

DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD DEL AGUA TIPO I ASTM UTILIZADA EN CENAM CON PATRONES SÓLIDOS DE DENSIDAD

Luz Ma. Centeno, Laura del Carmen Burgos, Luis Omar Becerra

Centro Nacional de Metrología

Dirección de Metrología Mecánica

Tel. (442) 211-0500, Fax: (442) 211-0538, e-mail: lceneno@cenam.mx lbecerra@cenam.mx

Resumen: En el presente trabajo se presenta un esquema de experimentos en el cual se busca detectar posibles fuentes de variabilidad en la medición de la densidad del agua producida en CENAM con el patrón nacional de densidad. Los factores del diseño de experimentos probados fueron: días después de la producción del agua, posición en el sistema de pesada hidrostática y tipo de esfera, los tres en varios niveles.

La variable que se midió fue la diferencia entre la densidad del agua determinada experimentalmente con el patrón nacional de densidad menos la densidad del agua determinada mediante la fórmula de M. Tanaka et al [1], con el objetivo adicional de estimar la incertidumbre apropiada a utilizar en los servicios de calibración cuando la densidad del agua es evaluada mediante dicha fórmula.

1. INTRODUCCIÓN

El agua es comúnmente utilizada como referencia en muchos campos de la ciencia debido a sus propiedades físicas; y principalmente su densidad.

Debido a su importancia, en el transcurso de los años la densidad del agua ha sido objeto de muchos estudios, entre los que destacan los realizados por Thiesen y Chappuis [6] a principios del siglo pasado, la fórmula propuesta por Wagenbreth y Blanke [7], la fórmula de Kell [8] en 1977 y más recientemente los estudios realizados por Patterson y Morris [9] quienes propusieron una fórmula para la densidad del agua sin gases en el intervalo de temperatura de 1°C a 40°C en base a la escala internacional de temperatura de la ITS-90. Otro trabajo importante es el realizado por Watanabe [10] relacionado con la dilatación térmica del agua pura, y el de Takenaka y Masui [11] por mencionar algunos.

En 2001, M. Tanaka, G. Girard, R. Davis, A. Peuto y N. Bignell pertenecientes al Grupo de Trabajo de Densidad del Comité Consultivo de Masa (CCM) publicaron en la revista Metrología el artículo *“Recommended table for the density of water between 0°C and 40°C based on recent experimental reports”* [1], dicho trabajo fue aprobado por el CIPM (Comité Internacional de Pesas y Medidas), y en el cual se presenta la fórmula para la determinación de densidad del agua que es aplicada actualmente en la División de Masa y Densidad del CENAM. La fórmula presentada en este trabajo en adelante se identificara como la fórmula del CCM.

Hasta el momento la densidad del agua pura es referencia para muchas de las calibraciones de volumen y densidad que se realizan en el país, y la incertidumbre estándar relativa que se utiliza para la fórmula es del orden de 1×10^{-5} ; debido a que la densidad del agua es muy inestable y se contamina muy fácilmente, por lo que este valor resulta conservador.

En CENAM se tienen equipos Milli-Pore que suministran agua tipo I ASTM [12] a una resistividad de 18,2 M Ω ·cm al salir del equipo, pero ¿Cómo asegurar que esta agua conserva las propiedades del agua tipo I ASTM, para utilizarla como referencia?

Con la finalidad de verificar los valores de la densidad del agua producida en CENAM y la incertidumbre aplicada en las mediciones/calibraciones, se realizaron mediciones de densidad de muestras de agua con el patrón nacional de densidad; el cual consta de dos esferas fabricadas de zirconio identificadas como Z-01 y Z-02 y un patrón sólido adicional identificado como BK-7 fabricado en vidrio. Las mediciones fueron realizadas mediante pesada hidrostática y los resultados se compararon contra la densidad del agua obtenida con la fórmula del CCM (como valor de referencia).

El objetivo adicional a la verificación del valor de la densidad del agua y la incertidumbre aplicada en las mediciones/calibraciones es evaluar posibles factores de influencia en las mediciones con el sistema de pesada hidrostática del patrón nacional de densidad, tales como: la posición de las esferas

en el sistema de pesada hidrostático, los días después de la producción del agua, y el tipo de esfera.

2. DESARROLLO

Las mediciones se realizaron en el sistema de pesada del laboratorio del patrón nacional de densidad (Fig. 1).

El agua tipo I ASTM se obtuvo de los equipos Milli-Pore mod. Milli-R0 30 Plus y Milli-Q UF Plus pertenecientes al Área de Metrología de Materiales del CENAM.

La temperatura que se estableció para este ejercicio es 20°C, debido a que ésta es la temperatura de referencia para la mayoría de los servicios de calibración/medición de densidad y/o volumen en CENAM.

El primer recipiente almacenador de agua era de polipropileno y el contenedor del sistema de pesada hidrostática de vidrio de borosilicato. Antes de vaciar el agua del contenedor de polipropileno al sistema de pesada hidrostática, éste debía estar perfectamente limpio.

El agua no fue tratada para desgasificar, por lo que se aplicó la corrección por gases disueltos en la fórmula del CCM para la determinación de densidad [1].



Fig. 1 Sistema de Pesada Hidrostática del Patrón Nacional de Densidad.

2.1 Determinación de la Densidad del Agua mediante la Fórmula del CCM [1]

La determinación de la densidad del agua con la fórmula del CCM es la siguiente,

$$\rho_{CCM} = \left\{ a_5 \left[1 - \frac{(t + a_1)^2 (t + a_2)}{a_3 (t + a_4)} \right] + C_{ad} \right\} \cdot F_c \quad (1)$$

donde:

t Temperatura del agua en °C

$a_1 = -3,983\,035\,^{\circ}\text{C}$

$a_2 = 301,797\,^{\circ}\text{C}$

$a_3 = 522\,528,9\,^{\circ}\text{C}^2$

$a_4 = 69,348\,81\,^{\circ}\text{C}$

$a_5 = 999,972\,\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$

El Factor de corrección por compresibilidad (F_c), se obtiene de,

$$F_c = \left[1 + (K_0 + K_1 t + K_2 t^2)(p - p_0) \right] \quad (2)$$

donde,

p = presión atmosférica en Pa

$p_0 = 101\,325\,\text{Pa}$

$K_0 = 50,74 \times 10^{-11}\,\text{Pa}^{-1}$

$K_1 = -0,326 \times 10^{-11}\,\text{Pa}^{-1}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1}$

$K_2 = 0,004\,16 \times 10^{-11}\,\text{Pa}^{-1}\cdot^{\circ}\text{C}^{-2}$

La Corrección por aire disuelto en el agua (C_{ad}) se calcula con la siguiente expresión,

$$C_{ad} = s_0 + s_1 t \quad (3)$$

donde,

$s_0 = -4,612 \times 10^{-3}\,\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$

$s_1 = 0,106 \times 10^{-3}\,\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1}$

2.2 Determinación de la Densidad del Agua Experimentalmente

La determinación de la densidad del agua utilizando las esferas por medio de pesada hidrostática se obtiene con la siguiente fórmula:

$$\rho_{EXP} = \frac{m_x - m_p + d_a V_p (1 + \alpha_p (t - t_0)) - D_m - C_g}{V_x (1 + d_x (t_1 - t_{01})) (1 - b(P - P_0))} \quad (4)$$

donde:

m_x = masa de la esfera
 m_p = masa del patrón
 d_a = densidad del aire
 V_p = volumen del patrón
 α_p = coeficiente de expansión del acero inoxidable (patrón)
 t = temperatura de referencia 20 °C
 t_0 = temperatura ambiente
 D_m = diferencia en masa
 C_g = corrección por gravedad
 V_x = volumen de la esfera
 d_x = coeficiente de expansión del zerodur
 t_i = temperatura de referencia del líquido 20°C
 t_{oi} = temperatura del líquido
 b = coeficiente de compresibilidad de la esfera
 P = presión de referencia, 101 325 Pa
 P_o = presión sobre la esfera

3. DISEÑO DE EXPERIMENTOS

Debido a que la intención es estudiar el efecto de varios factores sobre la medición de la densidad del agua y la optimización del proceso de medición con el sistema de pesada hidrostática del patrón nacional de densidad, se utilizó un diseño factorial, en el que la variable de respuesta es la diferencia entre la medición de la densidad obtenida por medio de los patrones sólidos de densidad (esferas) y la densidad obtenida por medio de la fórmula propuesta por el CCM.

Los factores que se proponen para el diseño de experimentos son:

1. Tiempo de producción del agua
2. Posición de la esfera
3. Tipo de esfera

El primer factor se estableció debido a que al almacenar agua ultrapura, ésta tiene una degradación rápida y absorbe los contaminantes ambientales. Esta situación cambia el valor de la densidad del agua y se puede ver reflejada en el cambio de la conductividad eléctrica del agua, $1 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ al momento de la producción.

Por otro lado, la posición y tipo de esfera fueron establecidos como factores para identificar algún efecto sistemático que pudiera presentarse en las mediciones con el sistema del patrón nacional de densidad debido a la posición o al tipo de esfera.

Los tres factores son inevitables tomarlos en cuenta al hacer las mediciones y resulta interesante estudiarlos para determinar el tiempo máximo de almacenaje y por otro lado el diseño de experimentos ayuda a encontrar la posición en la cual las esferas aportan una menor variabilidad a las mediciones.

Una vez seleccionados los factores que influyen en la variable de respuesta, se procedió a determinar los niveles de estos factores, esto es, los diferentes valores que se asignan a cada factor estudiado en el diseño experimental. Una combinación de todos los factores se llama tratamiento o punto de diseño.

Para el **Factor 1**, días de producción del agua; se tomaron 4 niveles, nombrándose *día 1*, *día 2*, *día 3* y *día 4* respectivamente a cada día de la semana excluyendo el Lunes, día en que se hace el cambio de agua en el sistema para realizar una nueva medición con agua limpia y recién producida, lo cual indica que realmente el *día 1* del agua tiene en realidad dos días de haber sido producida, el *día 2* tiene 3 y así sucesivamente.

Para el **Factor 2**, posiciones; se utilizarán las 3 posiciones posibles del sistema del Patrón Nacional, *la superior* (X_1), *la media* (X_2) y *la inferior* (X_3).

Para el **Factor 3**, esferas, se utilizarán 3 esferas como se mencionó anteriormente, Z-01, Z-02 y BK-7, por lo que consta de tres niveles también.

Por comodidad, renombraremos los factores y sus niveles como se muestra en la tabla 1:

FACTOR	NOMBRE	NIVELES
Día producción del agua	A	día1, día2, día3, día4
Tipo de esfera	B	Z-01, Z-02, BK-7
Posición	C	Superior X1 Media X2 Inferior X3

Tabla 1. Definición de Factores y Niveles para el experimento.

Después de realizar las N repeticiones de acuerdo al esquema del diseño de experimentos se obtienen las diferencias entre los resultados obtenidos mediante la fórmula del CCM y el valor medido con los patrones sólidos, ver en la tabla 2.

Para cada diferencia se tomaron 4 series de 6 comparaciones cada una, esta cantidad para cada factor; teniendo en total 144 diferencias. Finalmente, las cuatro repeticiones se suman para dar un valor único para cada nivel de los factores, y proceder así al Análisis de Varianza (ANOVA, por sus siglas en inglés).

La tabla ANOVA (tabla 3) se obtiene de un diseño factorial de $3 \times 3 \times 4$ en donde,

FV = fuentes de variación (factores)

SC = sumas de cuadrados ($\text{kg}^2 \cdot \text{m}^{-6}$)

GL = grados de libertad

CM = cuadrados medios ($\text{kg}^2 \cdot \text{m}^{-6}$)

F_0 = estadístico F,

p -valor = significancia estadística del término correspondiente.

El p -valor es la probabilidad de haber observado el efecto que ocurrió, suponiendo que dicho efecto poblacional fuera nulo. Para este experimento se determinó un valor de $\alpha = 0,05$. El valor de α es la probabilidad de concluir que un efecto es significativo cuando en realidad es nulo.

		día 1	día 2	día 3	día 4
Z 01	X1	0.015230681	0.020474059	0.009544070	0.003323075
	X2	0.014079876	0.012618472	0.016290804	0.006261981
	X3	0.004844673	0.004894416	0.004325424	0.00219626
BK 7	X1	0.012924254	0.016527779	0.013397785	0.008062262
	X2	0.002762696	0.00503054	0.002511164	0.000041
	X3	0.017175695	0.010033535	0.01439999	0.008894808
Z 02	X1	0.016239929	0.01452737	0.020920447	0.016043573
	X2	0.007376716	0.015056096	0.013322446	0.012010674
	X3	0.016087294	0.010605215	0.005375917	0.00508802

Tabla 2. Diferencias obtenidas durante el experimento entre la densidad del agua determinada experimentalmente con los patrones sólidos de densidad y los valores de referencia calculados con la fórmula de CCM (Diferencias en $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$).

FV	SC	GL	CM	Fo	p - value
A: días de producción	4.0972E-05	3	1.3657E-05	3.08951	0.030
B: posición de la esfera	5.2780E-05	2	2.6390E-05	5.96987	0.003
C: tipo de esfera	2.1981E-05	2	1.0990E-05	2.48619	0.088
AB	1.7439E-05	6	2.9065E-06	0.65750	0.684
AC	9.1086E-06	6	1.5181E-06	0.34342	0.912
BC	8.9666E-05	4	2.2416E-05	5.07095	0.001
ABC	4.5977E-05	12	3.8314E-06	0.86672	0.583
Error	4.7742E-04	108	4.4206E-06		
Total	7.5534E-04	143			

Tabla 3. Tabla ANOVA del Diseño de experimentos.

3.1. Análisis de Resultados

Del ANOVA mostrado en la tabla 3, utilizado para probar los siete efectos: A, B, C, AB, AC, BC, ABC, se concluye que no influyen los efectos C (tipo de esfera), AB (días de producción y posición de esfera), AC (días de producción y tipo de esfera) y ABC (los tres efectos en conjunto) dado que sus p-valoros son mayores que el α seleccionado, $\alpha=0,05$.

Por otra parte se encuentran activos los efectos A (días de producción), B (posición de esfera) y BC (posición y tipo de esfera). Éstos son los efectos que se deben considerar como los que aportan la mayor variabilidad al experimento.

Con relación al efecto A (días de producción del agua), se puede ver en la Fig. 2 el comportamiento general de la diferencia de la densidad del agua medida menos la densidad calculada en el transcurso de los cuatro días propuestos. Cada uno de los valores es un promedio de todas las diferencias realizadas por día.

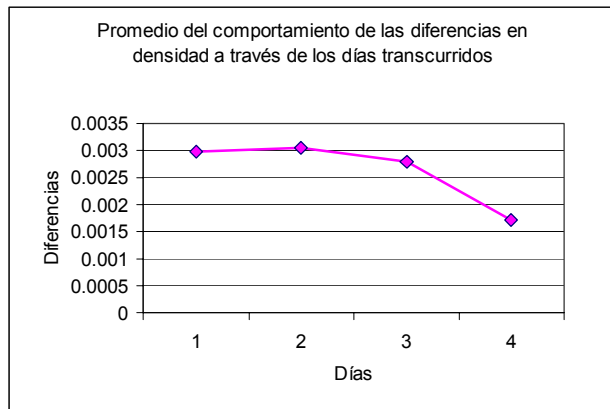


Fig. 2 Comportamiento de la Densidad del Agua por día.

En la figura 2 se puede apreciar una ligera disminución de la diferencia, sin embargo esta disminución es menor que la variabilidad de las diferencias (ver figura 4).

El efecto BC se muestra la figura 3, en donde, en el eje horizontal se encuentra representada con el 1 a la esfera Z-01, el 2 representa a la esfera BK-7, y el 3 representa a la esfera Z-02.

Como puede observarse, la mejor combinación es la siguiente:

Posición 1 Z-01

Posición 2 BK-7
Posición 3 Z-02

En esta combinación es en donde se observa en conjunto el menor valor de la diferencia en densidad para cada una de las esferas.

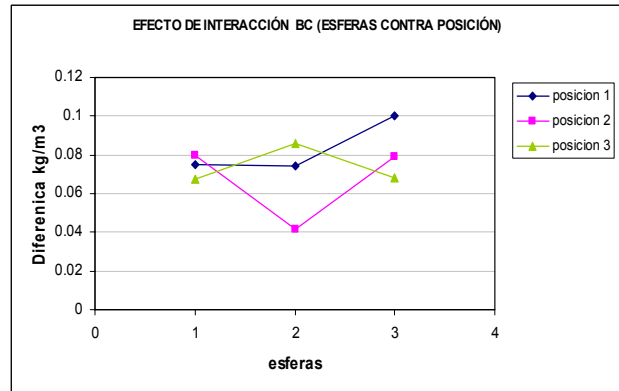


Fig. 3 Diferencias obtenidas con las combinaciones de posiciones de esferas.

Las diferencias de densidad obtenidas durante el experimento se presentan en la fig. 4. El promedio de las diferencias es $2,6 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ y la desviación estándar de la muestra es de $2,3 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, para $n = 144$.

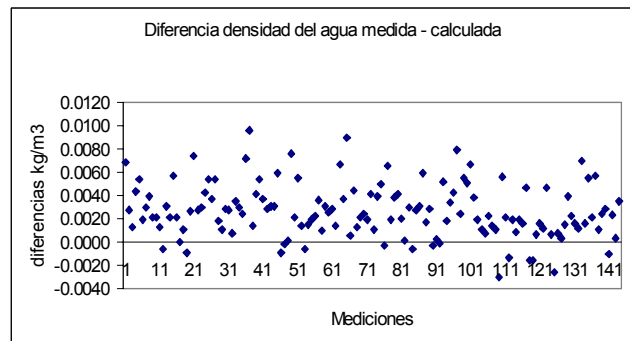


Fig. 4. Diferencias obtenidas entre la densidad del agua medida experimentalmente y la densidad agua calculada mediante la fórmula del CCM.

De la figura 5, se podría asumir que las diferencias obtenidas provienen (aparentemente) de una distribución de probabilidad normal, en donde la media no se encuentra alrededor de la diferencia nula, probablemente debido a la inestabilidad del agua.

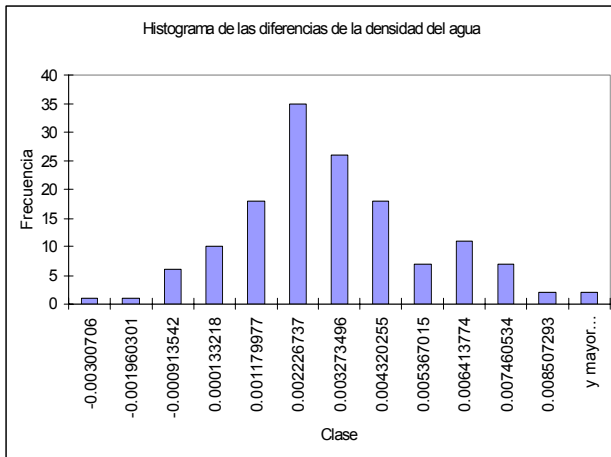


Fig. 5. Histograma de las diferencias obtenidas entre la densidad del agua medida experimentalmente y la densidad agua calculada mediante la fórmula del CCM.

La incertidumbre estándar combinada de cada medición es $1,1 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, y la incertidumbre estándar de cada determinación de la densidad del agua mediante la fórmula del CCM es $1,7 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, ambas estimaciones en función de las fuentes de incertidumbre evaluadas particularmente para las condiciones específicas de las mediciones del presente diseño de experimentos.

Evaluando el error normalizado [5] de la diferencia entre la densidad del agua medida experimentalmente con el patrón nacional de densidad y la densidad del agua evaluada con la fórmula del CCM se obtiene lo siguiente,

$$E_{n(\approx 95\%)} = \frac{\rho_{EXP} - \rho_{CCM}}{2 \cdot \sqrt{u_{\rho_{EXP}}^2 + u_{\rho_{CCM}}^2 + \frac{s^2}{n}}} \quad (5)$$

$$E_{n(\approx 95\%)} = 0,65$$

donde,

- $E_{n(\approx 95\%)}$ error normalizado, con un nivel de confianza aproximado del 95%
- ρ_{EXP} densidad determinada experimentalmente
- ρ_{CCM} densidad determinada con la fórmula del CCM
- $u_{\rho_{EXP}}$ incertidumbre estándar de la densidad obtenida experimentalmente

- $u_{\rho_{CCM}}$ incertidumbre estándar de la densidad obtenida con la fórmula del CCM
- s desviación estándar de la muestra
- n número de mediciones realizadas en el diseño de experimentos

Los valores de las dos determinaciones de la densidad del agua se consideran sin correlación para el cálculo del error normalizado de la diferencia, sin embargo la correlación debido a la temperatura tiende a incrementar la incertidumbre de esta diferencia y por consiguiente a disminuir el valor del error normalizado.

El error normalizado estimado es menor que la unidad, lo cual indica que la diferencia encontrada es cubierta por la incertidumbre expandida de dicha diferencia [5].

4. INCERTIDUMBRE RECOMENDADA PARA LA DENSIDAD DEL AGUA UTILIZADA EN CENAM PARA SERVICIOS DE CALIBRACIÓN/MEDICIÓN

Es necesario complementar este estudio con el registro de la conductividad eléctrica del agua bajo estudio así como de la caracterización de la composición isotópica de la misma para relacionar la diferencia encontrada con estas características del agua. Sin esta información no se sugiere corregir esta diferencia al determinar la densidad del agua mediante la fórmula del CCM.

Sin embargo, no podemos ignorar la diferencia encontrada en la determinación de la densidad del agua mediante los patrones sólidos de densidad por lo que se propone introducir dicha diferencia como un error debido a la estabilidad de agua en la fórmula del CCM, como se muestra a continuación,

$$\mu_{\rho'_{CCM}} = \sqrt{u_{\rho_{CCM}}^2 + u_{\epsilon}^2} \quad (6)$$

donde,

- ρ'_{CCM} es la incertidumbre de la densidad del agua estimada mediante la fórmula del CCM que incluye una incertidumbre debido a la estabilidad
- $u_{\rho_{CCM}}$ Incertidumbre estándar de la densidad obtenida con la fórmula del CCM

u_ε es la incertidumbre adicional debida a la falta de estabilidad de la densidad del agua

$$u_\varepsilon = \sqrt{u_{\rho_{EXP}}^2 + \varepsilon_{EST}^2 + \frac{s^2}{n}} \quad (7)$$

$$u_\varepsilon = \sqrt{(1,1 \times 10^{-3})^2 + (2,6 \times 10^{-3})^2 + \frac{(2,3 \times 10^{-3})^2}{144}}$$

$$u_\varepsilon = 2,9 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \text{ (k=1)}$$

donde,

ε_{EST} es el error debido a la estabilidad de la densidad del agua. Diferencia encontrada experimentalmente

Para el caso estudiado en particular, combinando esta contribución de incertidumbre a la incertidumbre estimada de la densidad del agua determinada mediante la fórmula del CCM, se obtiene la siguiente incertidumbre estándar de la densidad del agua,

$$u_{\rho'CCM} = 3,4 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \text{ (k=1)}$$

Si se grafica esta incertidumbre expandida (k=2) en la figura 4, se puede ver que el 94,44% de las mediciones realizadas caen dentro del intervalo de incertidumbre representado por las líneas continuas, (figura 6)

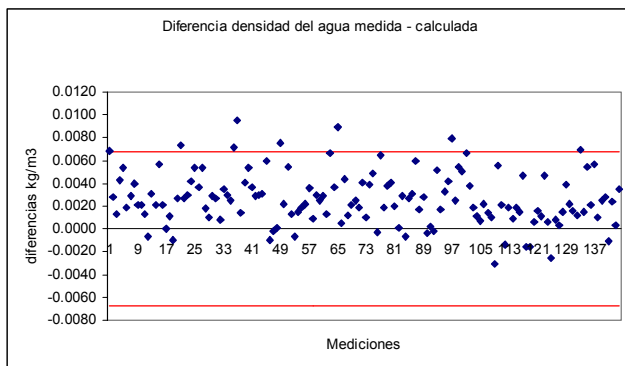


Fig. 6. Diferencias obtenidas entre la densidad del agua medida experimentalmente y la densidad agua calculada mediante la fórmula del CCM. Las líneas continuas representan el intervalo de incertidumbre.

5.- CONCLUSIONES

La herramienta de diseño de experimentos fue de mucha utilidad para determinar los factores que mayor variabilidad aportan a las mediciones del agua con el patrón nacional de densidad:

- 1.- Días después de la producción del agua
- 2.- Posición de las esferas
- 3.- La posición y el tipo de esfera

Además se observó que la densidad del agua casi de inmediato puede presentar una diferencia debido, presumiblemente, a la estabilidad de la misma. Por lo que, para fines de cálculo en los servicios de calibración de la división de Masa y Densidad, se estimó una componente de incertidumbre adicional a las contribuciones presentadas por Tanaka et al. [1] debido a esta condición (fórmula 7).

Esta incertidumbre relativa es del orden de $2,9 \times 10^{-6}$ (k=1) la cual es inferior al valor estimado intuitivamente de 1×10^{-5} (k=1) que usualmente se le asocia a la fórmula.

REFERENCIAS

- [1] M. Tanaka, G. Girard, R. Davis, A. Peuto and N. Bignell, Recommended table for the density of water between 0 °C and 40 °C based on recent experimental reports, Metrología, Vol. 38, 2001, 301-309.
- [2] Rodríguez Burgos Laura del Carmen, "Comparación entre la determinación de la densidad del agua con patrones sólidos de densidad (Z01, Z02 y BK7) y la fórmula recomendada por el grupo de trabajo de densidad del CCM", Informe final del proyecto de Residencias Profesionales realizadas en la División de Masa y Densidad, Asesores: Becerra Santiago Luis Omar, Centeno González Luz María.
- [3] Jones, E. Frank, Schoonover Randall M., Handbook of Mass Measurement, 2002.
- [4] De la Vara Salazar Román, Diseño de Experimentos en Metrología, Simposio de Metrología 2002.
- [5] Wolfgang Wöger -Remarks on the En – Criterion Used in Measurement Comparison, PTB Mitteilungen 109 1/99, Internationale Zusammenarbeit

- [6] Chappuis, P., Dilation de l'eau, Trav. Mem. Bur.Int. Poids Mes., 13, D3-D40, 1907
- [7] Wagenbreth, H. and Blanke, W., der Dichte des Wassers im Internationalen Einheitensystem und im der Internationalen Praktischen Temperaturskala von 1968, PTB Mitt., 81, 412, 1971.
- [8] Kell, G.S., Effects of isotopic composition, temperature, pressure and dissolved gases on the density of liquid water, J. Phys. Chem, Ref. Data, 6, 1109, 1977.
- [9] Patterson, J.B. and Morris, E.C., Measurement of absolute Water Density, 1 °C to 40 °C, Metrologia, 28, 33, 1991.
- [10] Watanabe, H., Thermal dilation of Water between 0 °C and 44 °C, Metrologia, 28, 33, 1991.
- [11] Takenaka, M. and Masui, R., Measurement of the thermal expansion of pure water in the temperature range 0 °C to 85 °C, Metrologia, 27, 165, 1990.
- [12] ASTM Standard D1193, Standard Specification for Reagent Water, 2001 Annual Book of Standard, Vol. 11.01