIÓN ADOPTADO

Los patrones de masa de acero inoxidable se lavan y limpian de acuerdo a un procedimiento establecido previamente [6]. El tiempo de estabilización de los patrones después de la limpieza es de 7 a 10 días si se lavan con alcohol y de 4 a 6 días si se lavan con agua destilada [7]. Después de la limpieza y transcurrido el periodo de ambientación, el kilogramo No. 21 y los patrones de acero inoxidable se aclimatan durante 3 días dentro de la cámara de pesaje y sobre el carrusel de la balanza.

Se realizan 6 comparaciones por cada ensayo. Cada comparación implica realizar 21 pesadas por el procedimiento ABABA. Estas mediciones se registran y almacenan en una base de datos. Las comparaciones son semejantes a una comparación de rutina realizada únicamente con patrones de 1 kilogramo de acero inoxidable.

Gracias al programa de la balanza es posible realizar y registrar la comparación de pesada con 4 pesas de manera completamente automática: k21, patrón 1, patrón 2, patrón 3. El programa registra 6 diferencias de masa entre las pesadas de la forma siguiente:

$$\begin{matrix} K21 - P1 & K21 - P2 & K21 - P3 \\ & P1 - P2 & P1 - P3 \\ & & P2 - P3 \end{matrix}$$

Donde:

$$\begin{matrix} k21 & \text{kilogramo No. 21} \\ P1, P2, P3 & \text{patrones de acero inoxidable} \end{matrix}$$

Los ensayos se realizan después de media noche, momento en el que se presentan las mejores condiciones ambientales en el laboratorio, además de la ausencia de ruido y vibraciones.

Se prueban 4 posiciones de colocación diferentes para los patrones de masa. En cada posición se realizan varios ensayos con el fin de evaluar los efectos de posición y orientación de los mismos sobre el carrusel de la balanza. Detalles de las posiciones se muestran en la tabla 3.

Tabla 3

Colocación de los patrones de masa				
Posición sobre el carrusel de la balanza	1	2	3	4
Patrones	k21	P1	P2	P3
	P3	k21	P1	P2
	P2	P3	k21	P1
	P1	P2	P3	k21

DETERMINACIÓN DEL VALOR DE MASA

El valor de masa de los patrones se determina de acuerdo a un modelo general:

$$m_x = m_p + r_a(V_x - V_p) + r_a(t - 20)(V_x a_x - V_p a_p) - \left(\frac{m_n}{g}\right) \left(\frac{\partial g}{\partial h}\right) (h_x - h_p) + Y$$

Donde:

- m_x = masa del patrón LPN-00-0X;
- m_p = masa del kilogramo No. 21;
- r_a = densidad del aire durante la calibración del patrón LPN-00-0X ;
- V_x = volumen del patrón LPN-00-0X a 20° C;
- V_p = volumen del kilogramo No. 21;
- t = temperatura en la balanza durante la calibración del patrón LPN-00-0X;
- a_x = coeficiente de expansión cúbico del patrón LPN-00-0X;
- a_p = coeficiente de expansión cúbico del kilogramo No. 21;
- m_n = valor nominal del patrón LPN-00-0X;
- g = aceleración de la gravedad en la balanza durante la calibración;
- $\partial g / \partial h$ = gradiente de la aceleración de la gravedad;
- h_x = posición axial del centro de gravedad del patrón LPN-00-0X sobre su base;
- h_p = posición axial del centro de gravedad del kilogramo No. 21 sobre su base;
- Y = diferencia de pesadas registrada por la balanza entre el patrón LPN-00-0X y el kilogramo No.21;

ANÁLISIS DE DATOS Y EVALUACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE DE MEDICIÓN

Cada uno de los ensayos es corregido por la sensibilidad de la balanza, el empuje del aire y la diferencia en altura del centro de gravedad de los patrones involucrados. El valor de masa y su incertidumbre de medición de cada uno de los patrones se obtiene por una técnica de estimación de Varianza Mínima [8, 9], de acuerdo a las ecuaciones:

$$b_{VM} = \mathbf{b}_0 + (\mathbf{X}^T \mathbf{f}^{-1} \mathbf{X} + \mathbf{R})^{-1} \mathbf{X}^T \mathbf{f}^{-1} (\mathbf{Y} - \mathbf{X} \mathbf{b}_0)$$

y

$$\text{Cov} = (\mathbf{X}^T \mathbf{f}^{-1} \mathbf{X} + \mathbf{R}^{-1})^{-1}$$

Donde:

b_{VM} = es una matriz vector ($n \times 1$) que indica la estimación de los parámetros;

\mathbf{b}_0 = es una matriz vector ($n \times 1$) que indica los valores de masa esperados;

\mathbf{X} = es una matriz ($m \times n$), que corresponde a la combinación de los patrones de masa;

$()^T$ = significa la transpuesta de una matriz;

\mathbf{f} = es el valor esperado de los errores;

\mathbf{R} = es el valor de la referencia, kilogramo No. 21;

$()^{-1}$ = Significa la inversa de una matriz;

\mathbf{Y} = es la diferencia de pesadas corregida por la sensibilidad de la balanza;

RESULTADOS

Corrección debida a la sensibilidad de la balanza

Los valores de las diferencias de masa entre el kilogramo No. 21 y el patrón de acero inoxidable se corrigen por el valor de la sensibilidad de la balanza determinado en la calibración de la escala electrónica de la misma.

Corrección por empuje del aire

El valor de la densidad del aire es determinado de acuerdo a la fórmula del CIPM/81-91. Los parámetros ambientales requeridos para realizar las comparaciones se indica en la tabla 4. El valor de la densidad del aire en este intervalo de trabajo es aproximadamente de $96 \times 10^{-2} \text{ kg/m}^3$ con una incertidumbre de medición de $2 \times 10^{-4} \text{ kg/m}^3$.

Tabla 4

Parámetros ambientales en calibración	
Temperatura ambiente	$20 \text{ °C} \pm 0,3 \text{ °C}$
Presión barométrica	$80\,000 \text{ Pa} \pm 200 \text{ Pa}$
Temperatura de punto de rocío	$8 \text{ °C} \pm 2 \text{ °C}$
Contenido de CO_2	$400 \times 10^{-6} \pm 50 \times 10^{-6}$

Corrección debida a la gravedad local

Se realiza una corrección por la aceleración de la gravedad debido a que los centros de gravedad de los patrones involucrados en las comparaciones no se encuentran a la misma altitud cuando son colocados sobre el carrusel de la balanza. Esta corrección en comparaciones de patrones de platino iridio con patrones de acero inoxidable es del orden de $5 \mu\text{g}$ [8]. Aunque es pequeña, es indispensable tomarla en cuenta en una calibración de alta exactitud. El valor del gradiente de la aceleración de la gravedad se considera en esta corrección.

Corrección por adsorción

Debido a que las comparaciones son realizadas en el mismo ambiente, no es necesario realizar alguna corrección por humedad.

Corrección debida a la presión atmosférica

La balanza HK 1000 MC desafortunadamente no se comporta de manera ideal, por lo que el método de comparación para determinar el valor de masa de los patrones desconocidos debe ser cambiado por un algoritmo simple.

Debido a que la cámara de la balanza no está sellada herméticamente, los cambios en presión barométrica afectan su equilibrio durante el proceso de comparación. Para eliminar este efecto es necesario corregir cada una de las diferencias de masa indicadas por la balanza por un valor de presión barométrica promedio como se indica en la referencia [9]. En comparaciones de patrones de platino iridio con patrones de acero inoxidable esta corrección es del orden de $20 \mu\text{g}$.

Corrección por posición de los patrones

Es necesario realizar un análisis de varianza para evaluar la influencia de los efectos de posición de los patrones en el carrusel de la balanza y de la orientación de los mismos. Es posible que estos efectos sean disimulados por los intervalos

comparativamente “grandes” de los parámetros ambientales. Sin embargo, mientras no se tenga idea de su magnitud es conveniente considerarlos.

La incertidumbre de medición de los valores de masa encontrados se evalúa por medio de una matriz de covarianza de los estimados, esto es, el valor de las diferencias de masa corregidas y la covarianza del patrón de referencia de acuerdo a como se describe en la referencia [9].

En la tabla 5 se indican los valores de masa y su incertidumbre de medición para los patrones de acero inoxidable al ser comparados directamente con el kilogramo No. 21 y después de realizar las correcciones indicadas anteriormente.

Patrones de masa		
Descripción	Valor de masa	Incertidumbre (k=1)
LPN-00-02	1 kg + 0,559 mg	± 0,012 mg
LPN-00-05	1 kg + 0,610 mg	± 0,020 mg
LPN-00-07	1 kg + 0,436 mg	± 0,020 mg

Por otro lado, es conveniente mencionar que la reproducibilidad típica para el método de medición empleado es del orden de 12 µg al comparar patrones de masa de 1 kg.

CONCLUSIONES

Se determinan los valores de masa de los patrones de acero inoxidable directamente con el kilogramo No. 21 con muy buena exactitud, conociendo los valores de las diferencias en masa entre el patrón de referencia y los patrones de masa desconocidos. La diferencia en masa obtenida entre los patrones es una herramienta de diagnóstico valuable que depende sensiblemente de la trazabilidad hacia el prototipo internacional.

Es importante lavar y limpiar los patrones de masa de acero inoxidable adecuadamente y dejarlos ambientar después de su limpieza con el fin de garantizar su estabilidad durante el proceso de comparación.

Con el método y el procedimiento descrito en este documento conocemos la reproducibilidad del comparador de masas utilizado en las mediciones y la reproducibilidad de todo el sistema de medición..

La comprobación de los valores de masa de los patrones de acero inoxidable es el resultado de las comparaciones internacionales en las que se ha participado, con resultados muy satisfactorios lo que

significa que el añejo patrón de platino iridio nos ha permitido utilizar sus cualidades.

Concluimos en este trabajo que es necesario mejorar las técnicas de pesaje de gran exactitud empleadas y mejorar el control de los parámetros ambientales durante el proceso de comparación ya que constituyen una fuente de incertidumbre de elevada importancia.

REFERENCIAS

- [1] Richard S. Davis., The kilogram: Past, Present and Future., NCSL Workshop & Symposium, 1996, pág. 81-87
- [2] Terry J. Quinn., The kilogram: The Present State of Our Knowledge., IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement, Vol. 40, No. 2, 1991, pág. 81-85.
- [3] Girard G., The Third Periodic Verification of National Prototypes of the Kilogram (1988-1992), Metrologia, 31(4), 1994, pág. 317-336
- [4] Certificat du prototype de masse No. 21, BIPM No. 13, 1993.
- [5] P. Giacomo., Equation for the Determination of the Density of Moist Air, Metrologia 18, 1991, pág 33-40.
- [6] H. A. Elmer, Weight Cleaning Procedure, National Bureau of Standards, NBSIR 74-443, 1973, pág. 1-7
- [7] International recommendation: weights of classes E₁, E₂, F₁, F₂, M₁, M₂, M₃, OIML R111 (Paris OIML), Organisation Internationale de Métrologie Légale, Reference no. TC 9/SC 3/N 2, 2000, pág. 44
- [8] W. Bich, Variances, Covariances and Restraints in Mass Metrology, Metrologia 21, 1990, pág. 111-116
- [9] W. Bich, M. G. Cox and P. M. Harris, Uncertainty Modelling in Mass Comparisons, Metrologia 30, 1994/5, pág. 495-502
- [10] Almer H. E. and Swift H. F., Gravitational configuration effect upon precision mass measurements, Rev. Sci. Instrum., 46, 1975, pág. 1174-6
- [11] R. S. Davis, Recalibration of the U.S. National Prototype Kilogram, Journal of Research of the National Bureau of Standards, Vol. 90, No. 4, 1985, pág. 263-283.