

Comparación Bilateral de Volumen en 50 dm³

José Manuel Maldonado R.,^b Gilberto Arce R.,^a Esteban Castillo V.^a

^a Laboratorio Nacional de Metrología
Plantel El Alto, San José -1000, 4351, Costa Rica.
gilberto-ar@recope.go.cr

^b Centro Nacional de Metrología.
km 4,5 Carretera a Los Cués, 76246, Querétaro, México.

RESUMEN

CENAM y RECOPE realizaron esta comparación bilateral en volumen de líquidos utilizando un patrón volumétrico de cuello graduado de 50 dm³ como parte del programa de aseguramiento de las mediciones de ambos laboratorios. La determinación del volumen se realizó por el método gravimétrico y la incertidumbre se estima aplicando la Guía para la Expresión de la Incertidumbre en las Mediciones (GUM). Los valores reportados difieren solamente en 0,002 % del volumen reportado.

1. INTRODUCCIÓN

En el marco del Arreglo de Reconocimiento Mutuo del CIPM, la realización de intercomparaciones permite a los participantes conocer el grado de equivalencia entre laboratorios, y puede servir de soporte para sustentar los servicios de calibración que se ofrecen.

El objetivo principal de esta comparación bilateral fue determinar el grado de equivalencia entre ambas instituciones en la calibración de patrones volumétricos de cuello graduado utilizando el método gravimétrico. Para CENAM, este ejercicio representó una oportunidad más para funcionar como elemento "pivote", al facilitar el enlace de RECOPE con otros institutos que a su vez hayan participado, junto con el CENAM, en comparaciones clave en el campo de las mediciones de volumen de líquidos. Por su parte, RECOPE estará en posibilidades de usar los resultados de esta comparación como un elemento de soporte de sus Capacidades de Medición y Calibración. Finalmente, y en beneficio mutuo, los resultados de esta comparación permiten garantizar la trazabilidad en la diseminación de la unidad de volumen para capacidades mayores a 50 dm³ cuando estos patrones son usados para calibrar recipientes volumétricos metálicos con capacidades iguales o mayores a 50 dm³.

Antes de la realización de esta comparación, el CENAM participó, como laboratorio piloto, en la Comparación Clave **CCM.FF-K4**, referente a Volumen de Líquidos a 20 L y 100 mL, y los

resultados obtenidos en esta comparación sirven como soporte de las Capacidades de Calibración del CENAM publicadas en el Apéndice C del CIPM-MRA.

2. CONDICIONES DE LA COMPARACIÓN

Los laboratorios participantes determinaron el volumen de agua entregada por el patrón volumétrico de 50 dm³ referido a una temperatura de 20 °C, dando un tiempo de drenado de 35 s y un tiempo de escurrimiento de 30 s.

El patrón volumétrico utilizado cuenta con dos termopozos para la medición de temperatura. Fue responsabilidad de cada laboratorio, la medición de temperatura acordando ambos laboratorios utilizar los termopozos del patrón volumétrico para realizar dicha medición. Una inspección visual se realizó al arribo del equipo en cada institución para comprobar el estado del patrón volumétrico.

3. PROGRAMA DE PARTICIPACIÓN

RECOPE fue designado por el Laboratorio Costarricense de Metrología (LACOMET) de Costa Rica como Laboratorio Nacional de referencia para las mediciones de volumen mayores de 20 dm³.

RECOPE fue responsable del traslado del patrón volumétrico del laboratorio de RECOPE al CENAM y de regreso al laboratorio de RECOPE.

La Tabla 1 muestra las fechas de participación de ambos laboratorios en la comparación.

Tabla 1 Relación de participantes y fechas de participación.

Institución	Fecha de participación
RECOPE, Costa Rica	01 al 15 de agosto 2007 (1)
CENAM, México	20 al 24 de agosto 2007
RECOPE, Costa Rica	26 al 30 de agosto 2007(2)

4. PATRÓN DE TRANSFERENCIA

El patrón de transferencia utilizado fue un patrón volumétrico de cuello graduado fabricado en acero inoxidable, con tres patas ajustables, dotado de niveles de gota para realizar la nivelación del patrón volumétrico; con dos termopozos para la medición de temperatura, localizados en el cuerpo cilíndrico del patrón, Fig. 1.



Fig. 1. Fotografía del patrón volumétrico de cuello graduado utilizado en la comparación.

Especificaciones:

Marca: Seraphin
 Modelo: M
 Serie: 98-8654
 Válvula de drenado: tipo bola
 Características petrológicas:
 Capacidad: 50 dm³
 División de escala: 10 cm³
 Coef. de expansión : 0,000 047 7/ °C
 Factor del cuello (Kc): 0,993

5. MÉTODO DE CALIBRACIÓN

Los dos laboratorios utilizaron el método gravimétrico para determinar el volumen de agua entregado por el patrón volumétrico, a una temperatura de 20 °C.

La densidad del agua utilizada en la determinación del volumen se calculó en función de la temperatura del agua usando el modelo matemático propuesto por Tanaka [2].

6. MÉTODO DE PESADO

En la determinación de la masa de agua ambas instituciones utilizaron el método de pesado de doble sustitución. En la primera medición, RECOPE midió directamente la masa de agua entregada por el patrón volumétrico pesando el patrón lleno y el patrón húmedo. CENAM y RECOPE, en sus mediciones de verificación de estabilidad, utilizaron un recipiente auxiliar en la determinación de la masa de agua entregada.

7. AGUA

El CENAM utilizó agua tipo I según clasificación ASTM. Como una forma de garantizar el estado de pureza del agua, se mide la resistividad del agua al momento de la salida del equipo de purificación. Dicho equipo consta de un filtro de lecho profundo, intercambiador iónico, filtro de algodón, filtro de carbón activado, Osmosis inversa, micro filtración y filtro bacteriológico.

El laboratorio de RECOPE utilizó agua tipo I y la produce con un sistema de purificación el cual consta de un suavizador de agua, filtros de carbón activado, osmosis inversa, microfiltrado, lámpara ultravioleta y un intercambiador iónico con un circuito de recirculación para mantener la calidad del agua en el tiempo.

8. MODELO MATEMÁTICO

El modelo matemático empleado para determinar el volumen del patrón volumétrico a la temperatura de 20 °C es el siguiente:

$$V_{20^{\circ}\text{C}} = \frac{(m_2 - m_1) \cdot \left(1 - \frac{\rho_{\text{aire}}}{\rho_{\text{pesas}}}\right) + A_2 - A_1}{\rho_{\text{agua}} - \rho_{\text{aire}}} \cdot (1 - \alpha(T_d - 20)) \quad (1)$$

donde m_2 es el valor de masa de las pesas usadas en el método de doble sustitución para el recipiente lleno, en g, m_1 es el valor de masa de las pesas usadas en el método de doble sustitución para el recipiente vacío, en g, ρ_{aire} es la densidad del aire a las condiciones de temperatura, presión atmosférica y humedad prevalecientes en el desarrollo de las pruebas, en g/cm³, ρ_{pesas} es la densidad de las pesas usadas en el método de doble sustitución para determinar la masa de agua, en g/cm³, ρ_{agua} es la densidad del agua, determinada a partir de la medición de temperatura del agua en el momento de realizar el ajuste de menisco en el patrón volumétrico, en g/cm³, A_2 es el factor de corrección de la masa del recipiente lleno, obtenido de la aplicación del método de pesado, en g, A_1 es el factor de corrección de la masa del recipiente vacío, obtenido de la aplicación del método de pesado, en g, α es el coeficiente cúbico de expansión térmica del material de construcción del patrón volumétrico, en 1/°C, T_d es la temperatura del patrón volumétrico al realizar el ajuste del menisco, en °C.

La temperatura del patrón volumétrico T_d es considerada igual a la temperatura del agua T_w y se mide con el sensor de temperatura instalado en los termopozos del patrón volumétrico.

En la medición de volumen es importante la estabilidad de la temperatura ambiente y el gradiente que esta tenga con respecto a la temperatura de referencia (20 °C) y con respecto a la temperatura del agua. En la siguiente tabla se muestra la estabilidad de temperatura de los laboratorios.

9. AJUSTE DEL MENISCO

Para el ajuste del menisco cada participante utilizó su propio procedimiento; el CENAM usó un dispositivo de acrílico para evitar el error de

paralaje en el ajuste del menisco; RECOPE por su parte, usó en la primera medición, una lupa y en la segunda, un sistema de medición compuesto de cámara CCD con ajuste de foco y aumento, video caliper y monitor LCD pantalla plana. La Tabla 2 muestra los gradientes de temperatura medidos por cada laboratorio y la Fig. 2 muestra la forma típica del menisco.

Tabla 2. Gradientes de temperatura en el laboratorio. T_a representa la temperatura ambiente.

Gradientes de temperatura	CENAM	RECOPE
$T_d - 20$	- 0,75 °C	-0,20
$T_w - T_a$	- 0,40 °C	-0,44



Fig. 2. Ajuste del menisco en la marca del cero de la escala graduada.

10. RESULTADOS

Los resultados de RECOPE 1, CENAM, Y RECOPE 2 se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3 Volumen reportado a 20 °C.

Laboratorio	RECOPE1	CENAM	RECOPE2
Volumen a 20 °C, cm ³	50 000,8	50 002,0	50 000,8
Repetibilidad cm ³	1,8	0,58	0,48
Número de mediciones	9	11	16
Incertidumbre k=1	2,3	2,3	0,79

10.1. Error Normalizado

Los resultados obtenidos por cada laboratorio se compararon entre si para encontrar las diferencias entre ellos. Para calificar la significancia de las diferencias se utiliza el error normalizado. Para ello se usó el siguiente modelo matemático,

$$En = \frac{|CENAM - RECOPE|}{\sqrt{U_{CENAM}^2 + U_{RECOPE}^2}}, \quad (2)$$

donde $CENAM$ representa el volumen a 20 °C reportado por CENAM, $RECOPE$ el volumen a 20 °C reportado por RECOPE, U_{CENAM} es la incertidumbre expandida a un nivel de confianza del 95,5 % aproximadamente reportada por CENAM, y U_{RECOPE} es la incertidumbre expandida a un nivel de confianza del 95,5 % aproximadamente reportada por RECOPE.

Tabla 4. Comparación de resultados.

Laboratorio	Diferencias cm ³	Error normalizado
RECOPE	1,2	0,18
CENAM		

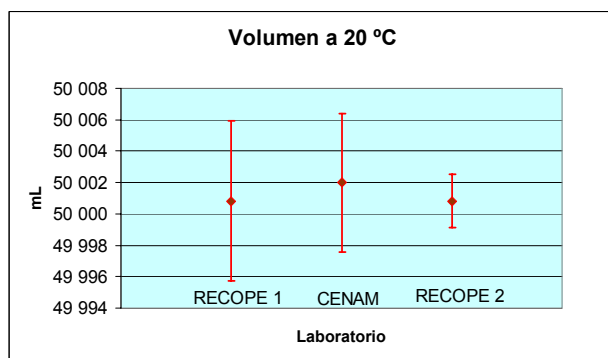


Fig. 3. Volúmenes reportados a 20 °C.

Resultados consistentes son aquellos cuyo error normalizado En , es menor que la unidad. Errores normalizados mayores que uno implican diferencias significativas, para las cuales se requiere de una investigación de los posibles causales, la gravedad de las mismas y la determinación de las acciones correctivas por

ejecutar. La Tabla 4 muestra los errores encontrados en esta comparación, mientras que los resultados se presentan en la Fig. 3.

11. DISCUSIÓN

Los valores reportados por los laboratorios están totalmente traslapados, la diferencia es de 0,002 % y el error normalizado es de 0,18.

RECOPE realizó dos series para completar un total de 9 mediciones en su participación inicial, y dos series para completar 16 mediciones en sus trabajos de verificación de la estabilidad del patrón de transferencia; por su parte, el CENAM realizó dos series con un total de 11 mediciones.

Para la estimación de la incertidumbre se despreciaron los efectos por correlación en las variables de entrada del modelo mostrado en la Ec. (1).

En las mediciones de verificación (RECOPE2) se usó el dispositivo de visualización descrito en la sección 9 para el ajuste del menisco. Mediante este dispositivo se logra mejorar la resolución de la escala, de tal forma que la incertidumbre asociada a la resolución de la escala de lectura se disminuye en una razón de 5:1 respecto del ajuste que se puede lograr usando una lupa.

12. CONCLUSIONES

La diferencia entre los valores informados por CENAM Y RECOPE es de 0,002 % respecto del volumen del patrón de transferencia.

Las diferencias en el valor de incertidumbre reportado se deben a la diferencia de criterio en la contribución debida a la resolución de la escala del patrón volumétrico.

La incertidumbre en las mediciones iniciales de RECOPE es mayor debido a la pobre repetibilidad presentada en las mediciones iniciales.

Utilizar un recipiente auxiliar mejoró las condiciones para la determinación del volumen del patrón volumétrico teniendo una mejor repetibilidad en las mediciones.

Al usar un sistema digital de video para la definición del menisco se mejora considerablemente la apreciación y la nitidez con la que se observa el menisco, pero dicha mejora en la apreciación no

debe traducirse en una subestimación de la fuente de incertidumbre por resolución del de la escala.

Diferencias adicionales en las corridas de calibración, aunque no significativas, que se presentaron, pudieron ser debidas a que el recipiente volumétrico cuenta con una válvula de bola, para el drenado y posterior escurrimiento. Dependiendo de la velocidad de manipulación de esta válvula, durante la apertura y cierre, esta podría estar entregando diferentes volúmenes debido al líquido que queda atrapado entre su cuerpo y su bola. Esto puede ocasionar diferencias en el volumen vertido entre cada corrida y por ende ocasionar problemas de repetibilidad.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece al CENAM en especial al M. en A. Heinz Luchsinger Voegeli y al M.C. Roberto Arias.

Se agradece a RECOPE, en especial a la Lic. Pilar Ramos de Anaya, y al Ing. Roberto Coto. Por el apoyo en la logística y traslado del equipo.

REFERENCIAS

- [1] CCM.FF-K4 CIPM "Key Comparison for Volume Intercomparison at 20 L and 100 mL"
- [2] Conducted December 2003/March 2005
- [3] Tanaka, M., et. al; "Recommended table for the density of water between 0 °C and 40 °C based on recent experimental reports", Metrologia, 2001, 38, 301-309.
- [4] Kell, G. S., "Density, Thermal Expansivity, and Compressibility of Liquid Water from 0°C to 150°C: Correlations and Tables for Atmospheric Pressure and Saturation Reviewed and Expressed on 1968 Temperature Scale", J. Chem. Eng. Data, 20, 1975, 97-105.
- [5] Patterson, J. B. and Morris, E. C., "Measurement of Absolute Water Density, 1°C to 40°C", Metrologia, 31, 1994, 277-288.
- [6] Watanabe, H., "Thermal Dilation of Water Between 0°C and 44°C", Metrologia, 28, 1991, 33-43.
- [7] Davis, R. S., "Equation for the Determination of the Density of Moist Air", Metrologia, 29, 1992, 67-70.
- [8] Jones, F. E., "The Air Density Equation and the Transfer of the Mass Unit", J. Res. Nat. Bur. Stand. (U.S.), 83, 1978, 419-428.
- [9] International Organization for Standardization, "Guide to the expression of uncertainty in Measurement", Geneva, 1995.
- [10] "Guide to the expression of uncertainty in measurement", 2nd edition, Geneva, International Organization for Standardization, 1995.