

GUÍA TÉCNICA SOBRE TRAZABILIDAD E INCERTIDUMBRE EN LA CALIBRACIÓN DE MEDIDAS VOLUMÉTRICAS POR EL MÉTODO DE TRANSFERENCIA VOLUMÉTRICA

México, Junio 2004

Derechos reservados ©

PRESENTACIÓN

Durante la evaluación de la competencia técnica de los laboratorios de calibración y de ensayo, la demostración de la trazabilidad y la estimación de la incertidumbre de las mediciones, requiere la aplicación de criterios técnicos uniformes y consistentes.

Con el propósito de asegurar la uniformidad y consistencia de los criterios técnicos en la evaluación de la trazabilidad y la incertidumbre de las mediciones, la Entidad Mexicana de Acreditación, A. C. (EMA), solicitó al Centro Nacional de Metrología (CENAM) que encabezara un programa de elaboración de Guías Técnicas de Trazabilidad e Incertidumbre de las Mediciones.

Los Subcomités de los Laboratorios de Calibración y de Ensayo se incorporan a este programa y su participación está orientada a transmitir sus conocimientos y experiencias técnicas en la puesta en práctica de las Políticas de Trazabilidad y de Incertidumbre establecidas por EMA, mediante el consenso de sus grupos técnicos de apoyo. La incorporación de estos conocimientos y experiencias a las Guías, las constituyen en referencias técnicas para usarse en la evaluación de la competencia técnica de los laboratorios de calibración y ensayo.

En este programa, el CENAM se ocupa, entre otras actividades, de coordinar el programa de las Guías Técnicas; proponer criterios técnicos sobre la materia; validar los documentos producidos; procurar que todas las opiniones pertinentes sean apropiadamente consideradas en los documentos; apoyar la elaboración de las Guías con eventos de capacitación; asegurar la consistencia de las Guías con los documentos de referencia indicados al final de este documento.

La elaboración de las Guías está vinculada con la responsabilidad que comparten mutuamente los laboratorios acreditados de calibración y de ensayo, de ofrecer servicios con validez técnica en el marco de la evaluación de la conformidad. La calidad de estos servicios se apoya en la confiabilidad y uniformidad de las mediciones, cuyo fundamento está establecido en la trazabilidad y en la incertidumbre de las mismas. Los que ejercitan la evaluación de la competencia técnica de los laboratorios, así como los que realizan la práctica rutinaria de los servicios acreditados de calibración y ensayo, encontrarán en las Guías una referencia técnica de apoyo para el aseguramiento de las mediciones.

Las Guías Técnicas de Trazabilidad e Incertidumbre de las Mediciones no reemplazan a los documentos de referencia en que se fundamentan las políticas de trazabilidad e incertidumbre de EMA. Las Guías aportan criterios técnicos que servirán de apoyo a la aplicación de la norma NMX-17025-IMNC-2000. La consistencia de las Guías con esta norma y con los demás documentos de referencia, permitirá conseguir el propósito de asegurar la confiabilidad de la evaluación de la conformidad por parte de los laboratorios de calibración y ensayo.

Dr. Héctor O. Nava Jaimes
Director General
Centro Nacional de Metrología

María Isabel López Martínez
Directora Ejecutiva
entidad mexicana de acreditación a.c.

AUTORES¹

ESCALANTE ESTRELLA, Javier Enrique, CICY

HERRERA HERNÁNDEZ, Rosa María, BRAUNKER

MACÍAS BECERRO, Gustavo, CIDESI

MALDONADO RAZO, J. Manuel, CENAM

MARES HERNÁNDEZ, Jose Julio, CIATEC

NÁJERA MARTELL, César Guillermo, CIATEQ

PEREZ FLORES, José Carmen, FUJISAN

¹ El nombre de los autores aparece en estricto orden alfabético.

ÍNDICE

	página
PRESENTACIÓN	2
AUTORES	4
ÍNDICE	5
1. PROPÓSITO DE LA GUÍA	6
2. ALCANCE DE LA GUÍA	6
3. MENSURANDO	7
4. MÉTODO Y SISTEMA DE MEDICIÓN	7
5. CONFIRMACIÓN METROLÓGICA	10
6. TRAZABILIDAD DE LAS MEDICIONES	10
7. INCERTIDUMBRE DE MEDICIÓN	11
8. VALIDACIÓN DE MÉTODOS	16
9. BUENAS PRÁCTICAS DE MEDICIÓN	16
10. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	16
11. ANEXOS	17

1. PROPÓSITO DE LA GUÍA TÉCNICA

El propósito de esta Guía Técnica es establecer los criterios y requisitos en la aplicación de la técnica de transferencia volumétrica para lograr calibraciones con incertidumbre y trazabilidad confiables.

Estos criterios serán aplicados

- a) por los evaluadores de laboratorios de calibración o de ensayos en el proceso de la acreditación;
- b) por los laboratorios en preparación para ser acreditados; o
- c) por los interesados en iniciar un laboratorio de calibración o de ensayos.

La Guía Técnica está destinada a complementar y dar detalles sobre la forma de cumplir los requisitos de trazabilidad e incertidumbre de las mediciones establecidas en la NMX-EC-17025-IMNC-2000 [2]. En ningún caso debe interpretarse el contenido de esta Guía Técnica como sustituto de los requisitos mencionados.

En todos los casos, se mantiene la consideración de que el proceso de evaluación no debe convertirse en un servicio de asesoría y que como tal el evaluado tiene la responsabilidad de mostrar al evaluador que cumple las condiciones para brindar sistemáticamente servicios de calibración técnicamente válidos.

Es posible que haya situaciones en las cuales no sea posible o no sea razonable aplicar de manera estricta los criterios establecidos en la Guía Técnica, en cuyo caso deberá discutirse el asunto en el cuerpo colegiado competente, como el comité de evaluación o el subcomité de evaluación, con la participación de los autores de la Guía Técnica y del CENAM.

2. ALCANCE DE LA GUÍA TÉCNICA

Esta guía técnica aplica al método de transferencia volumétrica para calibrar medidas volumétricas, consistente en la determinación del volumen contenido o entregado por una medida volumétrica a una temperatura de referencia, utilizando una medida volumétrica patrón.

Esta técnica se aplica a medidas volumétricas con capacidad de 1 L a 5 000 L, fabricadas con materiales cuyo coeficiente de expansión térmica es conocido. El líquido de prueba debe ser agua.

El método es aplicable siempre y cuando la *variación de la* temperatura del agua durante el proceso de transferencia no sea mayor de 2 °C. [1]

3. MENSURANDO

Es el volumen de una medida volumétrica a una temperatura de referencia de 20 °C.

Nota: La temperatura de referencia puede ser otra a solicitud del usuario.

Tabla: Intervalos e incertidumbres de medición típicos

Instrumento sujeto a calibración	Alcance	Incertidumbre de medición esperada k = 2 mayor o igual a:
Medidas volumétricas metálicas con cuello graduado	1 L a 5 000 L	± 0,03 % del volumen
Recipientes volumétricos	1 L a 5 000 L	± 0,3 % del volumen

Nota 1: Las incertidumbres mostradas en la tabla son típicas de un laboratorio de calibración y no necesariamente aplican para todos los laboratorios. En todo caso, el laboratorio deberá demostrar durante el proceso de evaluación, su capacidad técnica para alcanzar las incertidumbres de medición que manifiesta.

4. MÉTODO Y SISTEMA DE MEDICIÓN

Se entiende que el resultado de una medición, el cual incluye la expresión de su incertidumbre, depende de diversos elementos, entre otros, de un sistema de medición, el cual incluye equipos e instrumentos para medir; las condiciones del laboratorio o del sitio donde se realiza la medición; el método de medición que se utiliza para llevarla a cabo y la competencia del personal que la realice.

4.1 Método de medición

El método de transferencia volumétrica consiste en la determinación del volumen contenido o entregado por una medida volumétrica a una temperatura de referencia, mediante el volumen de agua contenido o entregado de una medida volumétrica patrón.

Por el impacto en la incertidumbre de la medición debe considerarse la limpieza interna y externa de la medida volumétrica, la nivelación de la medida volumétrica y la lectura del menisco, además de la temperatura del líquido de prueba; por lo que se debe poner atención en los siguientes aspectos.

1. Seleccionar el patrón de acuerdo a la capacidad de la medida volumétrica a calibrar. Se prefiere que la capacidad del patrón sea igual a la del instrumento en calibración. De no ser posible, se seleccionara un patrón mediante una combinación de medidas volumétricas patrones que den la capacidad nominal deseada.
2. Las medidas volumétricas usadas como patrón y la medida volumétrica a calibrar deben estar bien limpias en el interior y exterior.
3. Dependiendo de la forma en que se aplicará el método de transferencia (patrón-calibrando ó calibrando –patrón), se realizará la instalación, ya sea por gravedad o mediante el impulso del agua. En todos los casos se preferirá que las conexiones sean lo más cortas posibles.
4. Para el correcto ajuste del menisco, tanto la medida volumétrica patrón como la medida volumétrica a calibrar, deben estar niveladas, ya sea mediante sus patas ajustables o instalándola sobre una superficie niveladora.
5. Antes de hacer las mediciones se realiza una corrida de ambientación que sirve para igualar las temperaturas de las medidas volumétricas en lo posible y para detectar fugas. Ambas medidas volumétricas se deben humedecer completamente en su interior, esto se realiza pasando agua de una medida a la otra, como se hará durante la medición. Después se vacían las medidas.
6. Siempre que se vacíe una medida volumétrica se esperará el tiempo de escurrido que esta especificado por fabricación o el que se especifique en su certificado de calibración, si se tiene. De no tener especificado este tiempo se recomienda dar 30 segundos. El tiempo de escurrido se toma a partir de que el chorro de agua de salida se termina y comienza a escurrir.
7. Al momento de llenar la medida volumétrica con una manguera u otro dispositivo que permita entregar el agua, se debe evitar la formación de burbujas de aire y que éstas queden pegadas en las paredes interiores de la medida, también se recomienda dar un tiempo que permita la salida del aire que pueda contener el agua.
8. Cuando se llena la medida volumétrica se debe tener el cuidado de llevar el menisco lo más próximo al trazo que indique el valor nominal; si la medida volumétrica no tuviera termopozo, se debe medir la temperatura del agua y después con una pipeta u otro dispositivo auxiliar se completa el llenado de la medida volumétrica hasta el trazo que indique el volumen nominal.
9. Al momento de ajustar la lectura del menisco en la medida volumétrica patrón, el borde inferior del menisco debe coincidir con el trazo que corresponde a la capacidad nominal.
10. Se recomienda calibrar medidas volumétricas cuyo volumen sea menor o igual a 10 veces el volumen de la medida volumétrica patrón.

4.3 Procedimiento de medición

1. Realizar una inspección visual del estado físico de la medida volumétrica
2. Limpiar la medida volumétrica internamente y externamente
3. Registrar los datos de la medida volumétrica
4. Selección de la medida volumétrica patrón a utilizar, de la misma capacidad o de un submúltiplo de la medida volumétrica sujeta a calibración.

5. Instalar correctamente las medidas volumétricas para realizar la transferencia por gravedad o inducida.
6. Nivelar la medida volumétrica patrón
7. Nivelar la medida volumétrica a calibrar si es posible, o en caso de tanques fijos, considerar su inclinación
8. Ambientar la medida volumétrica patrón con transferencias sucesivas a la medida volumétrica a calibrar o viceversa, comprobando la ausencia de fugas
Nota: El procedimiento se describe considerando la transferencia del agua de la medida volumétrica patrón a la medida volumétrica a calibrar.
9. Llenar la medida volumétrica patrón hasta un punto próximo al volumen nominal de la escala.
10. Registrar la temperatura del agua en la medida volumétrica patrón
11. Ajustar el menisco al volumen nominal
12. Transferir el agua a la medida volumétrica a calibrar y esperar el tiempo de escurrido determinado en su certificado
13. Repetir del punto 9 al punto 12, el número de veces que se requiera para completar el volumen de la medida volumétrica a calibrar
14. Leer el menisco y registrar la temperatura de la medida volumétrica a calibrar
15. Vaciar la medida volumétrica a calibrar
Nota: Repetir por lo menos en tres ocasiones desde el punto 9 al 15
16. Calcular el *valor del* mensurando e incertidumbre de medición con los datos obtenidos

4.4 Equipos, instrumentos e instalaciones

4.4.1. Medidas volumétricas patrones

Medidas volumétricas con calibración vigente por un laboratorio acreditado, de la misma capacidad de la medida volumétrica a calibrar o un submúltiplo

4.4.2. Termómetro

El termómetro para medir la temperatura del agua debe contar con calibración vigente por un laboratorio acreditado, y resolución de 0,1 °C o mejor.

4.4.3. Agua

El agua utilizada en las calibraciones debe ser limpia (sin sólidos en suspensión), incolora e inodora.

4.4.4. Cronómetro

Cronómetro con resolución de un segundo.

4.4.5. Recipiente auxiliar

Medidas volumétricas con calibración vigente por un laboratorio acreditado, acorde al volumen del cuello.

4.4.6. Calibrador universal tipo vernier

Con resolución de 0,1 milímetro o mejor.

4.4.7. Accesorios

Mesa de nivelación
Lámpara
Mirilla para evitar el error de paralaje
Nivel de gota

4.5 Competencia del personal

El personal encargado de realizar las calibraciones deberá contar por lo menos con un nivel académico técnico, además de tener conocimientos comprobables en:

Metrología Básica
Vocabulario Metrológico.
Sistema Internacional de unidades
Ley Federal sobre Metrología y Normalización. (Artículos 2, 3, 5, 24, 25, 26, 27, 30, 70-C y Artículo 80).
Metrología de volumen (métodos de calibración).
Estimación de incertidumbres (Principios básicos)
Debe contar con experiencia de por lo menos un año en la calibración de recipientes volumétricos.

5. CONFIRMACIÓN METROLÓGICA Y CALIFICACIÓN DE EQUIPOS

No aplica

6. TRAZABILIDAD

Los criterios relativos a la trazabilidad de las medidas deben atender los elementos siguientes:

- a. resultado de medición cuya trazabilidad se desea mostrar;
- b. referencias determinadas, que son los patrones nacionales de volumen;
- c. cadena de comparaciones, es decir, el conjunto de calibraciones o comparaciones contra el material de referencia certificado, que relaciona las referencias determinadas con el resultado de la medición;
- d. incertidumbre de las mediciones, en cada eslabón preferentemente;
- e. referencia al procedimiento de calibración, en cada eslabón preferentemente;
- f. referencia al organismo responsable de la calibración en cada eslabón.

Deben mostrarse con detalle los elementos asociados a los eslabones dentro de la cadena de comparaciones dentro del laboratorio de calibración, al eslabón que da trazabilidad a los

patrones de referencia del laboratorio y al eslabón que da trazabilidad a las medidas producidas por el laboratorio.

Se muestra una carta de trazabilidad típica en el anexo A.

7. INCERTIDUMBRE DE MEDICIÓN

Todo resultado de medición debe ser acompañado de una estimación de su incertidumbre.

Deben incluirse los siguientes elementos sobre la incertidumbre de la medición:

a) Modelo matemático de la medición.

$$V_{20} = \frac{\sum_{i=1}^n \left[\rho_{a\rho_i} \left[V_{P20} \left(1 + \alpha_P (t_{P_i} - 20) \right) + (L_{P_i} \cdot k_P) \right] \right] - (L_r \cdot k_r)}{\rho_{a_r} \left(1 + \alpha_r (t_r - 20) \right)}$$

(1)

En donde:

V_{20} = Volumen de la medida volumétrica a calibrar referida a 20 °C, en cm³

ρ_{ap} = Densidad del agua en el patrón en g/cm³, en el evento i

ρ_{ar} = Densidad del liquido en contenido en la medida volumétrica a calibrar, en g/cm³

V_{P20} = Volumen de la medida volumétrica patrón referida a 20 °C, en cm³

α_p = Coeficiente cúbico de expansión térmica del material de la medida volumétrica patrón, en °C⁻¹

α_r = Coeficiente cúbico de expansión térmica del material de la medida volumétrica a calibrar, en °C⁻¹

t_{pi} = Temperatura del agua en la medida volumétrica patrón en °C, en el evento i

t_r = Temperatura del agua en la medida volumétrica a calibrar, en °C

20 = Temperatura de referencia, en °C

L_{pi} = Lectura de la escala en el cuello de la medida volumétrica patrón en cm³, en el evento i

L_r = Lectura de la escala en el cuello de la medida volumétrica a calibrar, en cm³

k_p = Factor de corrección de la escala del cuello en la medida volumétrica patrón (adimensional)

k_r = Factor de corrección de la escala del cuello en la medida volumétrica a calibrar
(adimensional)

Hipótesis:

1. Se considera que puede ser utilizado el modelo matemático del agua destilada para la determinación de la densidad del agua utilizada.
2. Se considera que las diferencias de temperatura son insignificantes de una transferencia a otra cuando es necesario hacer varias transferencias cuando la medida patrón es un submúltiplo de la medida volumétrica bajo calibración, y
3. Se considera que siempre se leyó en el mismo valor de la escala para todas las transferencias.

b) Lista y descripción de las fuentes de incertidumbre significativas.

Las variables de influencia en el cálculo de la incertidumbre por el método volumétrico son:

u_{med} = Incertidumbre en las mediciones del volumen de la medida volumétrica bajo calibración (Tipo A).

u_{Vp20} = Incertidumbre del volumen de la medida volumétrica patrón.

u_{pwP} = Incertidumbre de la densidad del agua contenida en la medida volumétrica patrón.

u_{pwr} = Incertidumbre de la densidad del agua contenida en la medida volumétrica bajo calibración.

u_{tp} = Incertidumbre en la medición de temperatura del agua en la medida volumétrica patrón.

u_{tr} = Incertidumbre en la medición de temperatura del agua en el recipiente bajo calibración.

u_{α_P} = Incertidumbre del coeficiente de expansión térmica del material de construcción de la medida volumétrica patrón.

u_{α_r} = Incertidumbre del coeficiente de expansión térmica del material de construcción de la medida volumétrica bajo calibración.

u_{k_p} = Incertidumbre del factor de corrección de la escala en la medida volumétrica patrón.

u_{k_r} = Incertidumbre del factor de corrección de la escala del recipiente bajo calibración.

Incertidumbre combinada.

La incertidumbres del volumen a 20 °C es del tipo B y se obtiene al determinar la contribución de la incertidumbre de cada una de las variables en el mensurado, para ello utilizamos la ley de propagación de las incertidumbres.

$$u_{V_{20}} = \sqrt{\left(\frac{\partial V_{20}}{\partial V_{P20}} * u_{P20}\right)^2 + \left(\frac{\partial V_{20}}{\partial(\rho_{aP})} * u_{\rho_{aP}}\right)^2 + \left(\frac{\partial V_{20}}{\partial(\rho_{ar})} * u_{\rho_{ar}}\right)^2 + \left(\frac{\partial V_{20}}{\partial(\alpha_P)} * u_{\alpha_P}\right)^2 + \left(\frac{\partial V_{20}}{\partial(\alpha_R)} * u_{\alpha_R}\right)^2 + \left(\frac{\partial V_{20}}{\partial(T_P)} * u_{T_P}\right)^2 + \left(\frac{\partial V_{20}}{\partial(T_R)} * u_{T_R}\right)^2 + \left(\frac{\partial V_{20}}{\partial L_P} * u_{L_P}\right)^2 + \left(\frac{\partial V_{20}}{\partial L_R} * u_{L_R}\right)^2 + (u_{med})^2} \quad (2)$$

Derivando parcialmente la ecuación 1, respecto a cada una de las variables se obtienen los coeficientes de sensibilidad.

Los coeficientes de sensibilidad de cada una de las variables se muestran el anexo B.

INCERTIDUMBRE DE LAS MEDICIONES:

u_{med} , Incertidumbre en las mediciones, se obtiene por medios estadísticos, por lo tanto es tipo A.

$$u_{med} = \frac{S}{\sqrt{n}} \quad (3)$$

Donde:

S: es la desviación estándar de los valores obtenidos de las mediciones de volumen a 20 °C, (o la temperatura de referencia que se haya considerado), del recipiente bajo calibración.

n: es el número de mediciones realizadas

$u_{V_{20}}$, Incertidumbre del patrón, esta incertidumbre es de tipo B y se obtiene del certificado de calibración y se debe expresar como una incertidumbre estándar.

$$u_P = \frac{UV_P}{k} \quad (4)$$

UV_P es la incertidumbre expandida informada en el certificado de calibración y k es el factor de cobertura con el cual se expresa la incertidumbre expandida.

$u_{\rho_{wr}}$ y u_{wp} Incertidumbre de la densidad del agua en el patrón y el recipiente. Como la densidad del agua se calcula por medio de una ecuación, la incertidumbre de esta variable la estimamos con el coeficiente de sensibilidad de la ecuación respecto a la temperatura y la incertidumbre en el valor de la temperatura del agua. Otra contribución adicional es la incertidumbre del modelo matemático de la densidad del agua:

$$u_{\rho_A} = \sqrt{\left[\left(\frac{\partial \rho_A}{\partial t}\right) * u_{t_A}\right]^2 + (u_{ec.})^2} \quad (5)$$

Donde:

El coeficiente de sensibilidad es:

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t_A} = 632693 \times 10^{-2} - 2(852329 \times 10^{-3} t_A) + 3(6943248 \times 10^{-5} t_A^2) - 4(3821216 \times 10^{-7} t_A^3)$$

$u_{t_{r y p}}$ = Incertidumbre de la medición de la temperatura del agua.

$t_{r y p}$ = temperatura del agua.

u_{ec} = Incertidumbre del modelo matemático para determinar la densidad del agua en función de la temperatura.

u_t = Incertidumbre de la medición de la temperatura, aplica para la temperatura del agua del patrón y del recipiente.

$$u_{t_{r y p}} = \sqrt{\left(\frac{S}{\sqrt{n}}\right)^2 + \left(\frac{u_{re}}{\sqrt{12}}\right)^2 + (u_{tcal})^2} \quad (6)$$

Donde:

S = Desviación estándar de las mediciones de la temperatura del agua.

n = No. de mediciones de la temperatura del agua.

u_{re} = Resolución del termómetro utilizado en la medición de la temperatura del agua.

$u_{tcal.}$ = Incertidumbre del termómetro, reportada en el certificado de calibración.

$u_{\alpha_{pyr}}$ = Incertidumbre del coeficiente de expansión; aplica para el coeficiente cúbico de expansión del patrón y del recipiente.

$$u_{\alpha} = \alpha_p * 0,1. \quad u_{\alpha_p} = \alpha_r * 0,1 \quad (7)$$

Se considera una incertidumbre para el coeficiente cúbico de expansión térmica del 10 %, con $k=1$.

uL_p = Incertidumbre de la lectura en la escala del cuello del patrón; se considera una distribución rectangular con ancho igual a la división mínima graduada en la escala.

$$uL_p = \frac{Res}{\sqrt{12}} \quad (8)$$

Donde:

Res = División mínima de la escala del patrón

TABLA PROPUESTA PARA EL PRESUPUESTO DE LA INCERTIDUMBRE.

PRESUPUESTO DE INCERTIDUMBRE											
#	símbolo	Magnitud de infl.	Unidades	Valor	Fuente de la U	Distribución	$u, k=1$	C_i	$u * C_i$	° Libertad	Contribución %
1	Vp20	Volumen del patrón	cm ³		Informe	normal k=2					
2	ρ_{ap}	Densidad del agua en el patrón	g/cm ³		Ec. ITS-90 (Temp)	normal k=1					
3	α_p	Cof. cúbico de expansión del patrón	°C ⁻¹		instrumento	Rectangular					
4	Tp	Temperatura en el patrón	°C		Informe y variación	normal k=2					
5	ρ_{ar}	Densidad del agua en el recipiente	g/cm ³		Ec. ITS-90 (Temp)	normal k=1					
6	α_r	Cof. cúbico de expansión del recipiente	°C ⁻¹		instrumento	Rectangular					
7	Tr	Temp en el Recipiente	°C		Informe y variación	normal k=2					
8	Lr	Lectura del cuello del recipiente	cm ³		instrumento	Rectangular					
9	kr	k de corrección del cuello del recipiente	Adimensional		informe	Estimación					
10	Lp	Lectura del cuello del patrón	cm ³		instrumento	Rectangular					
11	Kp	k de corrección del cuello del patrón	Adimensional		informe	Estimación					
12		Repetibilidad	cm ³		Prueba	normal k=1		1			

	Grados efectivos =	
	Factor de cobertura =	
	Incertidumbre combinada =	
	Incertidumbre Expandida =	

Notas:

La tabla que se presenta tiene el propósito mostrar cómo organizar la información para realizar el presupuesto de incertidumbre de la calibración de una medida volumétrica por el método de transferencia volumétrica.

El laboratorio tiene la obligación de realizar sus propias pruebas y consideraciones sobre la estimación de la incertidumbre de sus mediciones.

c) Nota relativa a la correlación entre fuentes.

En esta guía no se considera alguna correlación entre las fuentes de incertidumbre; esta es una consideración del presupuesto de incertidumbre que en esta guía se presenta. En el anexo C se presenta una nota relativa a la correlación entre las fuentes de incertidumbre.

Grados de libertad

Se debe determinar el número de grados de libertad asociados a cada una de las fuentes y calcular el número efectivo de grados de libertad por medio de la ecuación de Welch-Satterthwaite .

Incertidumbre expandida

La incertidumbre expandida se calcula con la siguiente ecuación:

$$U = u_c \times t_{95,45}(v_{ef})$$

en donde $t_{95,45}(v_{ef})$ es el factor derivado de la distribución t de Student con un nivel de confianza de 95,45 % y v_{ef} grados efectivos de libertad, obtenidos para V_{20} .

8. VALIDACIÓN DE MÉTODOS

No aplica

9. BUENAS PRÁCTICAS DE MEDICIÓN

Ver punto 4.1.

10. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. OIML R 120 1996
STANDARD CAPACITY MEASURES FOR TESTING MEASURING SYSTEMS FOR LIQUIDS OTHERS THAN WATER.
2. API CAPITULO 4 SECCION 4, MAYO 1998.
MANUAL OF PETROLEUM MEASUREMENT SATNDARDS.
CHAPTER 4 PROVING SYSTEMS, SECTION 4 TANK PROVERS
3. API CAPITULO 11.2.3 AGOSTO 1984
WATER CALIBRATION OF VOLUMETRIC PROVER
4. NOM 041 SCFI 1996
INSTRUMENTOS DE MEDICIÓN-MEDIDAS VOLUMÉTRICAS METÁLICAS CILÍNDRICAS PARA LÍQUIDOS DE 25 ML HASTA 10 L
5. ITS 90 DENSITY OF WATER FORMULATION FOR VOLUMETRIC STANDARD CALIBRATION
6. ISO 8222

PETROLEUM MEASUREMENT SYSTEMS -- CALIBRATION --
TEMPERATURE CORRECTIONS FOR USE WHEN CALIBRATING
VOLUMETRIC PROVING TANKS

11. ANEXOS

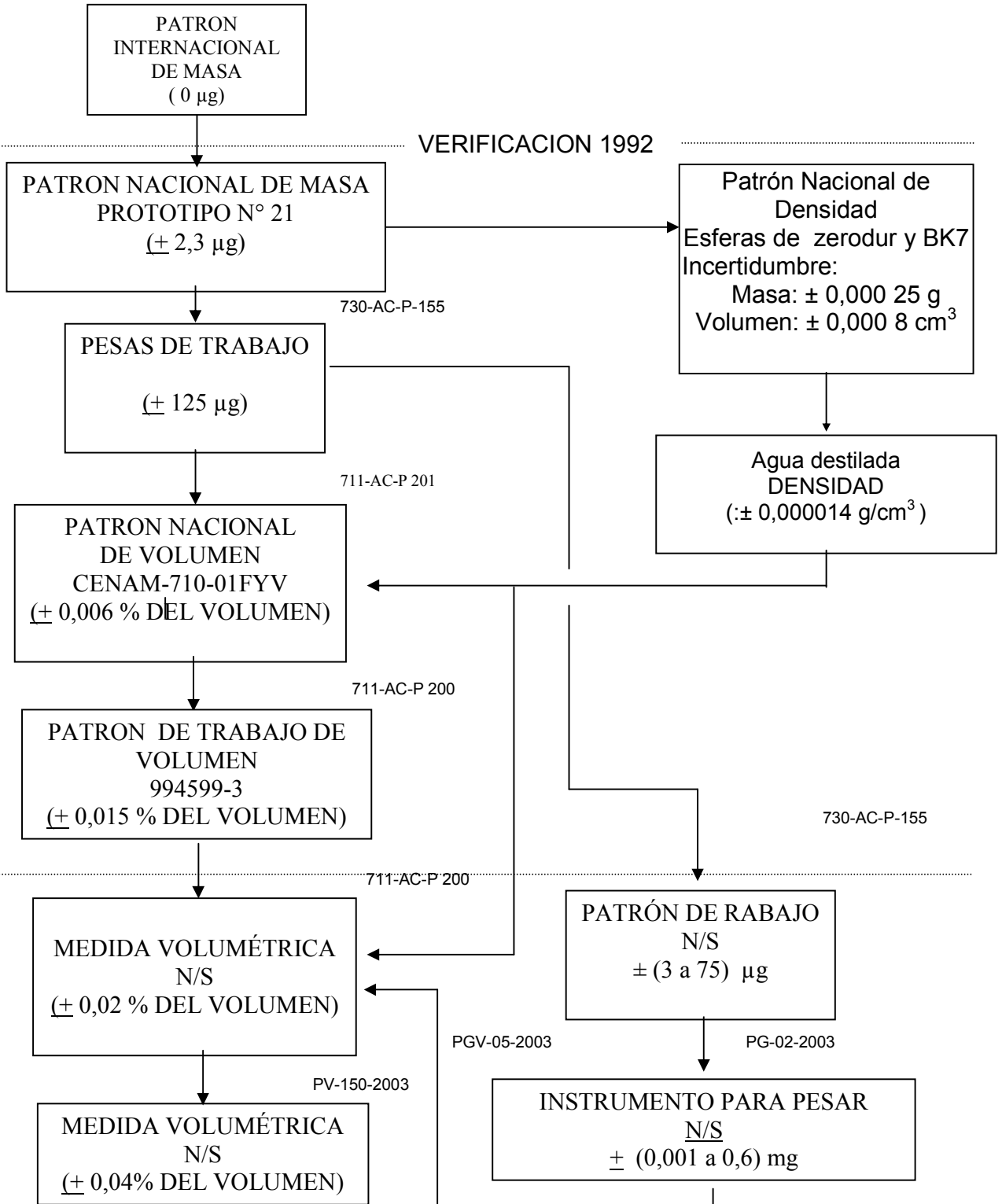
ANEXO A. Carta de trazabilidad.

B
I
P
M

C
E
N
A
M

L
A
B
O
R
A
T
O
R
I
O

S
E
C
U
N
D
A
R
I
O



Anexo B. Coeficientes de sensibilidad.

$$\frac{\partial V_{20}}{\partial \rho_{p20}} = \frac{n \cdot \rho_{ap} \cdot [1 + \alpha_p \cdot (T_p - 20)]}{\rho_{ar} \cdot [1 + \alpha_r \cdot (T_r - 20)]}$$

$$\frac{\partial V_{20}}{\partial \rho_{ap}} = \frac{n \cdot [V_{p20} \cdot [1 + \alpha_p \cdot (T_p - 20)] + L_p \cdot K_p]}{\rho_{ar} \cdot [1 + \alpha_r \cdot (T_r - 20)]}$$

$$\frac{\partial V_{20}}{\partial \rho_{ar}} = \frac{-n \cdot \rho_{ap} \cdot [V_{p20} \cdot (1 + \alpha_p \cdot (T_p - 20)) + L_p \cdot K_p]}{(\rho_{ar})^2 \cdot [1 + \alpha_r \cdot (T_r - 20)]}$$

$$\frac{\partial V_{20}}{\partial T_p} = \frac{n \cdot \rho_{ap} \cdot V_{p20} \cdot \alpha_p}{\rho_{ar} \cdot [1 + \alpha_r \cdot (T_r - 20)]}$$

$$\frac{\partial V_{20}}{\partial T_r} = \frac{-n \cdot \rho_{ap} \cdot [V_{p20} \cdot [1 + \alpha_p \cdot (T_p - 20)] + L_p \cdot K_p]}{\rho_{ar} \cdot [1 + \alpha_r \cdot (T_r - 20)]^2} + \frac{(L_r \cdot K_r)}{[1 + \alpha_r \cdot (T_r - 20)]^2}$$

$$\frac{\partial V_{20}}{\partial \alpha_p} = \frac{n \cdot \rho_{ap} \cdot V_{p20} \cdot (T_p - 20)}{\rho_{ar} \cdot [1 + \alpha_r \cdot (T_r - 20)]}$$

$$\frac{\partial V_{20}}{\partial \alpha_r} = \frac{-n \cdot \rho_{ap} \cdot [V_{p20} \cdot [1 + \alpha_p \cdot (T_p - 20)] + L_p \cdot K_p] \cdot (T_r - 20)}{\rho_{ar} \cdot [1 + \alpha_r \cdot (T_r - 20)]^2} + \frac{(L_r \cdot K_r) \cdot (T_r - 20)}{[1 + \alpha_r \cdot (T_r - 20)]^2}$$

$$\frac{\partial V_{20}}{\partial L_p} = \frac{n \cdot \rho_{ap} \cdot K_p}{\rho_{ar} \cdot [1 + \alpha_r \cdot (T_r - 20)]}$$

$$\frac{\partial V_{20}}{\partial L_r} = \frac{-K_r}{[1 + \alpha_r \cdot (T_r - 20)]}$$

Anexo C. Correlación.

Desde el punto de vista estadístico, dos variables son independientes cuando la probabilidad asociada a una de ellas no depende de la otra, esto es, si q y w son dos variables aleatorias independientes, la probabilidad conjunta se expresa como el producto de las probabilidades de las variables respectivas.

$$p(q, w) = p(q) \times p(w)$$

Frecuentemente se encuentran magnitudes de entrada que no son independientes. La independencia lineal de dos variables puede estimarse estadísticamente con el coeficiente de correlación

$$r(q, w) = \frac{u(q, w)}{u(q) \times u(w)}$$

En el denominador aparecen las incertidumbres estándar de las variables aludidas y en el numerador la covarianza de las mismas.

La covarianza puede ser estimada

- a) por medio de las relaciones funcionales entre ambas variables y la tercera que influye sobre ellas.

$$u(x_1, x_2) = \sum_{l=1}^L \frac{\partial F}{\partial q_l} \frac{\partial G}{\partial q_l} u^2(q_l)$$

- b) a partir de un conjunto de n valores de q y w según:

$$u(q, w) = \frac{1}{n(n-1)} \times \sum_{k=1}^n (q_k - \bar{q}) \times (w_k - \bar{w})$$

Un valor de $r=0$ indica independencia de q y w . Los valores de $r=+1$ o $r=-1$ indican una correlación total.

Propagación de la incertidumbre para magnitudes de entrada correlacionadas

Si algunas de las magnitudes de entrada están correlacionadas, hay que considerar las covarianzas entre las magnitudes correlacionadas con la ecuación

$$u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^N \left[\frac{\partial f}{\partial X_i} \times u(x_i) \right]^2 + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \frac{\partial f}{\partial X_i} \times \frac{\partial f}{\partial X_j} \times u(x_i) \times u(x_j) \times r(X_i, X_j)}$$

donde $r(X_i, X_j)$ es el coeficiente de correlación entre las magnitudes de entrada X_i y X_j .

Anexo D. Grados de libertad.

La determinación del número de grados de libertad de cada una de las fuentes implica el criterio del metrólogo soportado por su experiencia a continuación se presenta una formulación para estimar los grados de libertad en función de la incertidumbre que se asocia al valor de incertidumbre de la variable.

$$\nu_i \approx \frac{1}{2} \cdot \left[\frac{u(x_i)}{\Delta u(x_i)} \right]^2$$

La cantidad $\Delta u(x_i)$ es una estimación de la incertidumbre de la incertidumbre $u(x_i)$ del la fuente i cuantificada por el Metrólogo. Es recomendable aproximar el resultado al entero cercano más bajo.

El número efectivo de grados de libertad se calcula según la ecuación de Welch-Satterhwaite:

$$\nu_{ef} = \frac{u_c^4(V_{20})}{\sum_{i=1}^N \frac{u_i^4(V_{20})}{\nu_i}} = \frac{u_{V_{20}}^4}{\frac{u_{V_{P20}}^4}{\nu_{V_{P20}}} + \frac{u_{\rho_{WP}}^4}{\nu_{\rho_{WP}}} + \frac{u_{\rho_{Wr}}^4}{\nu_{\rho_{Wr}}} + \frac{u_{T_P}^4}{\nu_{T_P}} + \frac{u_{T_r}^4}{\nu_{T_r}} + \frac{u_{\alpha_P}^4}{\nu_{\alpha_P}} + \frac{u_{\alpha_r}^4}{\nu_{\alpha_r}} + \frac{u_{L_P}^4}{\nu_{L_P}} + \frac{u_{L_r}^4}{\nu_{L_r}}}$$

Donde:

$u_c(V_{20})$ es la incertidumbre estándar combinada del mensurando V_{20} , calculada en la ecuación 4 de la sección 7 de esta Guía.

$u_i(V_{20})$ es la contribución a la incertidumbre de cada una de las fuentes i de V_{20} .

ν_i son los grados de libertad asociados a cada una de las fuentes i de V_{20} mostradas en la tabla 1.