

COMPARABILIDAD MUNDIAL DEL CENAM EN MEDICIONES DE VOLUMEN DE LÍQUIDOS

Arias R. R., Maldonado R. M., Trujillo J. S.
Centro Nacional de Metrología
✉ km 4.5 Carr. a los Cués; El Marqués, Qro., México
☎ 442-2110571, ✉ riarias@cenam.mx

Resumen:

Se describen los resultados de las comparaciones internacionales en medición de Volumen de Líquidos, en las cuales el CENAM ha tomado parte en el pasado reciente. Se incluyen resultados de las comparaciones clave CCM.FF-K4, EURAMET.M.FF-K4, APMP.M.FF-K4 y SIM.M.FF-K4, para Volumen de Líquidos a 20 L y 100 mL, organizadas por el Comité Internacional de Pesas y Medidas (CIPM). Los resultados de las comparaciones se encuentran publicados en la Base de Datos de la Oficina Internacional de Pesas y Medidas (BIPM-KCDB), incluyendo los grados de equivalencia d_{ij} , entre los países participantes. En este documento se describe la forma en la cual los participantes de comparaciones regionales pueden vincularse con el valor de referencia $KCRV$, de la comparación clave CCM.FF-K4, siendo el CENAM uno de los elementos de enlace.

1. INTRODUCCIÓN

La firma del Arreglo de Reconocimiento Mutuo (MRA, por sus siglas en inglés) lograda en octubre de 1999 tuvo como propósito principal alcanzar el reconocimiento mutuo tanto de los grados de equivalencia entre los Patrones Nacionales de Medición, obtenidos a partir de los resultados de las comparaciones clave, como de los certificados de calibración expedidos por los participantes del MRA [1].

Puede afirmarse entonces que la base técnica del MRA esta constituida por los resultados obtenidos en las comparaciones organizadas por el CIPM, el BIPM o las Organizaciones Regionales de Metrología (RMO, por sus siglas en inglés), y cuyos resultados son publicados en la Base de Datos del BIPM (BIPM-KCDB); además por las evidencias de que el instituto en cuestión opera bajo un Sistema de Gestión de Calidad que satisface los requerimientos de la norma internacional ISO 17025 [2].

Las comparaciones clave a que se hace referencia en este documento fueron aprobadas durante la 1ª Reunión del Grupo de Trabajo de Flujo de Fluidos (WGFF) del CIPM, celebrada en Bahía Salvador, Brasil en junio de 2000. En dicha reunión se propuso al CENAM como el Laboratorio Líder para la organización de la comparación clave CCM.FF-K4, fungiendo el Laboratorio Nacional de Suecia,

SP, y el de Australia, SCIRO (ahora NMIA), como laboratorios asistentes.

El patrón de transferencia, PT, construido y caracterizado en CENAM fue enviado a Suecia y a Australia para verificar sus cualidades de repetibilidad y reproducibilidad; exhibiendo extraordinarias cualidades. En 2003 se realiza la fabricación de dos copias del PT de 20 L, con la finalidad de utilizar 3 durante la comparación clave CCM.FF-K4. Adicionalmente, 6 picnómetros tipo Gay Lussac de 100 mL, fueron adquiridos para incluirse al paquete de patrones de transferencia.

El objetivo de haber utilizado 3 PT de 20 L y 6 PT de 100 mL durante la comparación clave CCM.FF-K4 fue el de disponer posteriormente de tres paquetes de transferencia, integrados por 1 PT de 20 L y 2 PT de 100 mL, cada uno, para ser utilizados en forma posterior durante las comparaciones clave regionales EURAMET.M.FF-K4, SIM.M.FF-K4 y APMP.M.FF-K4.

2. PATRONES DE TRANSFERENCIA

2.1 Patrón de transferencia de 20 L

En el CENAM se realizó el diseño y la supervisión de construcción de un patrón volumétrico de transferencia para un volumen de 20 L, ver Fig. 1. El diseño de este artefacto es peculiar para favorecer su limpieza interior. Está integrado por dos conos que se unen por medio de bridas metálicas

formando un sello tipo *metal-metal*. La superficie interior fue pulida hasta obtener un acabado superficial tipo espejo para favorecer el vaciado total del líquido de trabajo. Un sensor de temperatura de resistencia (Pt-100 de 4 hilos) fue incluido como parte del PT; este sensor está en contacto directo con el agua para minimizar los errores en la determinación de la temperatura del agua en el interior del dispositivo.

El PT funciona en modo de *entrega de líquido*; esto es, su calibración consiste en determinar la cantidad de agua que el recipiente entrega después de 30 s de escurrimiento, a una temperatura de referencia del patrón igual a 20 °C. En la parte inferior del PT se ha colocado una válvula de tres vías, a través de las cuales el recipiente es llenado y vaciado, por vías diferentes.

Durante la operación del PT, el llenado se completa a través del rebosamiento de un tubo de aproximadamente 10 mm de diámetro interior. El menisco de rebosamiento no es cóncavo, sino plano, gracias a que el exceso de líquido es retirado por gravedad a través de un pequeño orificio practicado en la base del tubo de derrame; esta forma de definición del menisco favorece en gran medida las cualidades de repetibilidad y reproducibilidad del PT.



Fig. 1 Imagen de uno de los PT de 20 L usado durante las CC CCM.FF-K4, EURAMET.M.FF-K4, SIM.M.FF-K4 y APMP.M.FF-K4.

2.2 Patrón de transferencia de 100 mL

Los 6 picnómetros tipo Gay Lussac (ver Fig. 2) usados durante la CCM.FF-K4 son productos comerciales de la mejor clase de exactitud. Su calibración se refiere a la determinación del volumen de líquido que contienen, a una temperatura de referencia de 20 °C.

Los PT de 100 mL no incluyeron sensor de temperatura, por lo que cada participante de las comparaciones empleó sus propios instrumentos y procedimientos de medición de temperatura.



Fig. 2 Imagen de los picnómetros tipo Gay Lussac usados en las comparaciones clave

Durante la ejecución de las comparaciones regionales, se usaron dos PT de 100 mL para tener un artefacto de respaldo en caso de que alguno de ellos resultara dañado durante el curso de la comparación. De hecho, en la SIM.M.FF-K4 uno de los picnómetros sufrió un daño irreparable, por lo que tuvo que ser substituido; dando lugar a que el valor de referencia de la comparación clave (*KCRV* por sus siglas en inglés) fuera calculado usando los resultados para el único PT que fue medido por todos los participantes.

3. Protocolo Técnico

En cada una de las comparaciones clave la definición del mensurando se refirió a la determinación del volumen entregado (PT de 20 L) o contenido (PT de 100 mL) a una temperatura de referencia del artefacto igual a 20 °C. Cada participante midió 10 veces cada uno de los PT; 5 veces un día y 5 veces al día siguiente. Los resultados enviados incluyeron la información

relativa a la trazabilidad de los resultados de medición y la estimación de incertidumbre del volumen contenido y/o entregado.

El método definido para la determinación del volumen fue el gravimétrico, y cada participante usó sus propios procedimientos de pesado y de determinación de la densidad del agua y de la densidad del aire. La mayoría de los participantes usaron la ecuación de Tanaka y colaboradores [4] para calcular la densidad del agua; mientras que la mayoría usó la ecuación de Davis [5] para determinar la densidad del aire.

Los métodos de pesado empleados para determinar la masa de agua entregada (PT 20 L) o contenida (PT 100 mL) fueron en su mayoría por sustitución simple o doble para el caso del patrón de transferencia de 20 L y por el método de pesada directa para el caso de los picnómetros de 100 mL.

Dos métodos de análisis fueron empleados para el cálculo del KCRV: **a)** el promedio ponderado por la incertidumbre o **b)** la mediana por el método de Simulación por Monte Carlo [3].

4. Resultados

4.1. Comparación CCM.FF-K4

Esta comparación clave planeada y organizada dentro del seno del Comité Internacional de Pesas y Medidas fue liderada por el CENAM. Se emplearon 3 PT de 20 L y 6 PT de 100 mL. En la tabla 1 se muestran los grados de equivalencia respecto del valor de referencia KCRV en las mediciones a 20 L. Los gados de equivalencia d_i , se obtuvieron de la forma siguiente:

$$d_i = x_i - KCRV \tag{1}$$

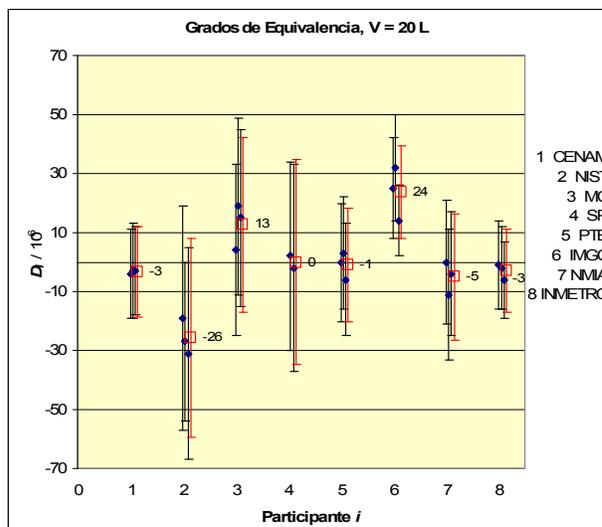
Donde el KCRV fue obtenido por cualquiera de los métodos (el método de la media ponderada o por la mediana) sugeridos por Cox [3].

Los valores mostrados en la tabla 1 representan el promedio de los resultados informados para los tres artefactos de 20 L que fueron medidos por cada uno de los institutos participantes (710-04, 710-05 y 710-06). La información relativa a cada uno de los artefactos está disponible en la Base de Datos de Comparaciones Clave del BIPM (BIPM-KCDB) [6]. El INM de Suecia identificó un problema experimental durante las mediciones del artefacto 710-04, por lo que solicitó la exclusión de este dato,

antes de la elaboración del primer borrador de informe.

		d_i	$U(d_i)$
INM	País	$\times 10^{-6}$	
CENAM	México	-3	15
NIST	EU	-26	34
MC	Canadá	13	30
SP	Suecia	0	34
PTB	Alemania	-1	19
IMGC	Italia	24	16
NMIA	Australia	-5	21
INMETRO	Brasil	-3	14

Tabla 1 Grados de Equivalencia d_i , correspondientes a los patrones de transferencia de 20 L.



Graf. 1 Grados de Equivalencia d_i , para los PT de 20 L durante la CCM.FF-K4.

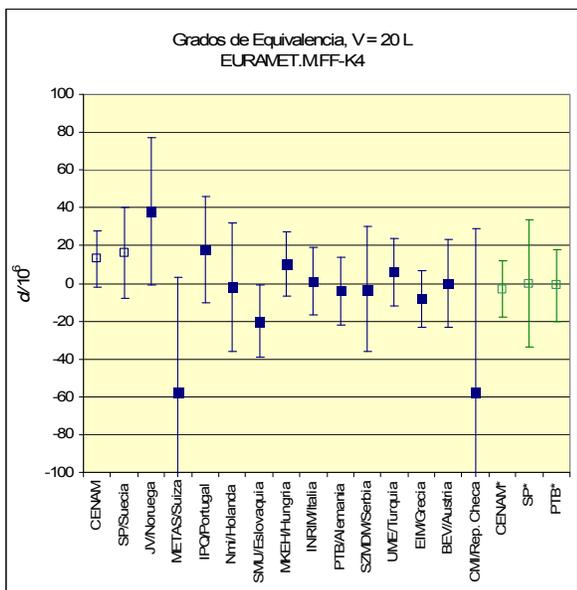
CENAM/México, NIST/Estados Unidos, MC/Canadá, SP/Suecia, PTB/Alemania, IMGC/Italia, NMIA/Australia, INMETRO/Brasil.

Las barras con marcador de forma cuadrada, representan el promedio de los resultados para los tres PT de 20 L. El cero en el eje de ordenadas de este gráfico representa el valor de referencia, KCRV; puede apreciarse que ninguno de los resultados de INRIM abraza al valor de referencia. Las barras de incertidumbre de todos los valores que se muestran en el gráfico se expresan con un factor de cobertura $k = 2$. Se aprecia también en

este gráfico que los resultados de medición de todos los PT de 20 L quedaron comprendidos en un intervalo de $\pm 25 \times 10^{-6}$ respecto del *KCRV*, lo cual evidencia un desempeño muy destacado de los INM y también de los PT empleados. Por razones de espacio, los resultados correspondientes a los PT de 100 mL no se incluyen en este documento; sin embargo, puede decirse que la dispersión de los resultados de medición fue muy similar a la obtenida para los patrones de 20 L. Los seis INM que midieron los PT de 100 mL (el NIST y el PTB no participaron en estas mediciones debido a que no prestan servicios de calibración en pequeños volúmenes) mantuvieron una equivalencia en el orden de $\pm 25 \times 10^{-6}$ respecto del *KCRV* correspondiente.

4.2. Comparación EURAMET.M.FF-K4

Esta comparación clave fue liderada por el Instituto Nacional de Metrología de Portugal, IPQ, con la asistencia técnica del INM de Suecia, SP. En esta comparación sólo se calibró un patrón de transferencia de 20 L (con identificación 710-06) debido a que esta organización metroológica regional ya había ejecutado una comparación en material volumétrico de vidrio. El CENAM también participó en esta comparación.



Graf. 2 Grados de Equivalencia d_i para el PT 710-06 de 20 L durante la EURAMET.M.FF-K4.

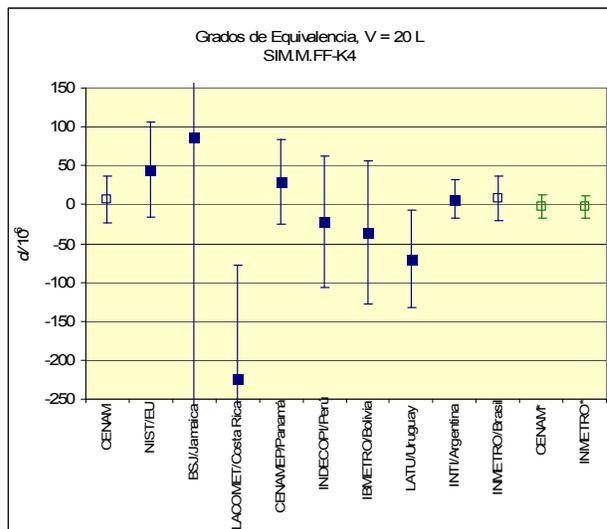
Por haber participado en la CCM.FF-K4, los INM de México, Alemania y Suecia actuaron como elementos de enlace. En el gráfico 2 se muestran

los resultados obtenidos en la EURAMET.M.FF-K4. Los marcadores con cuadro sin relleno, ubicados hacia la extrema derecha, corresponden a los grados de equivalencia del CENAM, SP y PTB, respectivamente, durante la comparación CCM.FF-K4.

Es de notar que el INRIM (antes IMGC) mejoró en forma notable su desempeño en la EURAMET.M.FF-K4, respecto de sus resultados en la CCM.FF-K4, al obtener en la comparación europea un grado de equivalencia de 1×10^{-6} , cuando en la CCM.FF-K4 sus grados de equivalencia resultaron en promedio igual a 24×10^{-6} .

4.2. Comparación SIM.M.FF-K4

En el marco del Sistema Interamericano de Metrología, SIM, la comparación se realizó con la participación de 10 INM, siendo el CENAM el laboratorio piloto. Los INM de enlace con la CCM.FF-K4 fueron en esta oportunidad CENAM e INMETRO. Los patrones de transferencia incluyeron 1 PT de 20 L y 2 PT de 100 mL. Los grados de equivalencia resultantes se muestran en el gráfico 3.

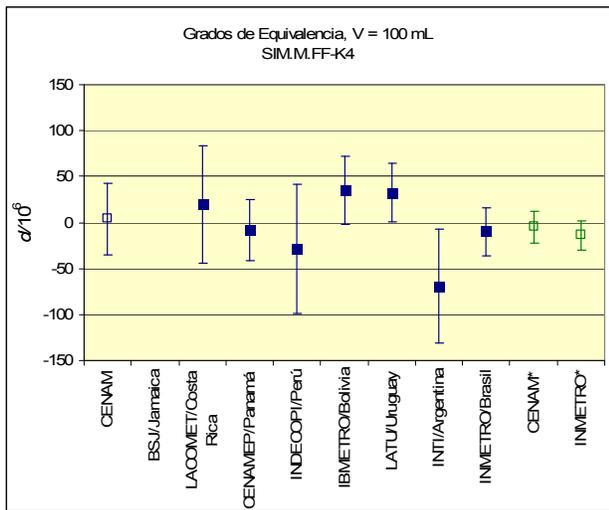


Graf. 3 Grados de Equivalencia d_i para el PT de 20 L durante la comparación SIM.M.FF-K4. PT 710-05.

La observación de los gráficos permite apreciar que el desempeño de los INM de la región europea fue mejor que los de la región de América puesto que la máxima diferencia entre los laboratorios europeos fue menor que 100×10^{-6} , mientras que los INM del SIM exhibieron una diferencia máxima superior a 300×10^{-6} .

El desempeño de CENAM e INMETRO, como laboratorios de enlace con la comparación CCM.FF-K4, resultó excelente puesto que los grados de equivalencia d_i , para ambos institutos fue menor que 10×10^{-6} en ambas comparaciones (CCM.FF-K4 y SIM.M.FF-K4).

Respecto de los resultados para volumen de líquidos a 100 mL, baste decir aquí que la dispersión máxima entre los participantes del SIM fue de 100×10^{-6} , sin considerar la participación del BSJ, cuyo valor fue calificado como aberrante. Los resultados se aprecian en el gráfico 4.



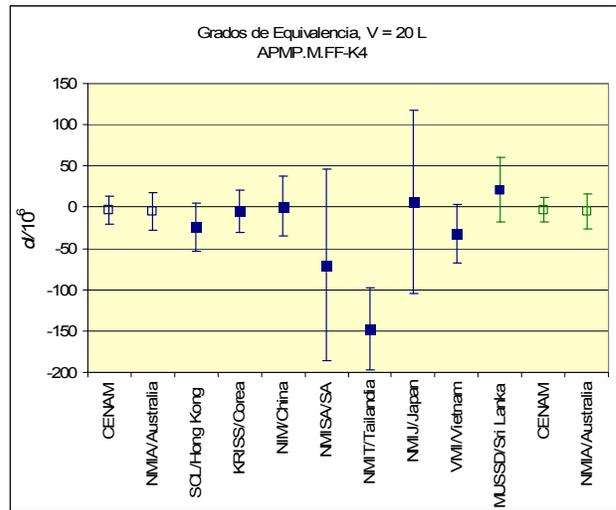
Graf. 4 Grados de Equivalencia d_i , para el PT 03.04.04 de 100 mL durante la comparación SIM.M.FF-K4.

Uno de los dos picnómetros con los cuales se inició la comparación se dañó de forma permanente durante el viaje de retorno a México, procedente de Bolivia; tal dispositivo fue remplazado por otro de idénticas características; sin embargo, el cálculo de los grados de equivalencia se realizó usando sólo los resultados del artefacto que fue medido por todos los participantes (TS 03.04.04).

4.2. Comparación APMP.M.FF-K4

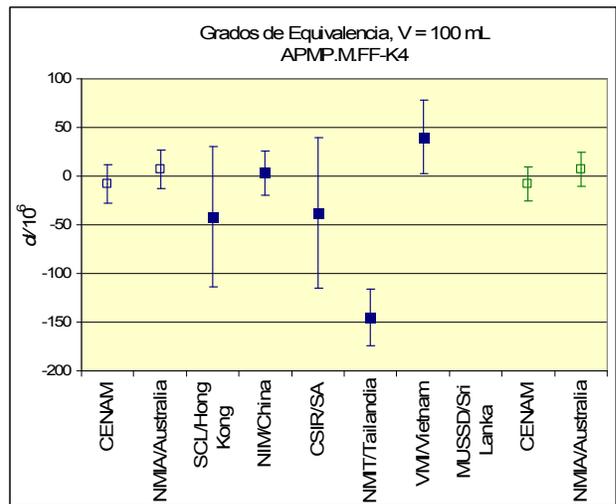
En la región Asia-Pacífico, la comparación fue dirigida por el INM de Australia (NMIA, antes CSIRO), y los laboratorios que sirvieron de enlace con la CCM.FF-K4 fueron CENAM y el propio NMIA. En esta comparación tomaron parte 11 INM, incluido el CENAM. Un PT de 20 L y dos PT de 100 mL fueron los equipos que fueron medidos por los participantes. Los gráficos 5 y 6 muestran los

grados de equivalencia resultantes para las mediciones a 20 L y 100 mL, respectivamente.



Graf. 5 Grados de Equivalencia d_i , para el PT 710-04 de 20 L durante la comparación APMP.M.FF-K4.

El desempeño de los INM de la región Asia-Pacífico fue similar al exhibido por la región europea, en lo que se refiere a las máximas diferencias entre participantes; la máxima diferencia para los INM de APMP fue de 160×10^{-6} , para las mediciones de volumen de líquidos a 20 L.



Graf. 6 Grados de Equivalencia d_i , para el PT de 100 mL durante la comparación APMP.M.FF-K4.

La dispersión de los resultados en las mediciones de volumen a 100 mL en la región APMP no fue tan buena como lo fue para las mediciones a 20 L; una

diferencia máxima entre participantes de 428×10^{-6} es comparable con la máxima dispersión de los resultados en SIM, en las mediciones a 100 mL.

4.3. Enlace con la comparación clave CCM.FF-K4

Uno de los objetivos para participar en las comparaciones clave regionales (EURAMET, SIM o APMP) se refiere a la determinación del nivel de equivalencia respecto del valor de referencia (*KCRV*) de la comparación de mayor jerarquía (CCM.FF-K4). Este nivel de equivalencia, no puede sin embargo ser determinado de forma directa puesto que los patrones usados durante la comparación clave CCM.FF-K4 fueron modificados en su valor de valor de volumen para mantener la integridad de los resultados. De tal forma, que en cada comparación clave regional se contó con la participación de INM de enlace, que habían participado en la CCM.FF-K4.

Los INM de enlace en para la EURAMET.M.FF-K4 fueron SP y CENAM. El INRIM de Italia, a pesar de haber participado en la CCM.FF-K4 no fue tomado como elemento de enlace porque sus valores, en esta última comparación, no fueron consistentes con el valor de referencia ni con los resultados de los INM de enlace (ver gráfico 1). En la SIM.M.FF-K4 los INM de enlace fueron CENAM e INMETRO. En la APMP.M.FF-K4 los INM de enlace fueron CENAM y NMIA.

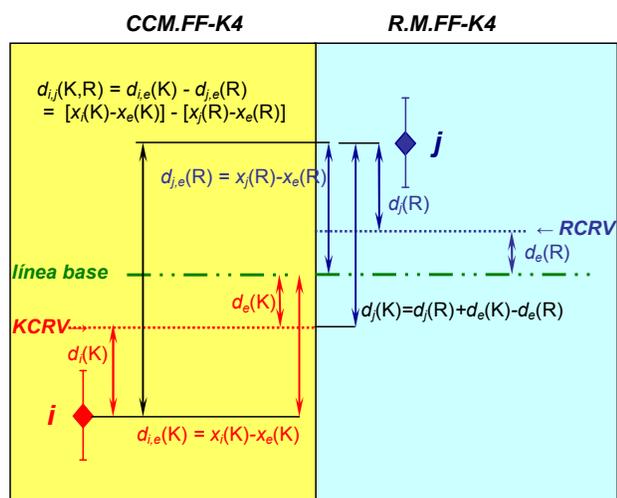


Fig. 3 Enlace entre resultados de CCM.FF-K4 y R.M.FF-K4.

Las letras K y R se refieren, respectivamente a las comparaciones del CIPM y Regionales (EURAMET, SIM o APMP). Las variables que se presentan en el gráfico 3 se describen a continuación:

- $d_i(K)$: Grado de equivalencia del participante *i* obtenido en la CCM.FF-K4, $d_i = x_i - x_{ref}(K)$.
- $d_j(K)$: Grado de equivalencia entre un participante *j* de una R.M.FF-K4 y el valor de referencia de la CCM.FF-K4
- $d_j(R)$: Grado de equivalencia del participante *j* obtenido en la R.M.FF-K4
- $d_e(K)$: Grado de equivalencia promedio de los institutos de enlace durante la CCM.FF-K4
- $d_e(R)$: Grado de equivalencia promedio de los institutos de enlace durante la R.M.FF-K4
- $d_{i,e}(K)$: Grado de equivalencia entre un participante *i* de la CCM.FF-K4 y el promedio de los institutos de enlace obtenido en la CCM.FF-K4
= $x_i(K) - x_e(K)$
- $d_{j,e}(R)$: Grado de equivalencia entre un participante *j* de la R.M.FF-K4 y el promedio de los institutos de enlace obtenido en la R.M.FF-K4
- $d_{ij}(K,R)$: Grado de equivalencia entre un participante *i* de la CCM.FF-K4 y un participante *j* de una R.M.FF-K4
- $x_i(K)$: Resultado de medición de volumen obtenido por el participante *i* en la CCM.FF-K4
- $x_e(K)$: Promedio de los resultados obtenidos por los institutos de enlace en la CCM.FF-K4
- $x_e(R)$: Promedio de los resultados obtenidos por los institutos de enlace en la R.M.FF-K4

idealmente, la línea base (definida a partir de los resultados obtenidos por los institutos de enlace) y las correspondientes a los *RCRV* y *KCRV* debieran ser colineales; sin embargo, más por razones de tipo estocástico, que logístico, los valores de referencia de ambas comparaciones son diferentes. Así, para calcular el grado de equivalencia de un participante *j* en una comparación clave regional (EURAMET, SIM o APMP), respecto del valor de referencia *KCRV*, se usa la siguiente ecuación

$$d_j(K) = d_j(R) + d_e(K) - d_e(R) \quad (2)$$

puesto en términos de los resultados de medición:

$$d_j(K) = (x_j(R) - x_{KCRV}) - (x_e(R) - x_e(K)) \quad (3)$$

el término $(x_e(R) - x_e(K))$ en la ecuación 3 representa el cambio en el valor de volumen del PT, según los resultados obtenidos por los INM de enlace. De forma análoga, el grado de equivalencia entre un

participante i de la comparación clave CCM.FF-K4 y un participante j de una comparación clave regional R.M.FF-K4 puede estimarse como,

$$d_{ij}(K,R) = (x_j(K) - x_j(R)) - (x_e(K) - x_e(R)) \quad (4)$$

En las tablas 2 y 3 se presentan los grados de equivalencia del CENAM respecto del KCRV, y respecto de todos los participantes de las comparaciones clave regionales.

i : cenam; j : ↓	$d_{ij}/10^6$	$U(d_{ij})/10^6$	
CCM.KCRV	-3	15	✓
NIST/EU	23	38	✓
MC/Canadá	-16	34	✓
BSJ/Jamaica	-79	640	✓
LACOMET/Costa Rica	232	148	✗
CENAMEP/Panamá	-22	59	✓
INDECOPI/Perú	29	92	✓
IBMETRO/Bolivia	42	100	✓
LATU/Uruguay	77	67	✗
INTI/Argentina	-1	28	✓
INMETRO/Brasil	0	21	✓
SP/Suecia	-3	38	✓
JV/Noruega	-24	49	✓
METAS/Suiza	72	68	✗
IPQ/Portugal	-4	43	✓
NMI VSL/Holanda	16	47	✓
SMU/Eslovaquia	34	38	✓
MKEH/Hungría	4	37	✓
INRIM/Italia	12	38	✓
PTB/Alemania	-2	25	✓
SZMDM/Serbia	17	46	✓
UME/Turquía	8	39	✓
EIM/Grecia	22	36	✓
BEV/Austria	14	40	✓
CMI/República Checa	72	91	✓
NMIA/Australia	2	26	✓
SCL/China, Hong Kong	22	41	✓
KRISS/Corea	4	39	✓
NIM/China	-2	46	✓
NMISA/Sudáfrica	68	117	✓
NIMT/Tailandia	146	57	✗
NMIJ/Japón	-8	114	✓
VMI/Vietnam	31	46	✓
MUSSD/Sri Lanka	-23	48	✓

Tabla 2 Grados de equivalencia para el CENAM respecto de los participantes a nivel mundial; para volumen de líquidos a 20 L.

i : cenam; j : ↓	$d_{ij}/10^6$	$U(d_{ij})/10^6$	
CCM.KCRV	-8	17	✓
NRC/Canadá	-45	27	✗
BSJ/Jamaica	10550	735	✗

LACOMET/Costa Rica	-16	70	✓
CENAMEP/Panamá	12	43	✓
INDECOPI/Perú	34	77	✓
IBMETRO/Bolivia	-31	47	✓
LATU/Uruguay	-29	40	✓
INTI/Argentina	73	67	✗
INMETRO/Brasil	2	23	✓
SP/Suecia	-20	32	✓
NMIA/Australia	-15	24	✓
SCL/China, Hong Kong	31	53	✓
NIM/China	-14	24	✓
NMISA/Sudáfrica	27	52	✓
NIMT/Tailandia	133	27	✗
VMI/Vietnam	-51	32	✓
MUSSD/Sri Lanka	377	50	✗

Tabla 3 Grados de equivalencia para el CENAM respecto de los participantes a nivel mundial; para volumen de líquidos a 100 mL.

En las mediciones de volumen a 20 L, el CENAM pudo compararse en forma directa con 33 INM del mundo, la mediana de los grados de equivalencia d_{ij} , del CENAM respecto de los 33 participantes es igual a 10×10^{-6} , mientras que la mediana de la incertidumbre de dichos valores ($U(d_{ij})$), es igual a 46×10^{-6} , lo que significa que la relación $d_{ij}/U(d_{ij})$ es en promedio menor que 0.25; que se interpreta como una excelente consistencia de resultados.

En las mediciones de volumen a 100 mL, el CENAM pudo compararse en forma directa sólo con 17 INM del mundo. Algunos institutos como el NIST, el PTB o el NMIJ no ofrecen servicios de calibración para pequeños volúmenes (medidas volumétricas de vidrio), y por esta razón no participaron en las mediciones de volumen a 100 mL. Por otro lado, los INM de EURAMET ya habían realizado una comparación en calibración de medidas volumétricas de pequeño volumen, por lo que tampoco calibraron los PT empleados en las comparaciones clave a que se refiere este documento.

Es de notar que con 5 de los 17 INM que participaron en las mediciones a 100 mL, los resultados del CENAM no fueron consistentes; lo cual puede interpretarse como que la técnica de calibración de pequeños volúmenes está sujeta a mayores fuentes de variabilidad o que algunos INM cometieron errores de medición aberrantes, como los casos de BSJ y MUSSD. A pesar de esto, el cálculo de la mediana de los grados de equivalencia produce un valor de 2×10^{-6} , mientras que la mediana de la incertidumbre de dichos valores

$(U(d_{ij}))$, es igual a 43×10^{-6} , lo que significa que la relación $d_{ij}/U(d_{ij})$ es en promedio menor que 0.05; lo que representa también una excelente consistencia de resultados.

Los valores de incertidumbre correspondientes a los grados de equivalencia (por ejemplo $U(d_{ij})$ o $U(d_i)$), fueron obtenidas usando el método de simulación de Monte Carlo; en los cálculos no se incluyó ningún tipo de covarianza, por considerarse no significativa.

5. DISCUSIÓN

Las comparaciones clave CCM.FF-K4, EURAMET.M.FF-K4, SIM.M.FF-K4 y APMP.M.FF-K4, se desarrollaron en el periodo de 2004 al 2008. La realización de las cuatro comparaciones establece las bases para que cualquier otro INM pueda conocer su desempeño en las mediciones de volumen de líquidos respecto del valor de referencia KCRV de la CCM.FF-K4.

Los patrones de transferencia de 20 L exhibieron tales niveles de repetibilidad y reproducibilidad que en la comparación pudieron lograrse niveles de comparabilidad que nunca antes se habían alcanzado en las mediciones de volumen de líquidos. Esto fue posible, en parte, porque la manipulación del artefacto no contribuyó de manera significativa a la dispersión de los resultados de medición.

Por lo que respecta a las mediciones de volumen a 100 mL, el número de casos de inconsistencia entre laboratorios fue mayor que aquellos para las mediciones a 20 L; esto se debe a que la manipulación de los picnómetros tipo Gay Lussac sí es considerada como una fuente significativa de variabilidad. La limpieza y el secado de los picnómetros representan las fuentes principales de error en estas mediciones.

Las capacidades de medición y de calibración (CMC, por sus siglas en inglés) aprobadas para la mayoría de los INM que participaron en las comparaciones referidas en este artículo no se vieron comprometidas por los resultados obtenidos; sin embargo, un buen número de participantes que aún no incluyen sus CMCs, en el campo de las mediciones de volumen de líquidos, tendrán que tomar en cuenta sus valores de equivalencia d_i respecto del KCRV, al momento de proponer la expresión de sus capacidades de medición. No podrán existir casos en los cuales la incertidumbre

del servicio sea menor que el valor para d_i obtenido en las comparaciones.

En la próxima reunión del Grupo de Trabajo de Flujo de Fluidos del Comité Consultivo de Masa (CCM-WGFF), por celebrarse en octubre de 2010 se discutirá la conveniencia de realizar nuevas comparaciones clave en medición de volumen de líquidos para incluir ahora la calibración de dispositivos de micro-volumen.

6. CONCLUSIONES

- ▲ Las comparaciones clave, internacional y regionales, para medición de volumen de líquidos a 20 L y 100 mL fueron ejecutadas en forma exitosa durante el periodo de 2004 al 2008.
- ▲ Un total de 33 institutos nacionales de metrología conocen su grado de equivalencia respecto del valor de referencia de la comparación clave CCM.FF-K4 al haber participado en las comparaciones regionales EURAMET, APMP o SIM.
- ▲ En promedio, el CENAM logró un nivel de comparabilidad mejor que 10×10^{-6} , mismo que para mediciones de volumen de líquidos representa un nivel de concordancia excelente.
- ▲ Sin considerar los valores de medición aberrantes, las mediciones de los institutos nacionales de metrología participantes en las comparaciones clave son equivalentes entre sí, en un intervalo de $\pm 70 \times 10^{-6}$

7. REFERENCIAS

- [1] CIPM, "Mutual recognition of national measurement standards and of calibration and measurement certificates issued by national metrology institutes", Paris, October 1999.
- [2] ISO/IEC 17025:2005, "General requirements for the competence of testing and calibration laboratories".
- [3] Cox M., "The evaluation of key comparison data", Metrologia 2002, 39, p 589-595.
- [4] Tanaka M., et ál., "Recommended table for the density of water between 0 °C and 40 °C based on recent experimental reports", Metrologia, 2001, 38, 301-309.
- [5] Davis R. S., "Equation for the determination of the density of moist air" (1981/91), 1992, Metrologia 29, 67-70
- [6] BIPM-KCDB, sitio web: <http://kcdb.bipm.org/>