

COMPARACIÓN DE CALIBRACIÓN DE TERMÓMETROS DE RESISTENCIA DE PLATINO TIPO INDUSTRIAL ENTRE LABORATORIOS SECUNDARIOS DE CANADÁ Y MÉXICO

David Licea Panduro, Edgar Méndez Lango
 Centro Nacional de Metrología
 km 4.5 carretera a Los Cúes. El Marqués, Querétaro, C.P. 76246, México
 Tel. (442) 211 0500 ext. 3412, dlicea@cenam.mx, emendez@cenam.mx

Resumen: Se presentan los resultados de la comparación de calibración de termómetros de resistencia de platino tipo industrial en el intervalo de $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ que fue realizada entre laboratorios secundarios de Canadá y México. La comparación fue coordinada por el Centro Nacional de Metrología y los laboratorios participantes fueron determinados por el organismo de acreditación correspondiente de cada país. La calibración se realizó por el método de comparación y como mensurando se utiliza la desviación obtenida en cada temperatura de prueba, respecto a la función de referencia de la Escala Internacional de Temperatura de 1990.

1. INTRODUCCIÓN

Para una comparación en termometría normalmente se utiliza un instrumento de transferencia y este puede ser un termómetro de resistencia de platino, un termopar o un termómetro de líquido en vidrio.

Los métodos de calibración para un termómetro son por puntos fijos y por comparación. El resultado de la calibración depende de la clase de termómetro y el método empleado. La mejor exactitud se obtiene cuando se calibra un termómetro de resistencia de platino por puntos fijos, de acuerdo a la Escala Internacional de Temperatura (EIT-90) [1].

La mayoría de los laboratorios secundarios sólo cuentan con sistemas de calibración por el método de comparación. Entonces para una comparación entre laboratorios de calibración es suficiente usar como instrumentos de transferencia termómetros de resistencia de platino tipo industrial (TRPI) para que sean calibrados por comparación.

En este trabajo se presentan los resultados de una comparación de calibración de TRPI en el intervalo de $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ que fue realizada entre laboratorios secundarios de los países de Canadá y México.

La comparación fue coordinada por el Centro Nacional de Metrología (CENAM), siendo este el laboratorio piloto y los laboratorios participantes fueron seleccionados por el organismo de acreditación correspondiente de cada país.

2. DESARROLLO

Las mediciones se realizaron con 3 TRPI provistos por el CENAM, y se utilizaron los datos de dos ellos, para obtener los resultados de la comparación, el tercer TRPI se propuso como reserva para el caso de falla de algunos de los dos primeros.

2.1 Proceso de la comparación

Las mediciones se llevaron a cabo en el siguiente orden:

- CENAM
- Laboratorios secundarios de Canadá
- CENAM
- Laboratorios secundarios de México
- CENAM

En la comparación participaron 7 laboratorios, en tabla 1 se indica el nombre y origen.

Laboratorio	País
HYDRO	Canadá
TRANSCANADA	Canadá
MILLER INSTRUMENT	Canadá
INSCO	México
LAPEM	México
CIDESI	México
CIATEQ	México

Tabla 1. Lista de laboratorios participantes

La calibración de los TRPI se realizó por el método de comparación en las siguientes temperaturas nominales: $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$, $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $400\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Para las mediciones, el protocolo indica lo siguiente:

- a) Medir la resistencia del TRPI en el punto triple de agua (R_0) o determinarlo a partir de la medición en el punto de hielo, después dejar por 4 horas de recocado a 400 °C y nuevamente medir R_0 .
- b) Calibrar los TRPI de acuerdo a su procedimiento interno con las siguientes condiciones:
 - En orden descendiente respecto al valor de temperatura, medir el R_0 después de cada temperatura de prueba.
 - Los TRPI no llevarlos a más de 420 °C.
 - Emplear una corriente de medición de 1 mA.
 - Determinar el autocalentamiento si es posible, mediante mediciones a 1 mA y $\sqrt{2}$ mA.

2.2 Mensurando

En la calibración de los TRPI el mensurando es la desviación obtenida para cada TRPI en los puntos nominales de medición, respecto a la función de referencia de la EIT-90 y como mensurando de la comparación se utilizó la diferencia de éstas desviaciones entre el laboratorio participante y el piloto.

De esta manera la diferencia en los valores de temperatura entre cada laboratorio y el laboratorio piloto, en cada temperatura de prueba, se obtiene con el siguiente modelo [2]:

$$t_{LAB} - t_{CNM} = \frac{[W(t) - Wr(t)]_{LAB} - [W(t) - Wr(t)]_{CNM}}{\frac{dWr}{dt}(t)} \quad (1)$$

donde $W(t) = \frac{R(t)}{R_0}$; (2)

$R(t)$ es la resistencia eléctrica del TRPI a la temperatura t ; R_0 es la resistencia medida en el punto triple del agua (PT-H₂O); $Wr(t)$ es el valor de la función de referencia a la temperatura t y ésta es la temperatura nominal de prueba; los valores de $Wr(t)$ se obtienen de la información contenida en el texto de la EIT-90.

Con este modelo se calculó la diferencia en temperatura de cada laboratorio respecto al CENAM. La importancia de medir en el PT-H₂O después de cada $R(t)$ es para reducir la incertidumbre propagada del R_0 hacia cada temperatura de prueba.

2.3 Incertidumbre de medición

Cada laboratorio participante reportó la incertidumbre de calibración de los termómetros para cada temperatura de acuerdo a su procedimiento interno, de igual manera el CENAM. Adicionalmente, en los resultados de la comparación, se consideró la incertidumbre por deriva durante el proceso de las mediciones.

En la tabla 2 se muestran las principales fuentes de incertidumbre consideradas por todos los participantes y con valores estimados para el caso del CENAM.

Fuente de Incertidumbre	-35 °C	100 °C y 200 °C	300 °C y 400 °C
Patrón	0.001	0.002	0.002
Medio	0.01	0.005	0.02
Reproducibilidad	0.002	0.002	0.004
Inmersión	0.01	0.002	0.02
Autocalentamiento	0.001	0.001	0.0025
Resolución	0.0003	0.0003	0.0003
Disp. Lecturas	0.002	0.003	0.001
Deriva	0.001	0.002	0.006
$U_{(k=2)} / ^\circ\text{C} =$	0.029	0.014	0.059

Tabla 2. Fuentes de incertidumbres para las calibraciones en CENAM.

En el análisis de incertidumbre, se observó que el mayor peso lo aporta el medio de temperatura controlada empleado en la calibración.

Para los puntos de calibración de -35 °C, 100 °C y 200 °C se usaron baños líquidos y para los puntos de 300 °C y 400 °C se usaron hornos. En general se obtienen valores de incertidumbre menores al usar baños, este hecho se observa en los valores de incertidumbre que se presentan en la tabla 2.

3. RESULTADOS

Como resultado de la calibración de los TRPI, cada laboratorio participante presentó para cada punto de calibración los valores W con el valor de temperatura correspondiente.

Para evaluar las mediciones de cada laboratorio, se emplean diagramas de Yuoden [3] y error normalizado.

En esta comparación resultó útil emplear un tercer termómetro como respaldo. En el transcurso de las mediciones el TRPI 29 presentó problemas de estabilidad y fue necesario, para el análisis de datos para unos laboratorios, utilizar las mediciones obtenidas con el TRPI 43.

3.1 Diagrama de Youden

En cada punto de calibración, cada laboratorio tiene dos valores de diferencias con respecto a los valores de referencia. Se construyó un diagrama de Youden para cada punto de prueba. En un diagrama de Youden se grafica el valor de diferencia de un termómetro contra el valor obtenido con el otro termómetro. En caso de que las diferencias sean muy pequeñas el punto estará cerca del origen del diagrama.

Si existe una discrepancia sistemática, entonces el punto estará en el primer o tercer cuadrante del diagrama y cerca de una recta con pendiente 1 que pasa por el origen. Si algún punto cae en el segundo o cuarto cuadrante y su distancia a la recta de pendiente 1 es mayor que la incertidumbre de la comparación, entonces el laboratorio tendrá falta de reproducibilidad en ese punto.

Para considerar la incertidumbre del laboratorio piloto y la del laboratorio participante, se construyó una elipse con uno de sus ejes sobre esta recta, donde la longitud del eje menor corresponde a la incertidumbre ($k=2$) debida solo al laboratorio piloto y la longitud del eje mayor a la incertidumbre combinada del laboratorio piloto con la del laboratorio participante que presenta mayor incertidumbre en el punto de prueba correspondiente al diagrama.

En la tabla 3 y 4 se presentan las diferencias que se encontraron por cada termómetro de la temperatura medida por los laboratorios participantes respecto a la medición del laboratorio piloto.

t / °C	Δt / °C respecto al CENAM (TRPI 37)						
	M1	M2	M3	M4	C1	C2	C3
-35	----	0.022	-0.003	1.1	-0.030	-0.014	-0.014
100	-0.017	0.046	0.018	-0.86	0.0005	-0.002	0.041
200	-0.004	----	0.067	0.016	-0.002	-0.079	0.044
300	-0.015	----	0.14	0.11	-0.015	0.018	0.081
400	-0.014	----	0.27	0.02	0.19	0.052	0.17

Tabla 3. Diferencias de temperaturas en los puntos de calibración para cada laboratorio participante, con mediciones del TRPI 37.

t / °C	Δt / °C respecto al CENAM (TRPI 43 y 29)						
	M1 (T43)	M2 (T43)	M3 (T43)	M4 (T43)	C1 (T29)	C2 (T29)	C3 (T29)
-35	----	0.006	0.007	1.1	-0.024	0.012	-0.017
100	0.004	0.057	0.0003	-0.85	-0.002	0.009	-0.003
200	-0.061	----	0.049	-0.032	-0.003	0.012	0.033
300	-0.11	----	0.10	0.11	-0.003	0.037	0.17
400	-0.15	----	0.20	-0.009	-0.21	0.104	0.034

Tabla 4. Diferencias de temperaturas en los puntos de calibración para cada laboratorio participante, con mediciones del TRPI 43 y 29.

Los resultados se presentan en las figuras 1 al 5. Los laboratorios de Canadá se marcaron con la letra **C** y con la letra **M** los de México. La asignación de números se hizo en forma aleatoria de tal manera que los **Ci** y los **Mi** no siguen el orden de la tabla 1.

En cada uno de los diagramas de Youden, el área de la elipse, representa el espacio donde se espera se ubiquen los puntos que representan a los resultados de comparación.

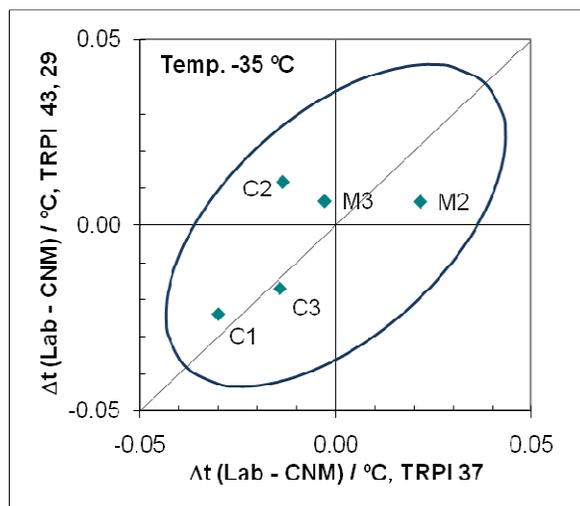


Figura 1. Comparación a -35 °C. Todos los laboratorios resultaron dentro de lo esperado, excepto M4 que presentó un error sistemático de 1.1 °C y M1 no presentó datos.

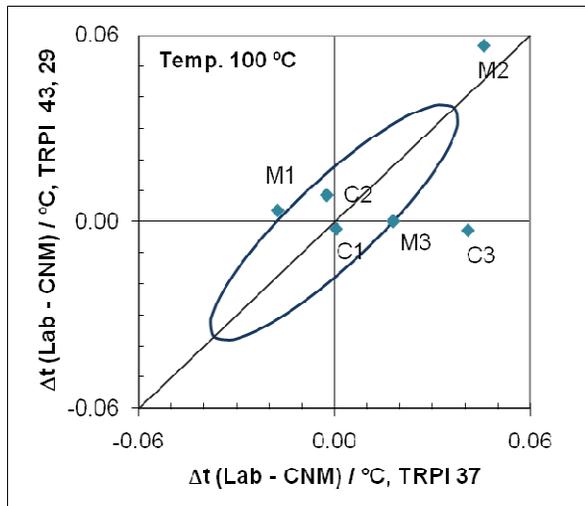


Figura 2. Comparación a 100 °C. Los laboratorios C1, C2, M1 y M3 resultaron dentro de lo esperado; M2 presentó error sistemático, lo mismo M4 pero con un valor de -0.9 °C y C3 con problemas de reproducibilidad.

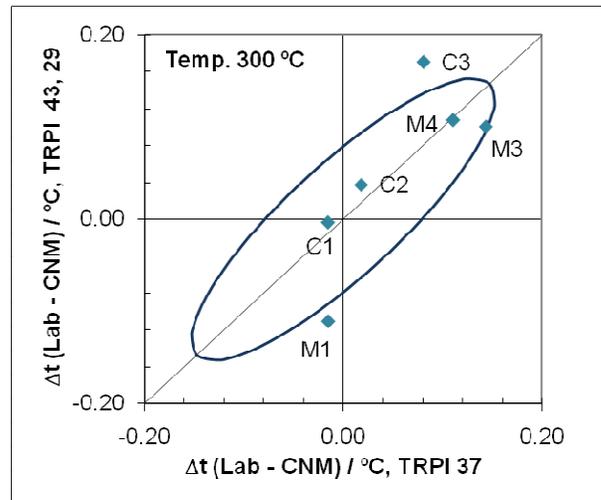


Figura 4. Comparación a 300 °C. Los laboratorios C1, C2, M3 y M4 resultaron dentro de lo esperado; C3 y M1 con error sistemático y falta de reproducibilidad y M2 no presentó datos.

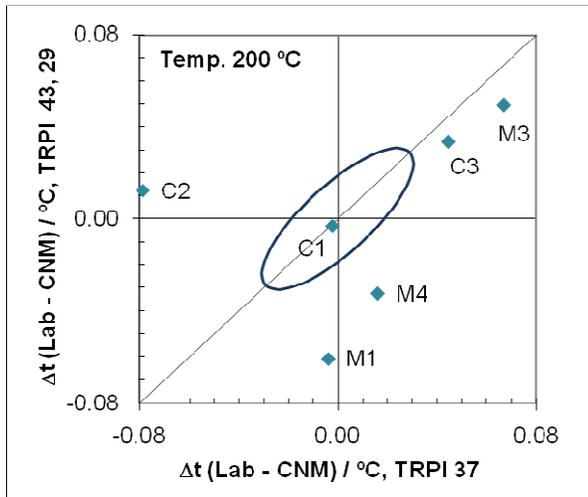


Figura 3. Comparación a 200 °C. Solo el laboratorio C1 con resultados dentro de lo esperado; C3 y M3 con error sistemático; C2, M1 y M4 con falta de reproducibilidad y M2 no presentó datos. El resultado indica que la incertidumbre está subestimada.

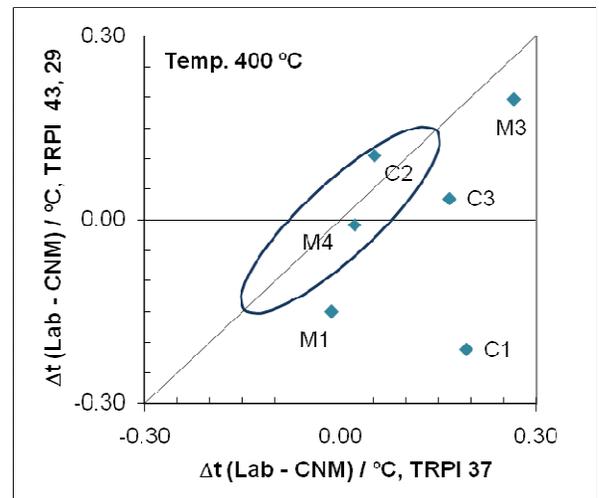


Figura 5. Comparación a 400 °C. Los laboratorios C2 y M4 resultaron dentro de lo esperado; M3 con error sistemático, C1 con falta de reproducibilidad, C3 y M1 con error sistemático y falta de reproducibilidad. M2 no presentó datos.

En el diagrama de Youden para la temperatura de 400 °C no se consideró la incertidumbre del laboratorio C1 para determinar la elipse, debido a que presentó un valor demasiado grande (0.44 °C) respecto a los demás.

3.2 Error normalizado

Para evaluar puntualmente a cada laboratorio se obtiene el error normalizado a cada temperatura de prueba con el siguiente modelo [4]:

$$E_n = \frac{|t_{LAB} - t_{CNM}|}{\sqrt{U_{LAB}^2 + U_{CNM}^2}} \quad (3)$$

Donde:

$t_{LAB} - t_{CNM}$ es la diferencia entre laboratorio participante y el CENAM, la cual se obtiene con la ecuación 1.

U_{LAB} y U_{CNM} son las incertidumbres declaradas por cada laboratorio y por el CENAM, respectivamente, en la calibración de los TRPI para cada temperatura. En la tabla 5 se presentan estos valores con $k=2$, dos laboratorios de Canadá no presentaron esta información.

t / °C	Incertidumbre / °C (k=2)					
	M1	M2	M3	M4	C1	CENAM
-35	----	0.046	0.014	0.019	0.012	0.029
100	0.019	0.050	0.014	0.020	0.009	0.013
200	0.038	----	0.014	0.020	0.011	0.014
300	0.048	----	0.041	0.20	0.019	0.058
400	0.10	----	0.042	0.20	0.44	0.059

Tabla 5. Incertidumbres de los laboratorios para cada temperatura de calibración.

Con los datos de la tabla 5 y los resultados de calibración se obtuvo el error normalizado para cada temperatura. Si $E_n \leq 1$ entonces los resultados de la comparación son congruentes con las incertidumbres declaradas. Si $E_n > 1$ entonces no existe tal congruencia.

En las tablas 6 y 7 se presentan los resultados obtenidos para cada TRPI. En negritas se ha indicado se han aquellos valores que $E_n > 1$.

t / °C	Error Normalizado, E_n (TPRI 37)				
	M1	M2	M3	M4	C1
-35	----	0.40	0.09	32.5	0.96
100	0.76	0.89	0.93	36.1	0.03
200	0.10	----	3.35	0.65	0.13
300	0.20	----	2.02	0.53	0.25
400	0.12	----	3.70	0.10	0.43

Tabla 6. Error normalizado que se obtuvo para cada laboratorio participante, con resultados del TRPI 37.

t / °C	Error Normalizado, E_n (TPRI 43)				
	M1	M2	M3	M4	C1 (TRPI 29)
-35	----	0.12	0.20	33.6	0.76
100	0.16	1.10	0.02	35.7	0.13
200	1.50	----	2.47	0.34	0.17
300	1.47	----	1.41	0.52	0.05
400	1.30	----	2.74	0.04	0.48

Tabla 7. Error normalizado que se obtuvo para cada laboratorio participante, con resultados del TRPI 43.

En la determinación del error normalizado para el laboratorio M4 se observa un valor demasiado grande para las temperaturas de -35 °C y 100 °C, debido a que la desviaciones obtenidas son de 1.1 °C y -0.9 °C respectivamente, por la magnitud de éstas desviaciones se consideran aberrantes los datos que presentó el laboratorio.

3.3 Deriva de los instrumentos de prueba

El CENAM adicionalmente, calibró los TRPI en los puntos fijos de Hg, Ga, In, Sn y Zn. De acuerdo al protocolo el CENAM midió en tres ocasiones, al inicio y después de cada etapa; el proceso de la comparación se detuvo por más de un año, después de las mediciones de la etapa 1, por lo que antes de continuar con la etapa 2 se repitieron las mediciones en CENAM.

En la figura 6 se muestra la desviación que resultó de la medición con cada TRPI en los puntos fijos, al inicio y después de cada etapa.

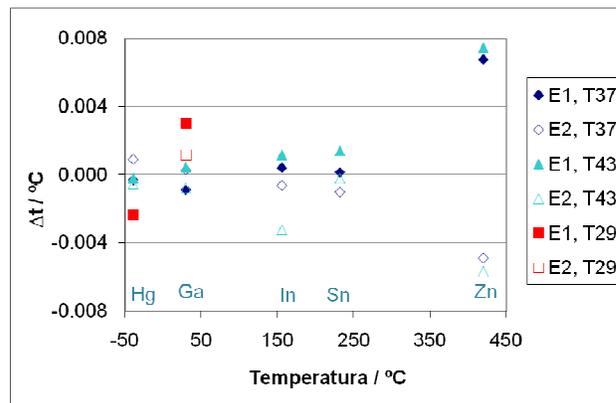


Figura 6. Deriva de los TRPI durante el proceso de la comparación para cada etapa (E1 y E2).

Esta gráfica no muestra los valores para el TRPI 29 para los puntos fijos de indio, estaño y zinc, ya que sus desviaciones resultaron muy grandes (para la etapa 1: 0.014 °C, 0.022 °C y 0.05 °C, respectivamente) debido a problemas de estabilidad como se mencionó en el punto 3.

4. CONCLUSIONES

El empleo de E_n no es suficiente para determinar el desempeño de un laboratorio que participa en una comparación. El uso del diagrama de Youden nos permite detectar posibles errores sistemáticos como fue el caso para unos laboratorios en algunas

temperaturas, que además resultaron con $E_n > 1$ y en el diagrama de Youden sus resultados están fuera del área de la elipse.

A manera de evaluación de este ejercicio de comparación, en la figura 7 se presenta una gráfica de la dispersión de las diferencias obtenidas por cada laboratorio participante para cada uno de los TRPI empleados.

La curva que se muestra en la gráfica se obtiene con el promedio de los valores para cada temperatura de prueba y da una idea del comportamiento general de los TRPI en este ejercicio.

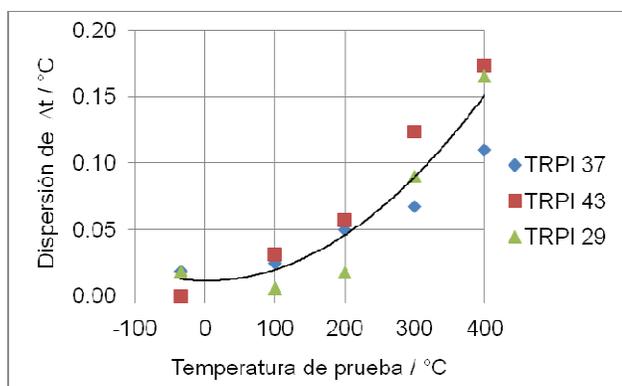


Figura 7. Dispersión de los valores de las diferencias de los resultados de todos los laboratorios.

Los valores en esta gráfica dan la equivalencia de los resultados de un laboratorio respecto a los demás para cada una de las temperaturas de prueba.

Los valores que aparecen en la figura 7 pueden ser considerados como aquellos que representan mejor la equivalencia de resultados de calibración de los laboratorios participantes en el ejercicio; en este caso laboratorios de Canadá y México. Es decir, como resultado de esta comparación se puede afirmar que los laboratorios secundarios de Canadá y México han demostrado que son equivalentes dentro de los valores que se indican en la tabla 8.

t / °C	Equivalencia / °C
-35	0.01
100	0.02
200	0.05
300	0.08
400	0.15

Tabla 8. Tabla de equivalencias entre los laboratorios secundarios de Canadá y México.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece la participación de los laboratorios secundarios indicados en la tabla 1 y el apoyo del National Research Council (NRC) de Canadá y de la entidad mexicana de acreditación, a. c. (ema) por su apoyo en la coordinación con los laboratorios secundarios.

REFERENCIAS

- [1] H. Preston-Thomas, The International Temperature Scale of 1990 (ITS-90), Metrologia, 27, 1990, 3-10.
- [2] U. Noatsch, E. Tegeler, E. Méndez-Lango, Intercomparison of the realization of the ITS-90 in the temperature range -40 °C to 420 °C between CENAM and PTB, Its Measurement and Control in Science and Industry; Volume VII; Eighth Temperature Symposium. AIP Conference Proceedings, 2003, 684, 855-860.
- [3] Youden, W. J. Industrial Quality Control, XV, 1959, 24-28.
- [4] J. Ancsin and E Méndez-Lango, Comparison of realizations of the thermometric fixed points of the ITS-90 in the range -38 °C to 420 °C between Canada and Mexico, Metrologia, 1996, 33, 415-420.