



INSTITUTO TECNOLÓGICO DE AGUASCALIENTES

CENTRO NACIONAL DE METROLOGÍA

*“Estudio de la contaminación superficial de las pesas sometidas a medio ambiente contaminado”*

Tesis de Maestría  
Para obtener el grado de:  
Maestra en Ciencias en Ingeniería Química

Presenta:  
I.Q. María Teresa López Martínez.

Asesor:  
Dr. Ulises Iván Bravo Sánchez  
M. en C. Luis Omar Becerra Santiago

Aguascalientes, Ags., a 12 de Enero de 2007.



## RESUMEN

Dentro de la metrología, la masa es la única magnitud del Sistema Internacional de Unidades que en la actualidad sigue definida en función de un prototipo físico, y por lo tanto adquiere una atención especial en la conservación de la exactitud de los patrones.

En la presente tesis se analiza la contaminación superficial de los patrones de masa de alta exactitud, fabricados en acero inoxidable; ya que este tipo de patrones son el primer eslabón de la cadena de trazabilidad en las mediciones de la magnitud de masa de un país. La contaminación superficial de los patrones, debida a la posible deposición de contaminantes presentes en el medio ambiente, puede ocasionar cambios en su valor de masa.

Se evalúa la deriva (cambio en el valor de masa) para determinar la existencia de la adhesión de contaminantes en la superficie de los patrones. La evaluación es de forma cuantitativa a través de la calibración de masa y de forma cualitativa con el análisis de reflectancia espectral. Para llevar a cabo este estudio, se caracterizan los patrones para observar si las especificaciones de la OIML R 111-1 (2004) se cumplen para la clase de exactitud de interés.

Una vez finalizados los periodos de exposición se encontró en general, que la deriva de los patrones está dentro del valor de incertidumbre experimental de la medición y por tanto no puede atribuirse a la adhesión de los contaminantes. En el caso de la reflectancia espectral, sí existe una disminución en el porcentaje de reflectancia; no obstante, esta diferencia no está presente en todas las pesas y no es un parámetro concluyente.



## DEDICATORIA

A *Dios*, por permitirme la vida hasta el día de hoy, por acompañarme siempre e iluminar mi camino. Por permitirme llegar hasta donde lo he hecho.

A *mis Padres*, por darme la libertad de tomar mis propias decisiones, por estar conmigo en los momentos de felicidad y en las adversidades, por su apoyo incondicional y simplemente por hacer de mí la mujer que ahora soy. Gracias.

A *mi hermana y familia*, por estar presentes en mi vida y hacer que mi corazón siempre esté lleno de amor, esperanza e ilusión. Los quiero mucho.

A *Guillermo Torres*, por representar un pilar fundamental en mi vida, por mostrarme el verdadero amor y la felicidad.

A *mis Amigos*, por brindarme su amistad, cariño y apoyo tanto moral como de conocimientos en la realización de mi tesis. No pongo nombres para no omitir a ninguno, pero tú, cuando leas ésto sabrás que estás incluido y que te doy las gracias por todo lo que me ayudaste. Tienen un lugar especial en mi corazón.



## AGRADECIMIENTOS

Al Instituto Tecnológico de Aguascalientes por la invitación y tramitación de la beca correspondiente para la realización de mis estudios de maestría y a la Dirección de Institutos Tecnológicos (DGIT) por otorgarme la beca y oportunidad para estudiar un postgrado.

Al Centro Nacional de Metrología (CENAM) por la aportación de los recursos y la disponibilidad de sus instalaciones para la realización del presente proyecto. Por el apoyo económico brindado a través del programa SIDEPRO.

Al Laboratorio de Tecnología de Fabricación, a toda la Dirección de Mecánica (Divisiones: Metrología de Masa y Densidad, Metrología Dimensional, Metrología de Fuerza y Presión, y Metrología de Flujo y Volumen) y a la División de Óptica y Radiometría por su participación.

Al personal del CENAM que brindó apoyo, propuestas, calibraciones, materiales y soluciones para la realización de la presente tesis.

A los asesores, sinodales y todas aquellas personas que de manera directa o indirecta estuvieron involucradas en la realización de esta investigación.



## ÍNDICE

<b>RESUMEN</b>	<b>i</b>
<b>DEDICATORIA</b>	<b>ii</b>
<b>AGRADECIMIENTOS</b>	<b>iii</b>
<b>ÍNDICE</b>	<b>iv</b>
<b>LISTA DE TABLAS</b>	<b>vii</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b>	<b>ix</b>
<b>CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Objetivos</b>	<b>4</b>
<b>1.2 Justificación</b>	<b>5</b>
<b>1.3 Hipótesis</b>	<b>7</b>
<b>CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO</b>	<b>8</b>
<b>2.1 Reseña histórica del SI, el prototipo internacional del kilogramo y el CENAM</b>	<b>8</b>
2.1.1 Sistema Internacional de Unidades	8
2.1.2 La masa y el kilogramo patrón	9
2.1.3 Centro Nacional de Metrología (CENAM)	11
<b>2.2 Conceptos básicos de metrología</b>	<b>13</b>
<b>2.3 Estudios previos sobre contaminación de los patrones de masa</b>	<b>16</b>
<b>CAPÍTULO III. EXPERIMENTACIÓN</b>	<b>24</b>
<b>3.1 Proceso de caracterización de las pesas</b>	<b>24</b>
3.1.1 Limpieza preliminar	25
3.1.2 Determinación de la rugosidad	25
3.1.3 Limpieza por ultrasonido	26



3.1.4	Mapeo superficial	27
3.1.5	Determinación de las propiedades magnéticas	28
3.1.6	Determinación del volumen y densidad	28
3.1.7	Limpieza final de las pesas	30
3.1.8	Medición de la reflectancia espectral	30
3.1.9	Determinación de masa	32
<b>3.2</b>	<b>Diseño de los contenedores</b>	<b>33</b>
3.2.1	Diseño de la base interna para la pesa	34
3.2.2	Accesorios mecánicos	34
3.2.3	Pruebas del sellado	35
<b>3.3</b>	<b>Selección de los gases contaminantes</b>	<b>36</b>
<b>3.4</b>	<b>Diseño del experimento</b>	<b>40</b>
3.4.1	Análisis estadístico del experimento con un factor	42
3.4.2	Análisis estadístico del experimento con dos factores	43
<b>3.5</b>	<b>Desarrollo de los experimentos</b>	<b>44</b>
<b>CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE DATOS</b>		<b>48</b>
<b>4.1</b>	<b>Caracterización de las pesas</b>	<b>48</b>
4.1.1	Limpieza preliminar	48
4.1.2	Rugosidad	48
4.1.3	Limpieza con ultrasonido	49
4.1.4	Mapeo superficial	51
4.1.5	Propiedades magnéticas	53
4.1.6	Volumen y densidad	54
<b>4.2</b>	<b>Masa</b>	<b>56</b>
4.2.1	Resultados de masa para pesas expuestas durante 1 mes	57
4.2.2	Resultados de masa para pesas expuestas durante 3 meses	58
4.2.3	Resultados de masa para pesas expuestas durante 6 meses	58
<b>4.3</b>	<b>Análisis estadístico de la deriva</b>	<b>59</b>
4.3.1	ANOVA para un factor	60
4.3.2	ANOVA para dos factores	60



<b>4.4 Reflectancia espectral</b>	<b>63</b>
4.4.1 Resultados de la reflectancia espectral para pesas expuestas a los contaminantes	65
<b>CONCLUSIONES</b>	<b>67</b>
<b>RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS FUTUROS</b>	<b>68</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>69</b>
<b>ANEXOS</b>	<b>74</b>
<b>A. Metrología de masa</b>	<b>74</b>
A.1 OIML R 111-1 (2004)	74
A.2 Mapeo superficial	81
A.3 Determinación de la rugosidad	82
A.4 Determinación del volumen	86
A.5 Determinación de la susceptibilidad magnética	91
A.6 Limpieza de pesas clase E <sub>1</sub>	99
A.7 Determinación de masa	100
A.8 Validación estadística de los valores de masa	105
<b>B. Monitoreo de las condiciones ambientales en los laboratorios del área de metrología mecánica</b>	<b>108</b>
<b>C. Determinación de la densidad del aire</b>	<b>109</b>
<b>D. Cálculo de la densidad del agua</b>	<b>112</b>
<b>E. Tablas de los valores críticos para las pruebas estadísticas t y F</b>	<b>115</b>
<b>F. Proceso para el cálculo del valor de masa y su validación estadística mediante las pruebas t y F</b>	<b>116</b>
F.1 Tablas de los resultados de masa para un juego de pesas	117
F.2 Validación estadística de los resultados de masa	122
<b>G. Gráficas de los resultados de reflectancia espectral</b>	<b>125</b>



## LISTA DE TABLAS

3.1	Escala IMECA de la calidad del aire.	37
3.2	Composiciones seleccionadas para la preparación de las mezclas.	39
3.3	Valores reales de las composiciones de los gases contaminantes.	39
3.4	Diseño bifactorial de experimentación.	41
3.5	Tabla del análisis de varianza para el modelo de 1 factor.	42
3.6	Tabla del análisis de varianza para el modelo de 2 factores.	44
3.7	Distribución de las pesas en los experimentos.	47
4.1	Resultados de rugosidad.	49
4.2	Resultados de densidad del alcohol empleado en la limpieza con ultrasonido.	51
4.3	Resultados obtenidos de las propiedades magnéticas.	54
4.4	Resultados del volumen.	55
4.5	Resultados de densidad.	55
4.6	Resultados iniciales de la magnitud de masa.	57
4.7	Resultados de masa para las pesas expuestas a la mezcla de gas 1 durante 1 mes.	57
4.8	Resultados de masa para las pesas expuestas a la mezcla de gas 2 durante 1 mes.	58
4.9	Resultados de masa para las pesas expuestas a la mezcla de gas 1 durante 3 meses.	58
4.10	Resultados de masa para las pesas expuestas a la mezcla de gas 2 durante 3 meses.	58
4.11	Resultados de masa para las pesas expuestas a la mezcla de gas 1 durante 6 meses.	59
4.12	Resultados de masa para las pesas expuestas a la mezcla de gas 2 durante 6 meses.	59
4.13	Resultados de la deriva en cada experimento.	59





4.14	Resultados de la ANOVA para el tipo de gas.	60
4.15	Resultados de la ANOVA para el tiempo de exposición.	60
4.16	Resultados de la ANOVA para la deriva de las pesas.	61
4.17	Resultados de los efectos para la obtención del modelo estadístico.	61
4.18	Tabla de residuales.	61
A.1	Error máximo tolerado para las pesas según su clase de exactitud.	76
A.2	Tabla de dimensiones para pesas del kg.	77
A.3	Polarización máxima, $\mu_0 M$ ( $\mu T$ ).	79
A.4	Susceptibilidad máxima, $\chi$ .	79
A.5	Valores máximos de la rugosidad superficial, ( $\mu m$ ).	80
A.6	Factores de corrección geométricos.	98
A.7	Tiempo requerido de ambientación.	101
A.8	Matriz de comparación.	102
B.1	Condiciones ambientales requeridas para las calibraciones.	108
E.1	Valores críticos para la distribución F con $\alpha = 0,05$ .	115
E.2	Valores críticos de la t de “Student” con $\alpha = 0,05$ .	116
F.1	Resultados de la prueba estadística t.	122
F.2	Resultados de la prueba estadística F.	123
F.3	Resultados promediados para la magnitud de masa.	124



## LISTA DE FIGURAS

3.1	Limpieza por ultrasonido.	27
3.2	Procedimiento para la determinación de susceptibilidad magnética.	29
3.3	Limpieza con el equipo Soxhlet.	30
3.4	Medición de reflectancia espectral.	31
3.5	Balanza C-1 000 S.	32
3.6	Diseño de los contenedores.	33
3.7	Diseño estructural de la base.	34
3.8	Arreglo de los contenedores para experimentación.	35
3.9	Modelo general de un proceso o sistema.	40
3.10	Introducción de la base y la pesa a los contenedores.	45
3.11	Contenedores cerrados herméticamente.	46
4.1	Observaciones al microscopio del solvente empleado en cada lavado.	50
4.2	Mapeo superficial, pesas 1 a 6.	52
4.3	Mapeo superficial, pesas 7 a 12.	52
4.4	Gráfica de las respuestas promedio para cada combinación de los experimentos.	62
4.5	Resultados iniciales de reflectancia espectral para las 12 pesas.	64
4.6	Resultados de la reflectancia espectral para la Pesa 1.	66
4.7	Resultados de la reflectancia espectral para la Pesa 12.	66
A.1	Forma de una pesa cilíndrica.	78
A.2	Formato para el mapeo superficial.	82
A.3	Esquema de las longitudes para la medición de rugosidad.	83
A.4	Curva R, perfil de rugosidad $R_z$ .	84
A.5	Diagrama de los diversos perfiles de rugosidad.	85
A.6	Centrado del puente de aluminio (vista superior de la Figura A.7).	92
A.7	Arreglo del susceptómetro (vista frontal).	93
A.8	Dimensiones a evaluar para la determinación de los factores geométricos.	98



A.9	Esquema del equipo Soxhlet para la limpieza de pesas.	100
G.1	Resultados de la reflectancia espectral para la Pesa 4.	125
G.2	Resultados de la reflectancia espectral para la Pesa 6.	125
G.3	Resultados de la reflectancia espectral para la Pesa 3.	126
G.4	Resultados de la reflectancia espectral para la Pesa 10.	126
G.5	Resultados de la reflectancia espectral para la Pesa 2.	127
G.6	Resultados de la reflectancia espectral para la Pesa 5.	127
G.7	Resultados de la reflectancia espectral para la Pesa 7.	128
G.8	Resultados de la reflectancia espectral para la Pesa 8.	128
G.9	Resultados de la reflectancia espectral para la Pesa 9.	129
G.10	Resultados de la reflectancia espectral para la Pesa 11.	129



## CAPÍTULO I

### INTRODUCCIÓN

La Metrología es la ciencia de las mediciones y éstas son una parte permanente e integrada a la vida diaria y que a menudo se pierde de vista. Las mediciones equivalentes tienen una importancia fundamental para los gobiernos, empresas y población en general, ayudando a ordenar y facilitar las transacciones comerciales tanto nacionales como internacionales. Así mismo, las mediciones quedan directamente relacionadas al cumplimiento de normas asegurando la calidad de productos y servicios proporcionados al consumidor. Según sus funciones y aplicación, la metrología se caracteriza como Metrología Científica, Legal ó Industrial. Esta ciencia adquiere su mayor importancia gracias a la interdependencia entre naciones (Marbán y Pellecer, 2001).

El uso de un sistema universal de unidades en la metrología ofrece un idioma global de entendimiento, compatibilidad de unidades y técnicas de medición, con lo que se adoptan patrones para la definición de cada unidad. La metrología en México está basada en el Sistema Internacional de Unidades (SI), compuesto de siete magnitudes base. La longitud, tiempo, corriente eléctrica, temperatura termodinámica, intensidad luminosa, cantidad de sustancia cuyas unidades están definidas en función de constantes físicas universales y la masa que está definida por un prototipo físico.

El prototipo internacional del kilogramo, con el que se encuentra definida la unidad en la magnitud de masa, está fabricado por una aleación 90% platino (Pt) – 10% iridio (Ir). Algunos países cuentan con patrones nacionales fabricados con esta misma aleación, ya que ofrecen una excelente estabilidad gracias a su gran resistencia a la corrosión y por la relación masa-superficie debido a su elevado valor de densidad. La diseminación de la exactitud en masa se realiza con patrones (también llamados pesas) de acero inoxidable dadas sus características físicas (no magnético, resistente a la corrosión, dureza y costo).



En este trabajo se estudian patrones de masa fabricados en acero inoxidable, por ser los que se utilizan para la diseminación de esta magnitud. Estos patrones se manipulan constantemente para la realización de servicios de calibración de otros patrones de menor clase de exactitud, de instrumentos para pesar, así como para la diseminación hacia múltiplos y submúltiplos de la unidad. Por experiencia de los metrologos, mediante el uso de los patrones y el historial de los mismos, se sabe que aquellos de valor nominal de 1 kg presentan una deriva (cambio en su valor de masa) de aproximadamente  $12 \mu\text{g}$  por año, debida al propio uso, desgaste o producto de la contaminación. Ésta última puede ser causada por el propio metrologo, por el transporte de los patrones o por el ambiente al que se encuentran expuestos.

Sin embargo, de acuerdo con la tercera verificación de prototipos nacionales de platino-iridio realizada por el BIPM (Buró Internacional de Pesas y Medidas), que concluyó en 1990, se conoce que dependiendo del proceso de manufactura, el acabado superficial y las condiciones ambientales, el incremento reversible de masa (que puede ser eliminado mediante la limpieza) es aproximadamente de  $0,5 \mu\text{g} - 3 \mu\text{g}$  por año, mientras que el incremento irreversible es de  $0,1 \mu\text{g} - 1 \mu\text{g}$  por año (Kochsiek y Gläser, 2000).

Considerando que las superficies expuestas para un prototipo de Pt-Ir es de aproximadamente  $71,60 \text{ cm}^2$  y para una pesa botón de acero inoxidable es de aproximadamente  $155,142 \text{ cm}^2$ ; tomando en cuenta el incremento máximo combinado de masa ( $4 \mu\text{g}$ ) y sabiendo que la superficie del patrón de acero inoxidable es 2,17 veces mayor respecto al de Pt-Ir, se puede estimar un incremento de masa aproximado en las pesas botón de  $9 \mu\text{g}$  por año. Debido a que la superficie expuesta de los patrones de acero es mayor, se cree que la adhesión de contaminantes sea mayor en la misma proporción.

El objetivo principal de este trabajo es analizar el efecto producido por ciertos contaminantes presentes en la atmósfera sobre la estabilidad de los patrones de masa, de acero inoxidable, al ser sometidos a atmósferas controladas.



El análisis parte desde la preparación de las muestras y fabricación de contenedores herméticos, que también son contruidos de acero inoxidable. Tanto los contenedores como las pesas recibieron un tratamiento previo para asegurar la limpieza de la superficie. Para los contenedores, el primer tratamiento fue la limpieza con detergente para material de laboratorio, seguido de una limpieza profunda empleando acetona y alcohol etílico (con estos solventes se garantiza la eliminación de impurezas y grasas). Los patrones utilizados en este estudio recibieron como tratamiento previo una serie de limpiezas mediante diversas técnicas, entre las que se incluyen: limpieza preeliminar con alcohol etílico, lavado ultrasónico y desengrasado a vapor empleando un equipo Soxhlet.

Se prosiguió con la caracterización de los patrones, con la que además de conocerse las condiciones iniciales, se logró establecer el grado de cumplimiento de los parámetros y requisitos señalados en la recomendación internacional OIML R 111-1 Edición 2004: “Pesas de clases de exactitud  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $F_1$ ,  $F_2$ ,  $M_1$ ,  $M_{1-2}$ ,  $M_2$ ,  $M_{1-3}$  y  $M_3$ . Parte I. Requerimientos metrológicos y técnicos”, para patrones de clase de exactitud  $E_1$ . Las características estudiadas fueron: la forma (dimensiones), el material, el magnetismo permanente, la susceptibilidad magnética, la densidad, el volumen y la rugosidad superficial. Como parte final de la caracterización se determinó el valor de masa inicial de los patrones, magnitud de fundamental importancia en el presente trabajo.

En la parte experimental, se seleccionaron dos mezclas de gases contaminantes con base en los criterios del Índice Metropolitano de la Contaminación del Aire (IMECA) para la Ciudad de México, considerándose como sujetos de análisis al monóxido de carbono, dióxido de azufre y bióxido de nitrógeno. La diferencia entre las mezclas es la composición del monóxido de carbono, ya que en la primera, su concentración permanece en los límites satisfactorios de los puntos IMECA, mientras que en la segunda se sobrepasan. Para los bióxidos de azufre y nitrógeno en ambas mezclas, la concentración que presentan se extralimita de lo establecido como satisfactorio.



Posteriormente, se estableció la temperatura y la presión como constantes del estudio y como factores se eligieron la mezcla de gas contaminante y el tiempo de exposición en los contenedores herméticos. Teniendo así 2 niveles para los contaminantes y 3 niveles del factor tiempo. De lo anterior, el diseño de experimentos planteado es bifactorial.

Además de determinarse la masa de los patrones, se realizaron mediciones alternas de reflectancia espectral con la finalidad de conocer la cantidad de luz reflectada sobre la superficie. Estas mediciones se realizaron antes de ser sometidos los patrones a los contaminantes y posterior a cada periodo de tiempo culminado. Se espera que estas mediciones alternativas ayuden a confirmar la adhesión de contaminantes a la superficie de las pesas, debido a una disminución en el valor de reflectancia espectral.

## 1.1 Objetivos

### General:

- Estudiar el efecto producido sobre la estabilidad de los patrones de masa fabricados de acero inoxidable al someterlos a un ambiente contaminado controlado.

### Particulares:

- Caracterizar los patrones de masa para evaluar sus condiciones iniciales y compararlas con lo establecido en la recomendación internacional OIML R 111-1 (2004), para pesas de clase de exactitud  $E_1$ .
- Determinar si existe la contaminación superficial de pesas por exposición controlada a un ambiente contaminado.
- Desarrollar un modelo que describa la deriva de los patrones en función de los contaminantes y el tiempo de exposición, para establecer periodos de calibración específicos dados los altos costos de esta actividad.



## 1.2 Justificación

Los patrones de masa de acero inoxidable son el primer eslabón de la cadena de trazabilidad de las mediciones de masa en un país. Una vez transferida la exactitud del patrón nacional a los patrones de acero inoxidable, éstos poseen un valor de masa con alta exactitud. A partir de los patrones de transferencia se realizan las calibraciones de las pesas patrón de las diversas clases de exactitud, iniciando con las pesas clase  $E_1$ , que siguiendo la cadena de trazabilidad, darán valor a las pesas  $E_2$  y así sucesivamente a las demás (Talavera, et. al., 2001).

En la bibliografía existen estudios relacionados con la contaminación de los patrones de platino – iridio (Pt-Ir) ocasionada por residuos de mercurio (Hg) en el ambiente de los laboratorios donde se realizan las calibraciones. También hay otros estudios donde se encontró que la contaminación es provocada por carbón, ozono y óxidos en patrones de Pt-Ir así como en aquellos fabricados de acero inoxidable, de acuerdo con los resultados de los diversos análisis de las técnicas de limpieza que se han realizado (Cumpson y Seah, 1994), (Schwartz y Gläser, 1994), (Cumpson y Seah, 1996).

Entre los resultados más importantes obtenidos hasta ahora por otros autores, se establece que las principales fuentes de contaminación en los patrones de ambas aleaciones son: por compuestos de carbono, óxidos metálicos y por la adsorción-desorción de vapor de agua presente en la atmósfera. Las desviaciones en el valor de masa, varían desde  $1 \mu\text{g}$  hasta  $40 \mu\text{g}$  dependiendo del tipo de contaminación, del tiempo de exposición al ambiente, así como del tiempo transcurrido una vez efectuada la limpieza. Entre los factores más importantes que se han considerado como causantes de la contaminación son: la concentración de contaminantes en la atmósfera que varían de lugar en lugar y de la cantidad de humedad relativa.

En México no se han realizado estudios similares en metrología de masa, donde se estudie el efecto de algún contaminante sobre el valor de masa de las pesas patrón de Pt-Ir o de acero inoxidable; ya que en su mayoría los artículos encontrados están enfocados al análisis de las





consecuencias de las técnicas de limpieza y no solo de la variación de masa por uso y exposición natural al ambiente.

Las pesas de acero inoxidable clase  $E_1$  además de ser los patrones de referencia final con que se calibran pesas de menor clase de exactitud, también son utilizadas en la calibración de instrumentos para pesar. Estos instrumentos son empleados en los diversos sectores de la industria, la investigación y el comercio, por mencionar algunos, y que de forma directa o indirecta afectan a las distintas transacciones comerciales y legales del país. Por lo anterior, es importante asegurar que la exactitud con que se determina el valor de masa en cualquier ámbito sea de la mejor calidad posible presentando valores de incertidumbre mínimos.

Otra razón importante para realizar este trabajo es que la masa, por ser la única magnitud base cuya unidad continúa definida en función de un artefacto físico, adquiere una atención especial para verificar constantemente su exactitud y asegurar su estabilidad. Hasta el momento las propuestas de redefinición de la unidad no han logrado establecer incertidumbres menores a las que se tienen con el prototipo físico. La estabilidad de las características metroológicas de un patrón y su valor de masa depende en gran medida del ambiente al que están expuestas. Por ello la necesidad de realizar un estudio donde pueda observarse si existe contaminación superficial de las pesas mediante la detección de la deriva de las mismas. Los factores de interés son el tipo de contaminantes y el tiempo de exposición. Con ésto se pretende definir un modelo que relacione el cambio de masa en función de los dos factores ya mencionados.

Si se logra definir dicho modelo, se podrán establecer periodos de recalibración de las pesas patrón en función de su deriva. La necesidad fundamental de tener el modelo y conocer el tiempo en que debe calibrarse cada patrón es por los altos costos que representa esta actividad.

Con respecto al impacto que tendría el resultado de este proyecto puede decirse que el CENAM, al ser el beneficiario directo, podría con fundamentos proponer periodos de calibración para las pesas patrón y así establecer la verificación de los diversos patrones de



referencia y de trabajo de las diferentes instituciones prestadoras del servicio de calibración en masa. Ésto impacta también al sector industrial, usuario de valores exactos de la magnitud de masa por sus funciones, tipo de manufactura y servicios que ofrece. También es importante citar que con esta metodología será posible verificar la calidad de las pesas de alta exactitud y conocer si cumplen con los requisitos establecidos por las normas oficiales mexicanas y las recomendaciones internacionales.

### 1.3 Hipótesis

En esta sección se establecen las hipótesis de trabajo y sus respectivas hipótesis nulas.

$H_{i1}$ : Los patrones de masa fabricados en acero inoxidable tienen cambios en su valor de masa debidos a la adhesión de contaminantes atmosféricos en su superficie.

$H_{i2}$ : El valor de reflectancia espectral se ve disminuido por la deposición de los contaminantes ambientales sobre la superficie de las pesas.

$H_{o1}$ : Los patrones de masa fabricados en acero inoxidable no presentan cambios en su valor de masa ocasionados por la adhesión de contaminantes atmosféricos en su superficie.

$H_{o2}$ : El valor de reflectancia espectral no cambia por la deposición de los contaminantes ambientales sobre la superficie de las pesas.

En términos estadísticos las hipótesis referentes a la deriva de las pesas ( $\Delta m$ ) quedarían de la siguiente forma:

$$H_{i1}: \Delta m \geq 9 \mu g / \text{año}$$

$$H_{o1}: \Delta m < 9 \mu g / \text{año}$$



## CAPÍTULO II

### MARCO TEÓRICO

En este capítulo se establecen algunos antecedentes históricos relevantes, se presentan los conceptos básicos para la comprensión del área de metrología y algunos términos indispensables sobre la metrología de la magnitud de masa.

Se hace referencia a trabajos relevantes relacionados con la contaminación de los prototipos nacionales de Pt-Ir y de los estudios basados en las comparaciones de las técnicas de limpieza y sus efectos sobre los patrones nacionales y los fabricados en acero inoxidable.

Se presentan las diferentes técnicas de análisis para observar, evaluar y cuantificar la contaminación superficial de las pesas y los resultados encontrados hasta el momento.

#### **2.1 Reseña histórica del SI, el prototipo internacional del kilogramo y el CENAM**

##### **2.1.1 Sistema Internacional de Unidades**

Con la Revolución Francesa se transformaron las transacciones comerciales a nivel mundial y con este acontecimiento surge la necesidad de establecer un sistema de unidades universal que sea aceptado y reconocido por todos los países. En 1795 se estableció de forma definitiva el Sistema Métrico Decimal en Francia con nuevas medidas y nomenclaturas (Nava Jaimes, 1997).

Los patrones del metro y del kilogramo fueron construidos ambos de platino. Estos patrones se depositaron en los Archivos de la República, en Francia, el 22 de junio de 1799. Finalmente en 1840 el sistema de medidas se internacionalizó. Entre 1870 y 1872 se creó la Comisión Internacional del Metro para dar paso a su Convención, celebrada el 20 de mayo de 1875,



cuyo tratado creó la Conferencia General de Pesas y Medidas (CGPM), el Comité y la Oficina Internacionales de Pesas y Medidas.

La Conferencia General se ha desempeñado hasta ahora como la máxima autoridad internacional en metrología científica, mientras que la Oficina Internacional de Pesas y Medidas es el laboratorio de la metrología científica a nivel mundial. En septiembre de 1889, ya se habían construido los nuevos patrones del metro y del kilogramo con la aleación de 90% platino y 10% iridio; esta aleación fue elegida por los resultados de muchas investigaciones realizadas por Henri Sainte-Claire Deville.

El 15 de marzo 1857 se acepta oficialmente en México el empleo de este sistema de medidas, siendo hasta agosto de 1890 cuando se acepta a México como integrante de la Convención Internacional del Metro y para 1891 se participa en el sorteo de los prototipos del kilogramo, asignándosele el kilogramo número 21 y en 1893 se le asignó a México el prototipo número 25 del metro.

El sistema es renovable en su conformación científica, se vigoriza y actualiza permanentemente y ha llegado hasta nuestros días como Sistema Internacional de Unidades (SI).

### **2.1.2 La masa y el kilogramo patrón**

La unidad del peso (actualmente llamada masa) resultó ser la más difícil en ser establecida. En el siglo XVIII la unidad base conocida en todas partes era la libra – marco que no tenía un patrón individual, pero su definición estaba en función de la “Pila de Carlo Magno”. Esta pila fue fabricada alrededor del siglo XV y se compone de 13 piezas de forma troncocónica en cobre que encajan unas sobre otras. La más pequeña es compacta y el resto son huecas, hasta formar una caja con tapa (Marquet, L, 1889).



En los años subsecuentes hasta nuestros días, la evolución de la unidad y su definición ha sido la siguiente:

- Año 1775, se propone el peso de una pulgada-cúbica de oro, de plata o de agua referida a dos veces la longitud del péndulo a nivel del mar.
- Año 1790, se propone que el peso de 10 pulgadas cúbicas de agua defina a la libra nacional. En ese mismo año, al cambiar la referencia de la longitud del péndulo a una latitud de 45°, la libra sería el peso de agua contenida en un vaso cúbico cuyo lado valdría un doceavo de la longitud del péndulo.
- Año 1791, se determina el peso de un volumen de agua conocido, unidad más tarde conocida como “grave”.
- Año 1793, después de las mediciones en el aire y agua de un cilindro hueco de cobre de 9 pulgadas de diámetro y 9 pulgadas de altura, empleando el procedimiento de doble pesada con referencias trazables a la Pila de Carlo Magno, se logra determinar el decímetro cúbico provisional de agua filtrada. En ese mismo año la definición de la unidad de peso queda definida como: “el peso de la cantidad de agua destilada contenida en la pinta, o el cubo de la décima parte del metro que forma el grave”.
- Año 1795, se hace la propuesta del gramo, unidad de peso cuya definición dice: “peso absoluto de un volumen de agua pura igual al cubo de la centésima parte del metro a la temperatura del hielo fundido”.
- Año 1798, se fija el valor definitivo del metro y por consecuencia viene la redefinición del kilogramo. Se determina nuevamente el peso del decímetro de agua utilizando un cilindro hueco de latón de 9 pulgadas de diámetro y 9 pulgadas de altura, siguiéndose el procedimiento de las pesadas en aire y agua.
- Año 1799, los prototipos definitivos del metro y kilogramo (K III) fueron presentados a la Comisión de pesas y medidas del Instituto Nacional. Los patrones luego fueron remitidos a los Archivos para que fueran custodiados permaneciendo ahí desde antes 1803.
- Año 1879, la Comisión Internacional del Metro ordena la fabricación de un nuevo patrón de Pt-Ir. Se realizaron miles de comparaciones entre el nuevo kilogramo con iridio y el de



1800, encontrándose que el llamado K III presenta una diferencia en su valor de masa cercano a una centésima de miligramo con respecto al nuevo kilogramo.

- Año 1880, el K III es retornado a los archivos para ser conservado bajo las mismas condiciones que hasta esa fecha. Finalmente, el actual patrón internacional de masa no es más que el mismo K III escogido en 1882 por el Comité Internacional de Pesas y Medidas por ser prácticamente igual que en 1799, que ahora es conservado bajo tres campanas de vidrio en un cofre al fondo de una bóveda del Pavillón de Breteuil en Sevres, Francia.

### 2.1.3 Centro Nacional de Metrología (CENAM)

En México al adoptarse oficialmente el sistema decimal, se establecieron las oficinas verificadoras de pesas y medidas. Al recibirse el primer patrón se puso al resguardo del Ministro de Estado y del Despacho de Fomento, Colonización e Industria del Gobierno, institución encargada de las cuestiones metrológicas del país. En años subsecuentes, la conservación de los patrones quedó a cargo de la dependencia del gobierno federal que tiene bajo su responsabilidad la aplicación de la política industrial y comercial del país (Nava y Pezet, 1997).

Una razón íntimamente relacionada con la creación del Centro Nacional de Metrología (CENAM) viene a ser el desarrollo industrial con independencia tecnológica, paso fundamental que constituye grandes retos para el país tratando de vincular el desarrollo industrial con la investigación científica. El desarrollo industrial en México inicia durante la década de los 40's, sin embargo, los mayores esfuerzos hacia un rápido crecimiento industrial datan de los años 60's y 70's (González Basurto, 1998).

Una vez reactivado el sistema de mediciones en México (en la década de los años 80's), se estableció el Sistema Nacional de Laboratorios de Pruebas y del Sistema Nacional de Calibración, en estas fechas aparece por primera vez el "Proyecto CENAM". A mitad de esta década se inicia la globalización caracterizada por la internacionalización de la industria y de



los mercados. La decisión política para modificar la infraestructura tecnológica de los estándares y normas de medición se realiza con la creación del CENAM, la legislación del tema se establece en la Ley Federal sobre Metrología y Normalización. En el año de 1994 con la entrada en vigor del Tratado del Libre Comercio (TLC) con Estados Unidos y Canadá, se inician las operaciones del Centro Nacional de Metrología (CENAM) dentro de sus instalaciones en El Marqués, Querétaro. El CENAM fue creado con el fin de apoyar el sistema metrológico nacional como un organismo descentralizado, con personalidad jurídica y patrimonio propios (Nava Jaimes, 2001), (González Basurto, 1998).

El CENAM, como laboratorio nacional primario del Sistema Nacional de Calibración, desarrolla, establece y mantiene los patrones nacionales de medición. Estos patrones son empleados como referencia en las mediciones realizadas por los laboratorios secundarios y centros de investigación; para proporcionar a su vez referencias metrológicas adecuadas a los instrumentos de medición utilizados en los procesos productivos. También ofrece servicios metrológicos como calibración de instrumentos y patrones, certificación y desarrollo de materiales de referencia, cursos especializados en metrología, asesorías y venta de publicaciones. Mantiene un estrecho contacto con otros laboratorios nacionales y con organismos internacionales relacionados con la metrología, con el fin de asegurar el reconocimiento internacional de los patrones nacionales de México y, consecuentemente, promover la aceptación de los productos y servicios de nuestro país (CENAM-1, 2006).

La misión del CENAM es apoyar a los diversos sectores de la sociedad en la satisfacción de sus necesidades metrológicas presentes y futuras, estableciendo patrones nacionales de medición, desarrollando materiales de referencia y diseminando sus exactitudes por medio de servicios tecnológicos de la más alta calidad, para incrementar la competitividad del país, contribuir al desarrollo sustentable y mejorar la calidad de vida de la población (CENAM-2, 2005).



## 2.2 Conceptos básicos de metrología

Las definiciones aquí presentadas son las que se encuentran en las normas oficiales mexicanas vigentes en la materia (NMX-Z-055-1996, NOM-008-SCFI-2002) y en el vocabulario internacional de términos básicos y generales en metrología (VIM – por sus siglas en inglés) (Pezet y Mendoza, 1997).

*Magnitud*, atributo de un fenómeno, cuerpo o sustancia que puede ser distinguido cualitativamente y determinado cuantitativamente. Una *magnitud de base* es aquella que en un sistema de magnitudes, se aceptan por convención como independientes unas de otras. Un *sistema de magnitudes*, es un conjunto de magnitudes entre las cuales existe relación.

El *Sistema Internacional de Unidades* (SI) es un sistema coherente de unidades adoptado por la Conferencia General de Pesas y Medidas (CGPM), que se encuentra vigente a nivel internacional. La *unidad* se entiende como una magnitud particular, definida y adoptada por convención, con la cual se comparan las otras magnitudes de la misma naturaleza para expresar cuantitativamente su relación con esta magnitud; las unidades pueden ser representadas mediante un símbolo designado convencionalmente para cada una de ellas. Un *sistema de unidades* para un sistema dado de magnitudes es el conjunto de unidades de base y de las derivadas, que se definen de acuerdo con reglas determinadas.

El SI se compone de siete magnitudes base que son: longitud, masa, tiempo, corriente eléctrica, temperatura termodinámica, cantidad de sustancia e intensidad luminosa. Para efectos del desarrollo de este proyecto la magnitud de interés es la masa y su unidad es el kilogramo, simbolizado con **kg**, y por definición es la masa igual a la del prototipo internacional del kilogramo [1ª y 3ª CGPM (1889 y 1901)].

El *valor de una magnitud* es la expresión cuantitativa de una magnitud particular, expresada generalmente en la forma de una unidad de medición multiplicada por un número. El *valor*





*verdadero* de una magnitud es aquel que resulta consistente con la definición de una determinada magnitud particular. Finalmente, el *valor convencionalmente verdadero* de una magnitud es el atribuido a una magnitud particular y aceptado, algunas veces por convención, como un valor que tiene una incertidumbre apropiada para un propósito determinado.

La *incertidumbre* es el parámetro asociado al resultado de una medición, que caracteriza la dispersión de los valores que podrían ser razonablemente atribuidos al mensurando. Una *medición* se define como el conjunto de operaciones que tiene por objeto determinar el valor de una magnitud. El *mensurando* es una magnitud particular sujeta a medición.

En los resultados de las mediciones es importante distinguir entre *repetibilidad* y *reproducibilidad*, la primera es la proximidad de concordancia entre los resultados de mediciones sucesivas del mismo mensurando, realizadas bajo las mismas condiciones de medición, mientras que en la segunda, las mediciones presentan condiciones variables de medición.

Así mismo, los resultados pueden presentar una *desviación*, ésta es el valor obtenido menos su valor de referencia; también una *desviación estándar experimental* para una serie de  $n$  mediciones del mismo mensurando, es la magnitud  $s$  que caracteriza la dispersión de los resultados.

Otro concepto que no debe omitirse es el de *patrón*, que es la medida materializada, instrumento de medición, material de referencia o sistema de medición destinado a definir, realizar, conservar o reproducir una unidad, uno o más valores de una magnitud para utilizarse como referencia. Los patrones de masa se identifican por su *valor nominal*, que es un valor redondeado o aproximado que sirve de guía. Los patrones se pueden clasificar en: internacional, nacional, primario, secundario, de referencia, de trabajo, de transferencia, de trabajo y viajero, dependiendo de la aplicación y de sus cualidades metrológicas.



La *trazabilidad* es la propiedad del resultado de una medición o del valor de un patrón por el cual pueda ser relacionado a referencias determinadas, generalmente patrones nacionales o internacionales, por medio de una cadena ininterrumpida de comparaciones teniendo todas éstas incertidumbres determinadas.

La *estabilidad* es la aptitud de un patrón o instrumento de medición para conservar sus características metrológicas durante el transcurso del tiempo. La estabilidad puede considerarse en función de una magnitud diferente del tiempo y es necesario mencionarlo explícitamente. Esta característica se puede expresar cuantitativamente de varias maneras, por ejemplo: por el tiempo durante el cual una característica metrológica cambia de una cantidad dada, o por la variación de una característica durante el transcurso de un tiempo dado.

La *deriva* es la variación lenta de una característica metrológica de un patrón o un instrumento de medición.

La *calibración* es el conjunto de operaciones que establecen, en condiciones especificadas, la relación entre los valores de las magnitudes indicadas por un instrumento de medición o un sistema de medición, o los valores representados por una medida materializada o un material de referencia, y los valores correspondientes de la magnitud realizada por los patrones.

Un concepto que se maneja mucho es el de *clase de exactitud* y es la clase de patrones o instrumentos de medición que satisfacen ciertos requisitos metrológicos destinados a conservar los errores dentro de los límites especificados. El *error de medición* es el resultado de una medición menos un valor verdadero; mientras que los *errores máximos tolerados* son los valores extremos de un error, tolerados por las especificaciones y reglamentos para un instrumento de medición dado.

Finalmente se presenta la definición de *exactitud* tanto de un instrumento como de una medición, este término es cualitativo y hay que resaltar que en muchas ocasiones es mal



empleado en los textos técnicos al asignarle un valor. Comúnmente se ocasionan confusiones con el término precisión, el cuál es importante señalar que es muy ambiguo y que no existe como tal en el vocabulario de metrología. Entonces, la *exactitud de un instrumento* resulta ser la aptitud de un instrumento de medición de dar respuestas próximas a un valor verdadero; y la *exactitud de medición* es la proximidad de concordancia entre el resultado de una medición y un valor verdadero del mensurando.

Existen aún mayor cantidad de definiciones y términos metrológicos, sin embargo, con los ya presentados se puede lograr un entendimiento claro del trabajo que se presenta y conociendo el vocabulario adecuado, se establece una comunicación propia y por ende una transmisión de la información y resultados de forma clara y concisa.

### **2.3 Estudios previos sobre contaminación de los patrones de masa**

De los estudios encontrados hasta ahora, la mayoría de ellos se encuentran enfocados al análisis del cambio de masa en función de las diversas técnicas de limpieza empleadas, tanto para los patrones de Pt-Ir como para los de acero inoxidable.

Las principales técnicas de evaluación para determinar la presencia de contaminantes están basadas en métodos ópticos, entre ellas se encuentran: la espectroscopia foto-electrónica de rayos X (XPS), la espectroscopia de desorción térmica (TDS) y la elipsometría, las cuales se realizan en condiciones de vacío. También están las pruebas de masa por comparación con los patrones de referencia en balanzas de alta exactitud.

Los métodos de limpieza más estudiados son: la limpieza por chorro de vapor (SJC), limpieza con ultrasonido utilizando solventes (USC), el método establecido por el BIPM y el desengrasado utilizando el equipo Soxhlet, entre otros.



Ikeda y colaboradores (1993) realizaron la comparación entre las limpiezas SJC y USC aplicando espectroscopia foto-electrónica de rayos X en patrones fabricados de Pt-Ir. Encontrándose que la velocidad de contaminación sobre las superficies recién lavadas es mayor por lo tanto el incremento del valor de masa es fácilmente detectado. Un problema en el empleo de las técnicas ópticas de análisis superficial son las condiciones de vacío en las cuales operan, ya que inhibe la posibilidad de estudiar sustancias altamente volátiles. Así mismo se altera la capa superficial de vapor de agua de la superficie, lo que representa también un cambio en el valor de masa. Aunque no es, como tal, un tipo de contaminación, se considera para la deriva de los patrones los fenómenos de adsorción y desorción del vapor de agua presente en la atmósfera. Los resultados de este estudio muestran que los hidrocarburos presentes en la atmósfera promueven reacciones de oxidación, reducción y disolución; sin embargo, el incremento en el valor de masa por estas tres reacciones puede ser despreciado. Se determinó que el incremento de masa promedio para las limpiezas SCJ y UCS después de 6 meses de exposición fue de 4,3  $\mu\text{g}$  y 16  $\mu\text{g}$  respectivamente. En una muestra la cual no fue limpiada y sí expuesta durante el mismo tiempo, se observó un incremento de 5  $\mu\text{g}$ . Otra limpieza analizada en este estudio es la realizada por erosión superficial con iones de argón, encontrándose que remueve los átomos de cobre y mercurio, estos elementos proceden del aceite empleado en la herramienta de corte durante la fabricación de las pesas. La contaminación por estos dos elementos corresponde a un incremento de masa de 3  $\mu\text{g}$  y 13  $\mu\text{g}$  respectivamente, sin que vuelvan a ser detectados posterior a la limpieza. También se detectaron carbono, oxígeno y nitrógeno que son eliminados momentáneamente con la limpieza, pero que en un mes posterior a la limpieza son nuevamente detectados sobre la superficie (Ikeda, et. al., 1993).

Taillade y colaboradores (2001) señalan que la estabilidad de los patrones de masa depende no solo de la composición de la aleación con la que estén fabricados y del acabado superficial final, si no también de las condiciones de almacenamiento y uso. Estas condiciones incluyen los efectos de la contaminación atmosférica, la influencia del tipo de limpieza y el deterioro de



la pesa como resultado del manejo. En este artículo se considera que entre los fenómenos que contaminan los patrones de masa se encuentran:

- a) El efecto de la oxidación y corrosión causado por la reacción química de los componentes de la aleación y es irreversible.
- b) La deposición de partículas de polvo, ésta es fácil de eliminar.
- c) La adsorción y desorción de diversas moléculas presentes en la atmósfera que al perder energía pueden formar un enlace con la superficie (adsorción) y subsecuentemente volver a adquirir la energía suficiente para ser liberadas de la superficie (desorción). Estos cambios de energía dependen principalmente de las condiciones ambientales.

Entre las técnicas usadas en la investigación de Taillade y colaboradores, hay métodos gravimétricos, TDS, XPS, espectroscopia iónica de masa secundaria (SIMS), espectroscopia electrónica de barrido (AES), elipsometría y métodos de análisis químicos. Con la realización de este estudio se detectó que uno de los agentes responsables de la inestabilidad de los patrones de alacrita es el isopropanol empleado en su técnica de limpieza. Sin embargo, con el método óptico de análisis se genera un gradiente de temperaturas lo que puede provocar cambios en la superficie de la muestra, incluso antes de iniciar con las pruebas lo que afecta la confiabilidad del método. Con sus observaciones confirmaron que el fenómeno de adsorción depende fuertemente de la diferencia entre la temperatura de la muestra y la temperatura de la mezcla de gas. Emplearon también un modelo teórico para la descripción de los fenómenos, basado en isothermas de adsorción BET (Brunauer, Emmett y Teller) y su principal aportación es la obtención de datos experimentales para poder reconstruir dicha isoterma a partir de esta información.

Un grupo de investigadores se enfocó en el estudio de la contaminación superficial de patrones tanto de Pt-Ir como de acero inoxidable, también analizaron algunas técnicas de limpieza y se presenta aquí un extracto de los 4 principales artículos publicados.



El primero de ellos se enfoca en la contaminación de los prototipos de Pt-Ir por mercurio (Hg). Inician comparando las características entre los patrones de acero inoxidable con respecto a los fabricados de Pt-Ir. La aleación 90% Pt-10% Ir, además de ser altamente resistente a la corrosión y oxidación, por su elevada densidad permite que la corrección por empuje del aire sea pequeña. En desventaja, los de acero inoxidable por la presencia de cromo entre sus componentes, pueden presentar una capa de óxido de aproximadamente 100 nm de espesor. Lo que es un hecho es que ambos tipos de patrones adsorben hidrocarburos presentes en la atmósfera y ésto ocasiona una adsorción y desorción de la humedad del aire. En este primer estudio, se expusieron 4 muestras en diversos laboratorios dentro del NPL (National Physical Laboratory). Para asegurar que el transporte de las pesas no tiene efecto, una muestra no expuesta fue regresada directamente para análisis después de la distribución de las demás piezas. Simultáneamente se realizó este mismo estudio en pesas de acero inoxidable usados como patrones. Las pesas de acero inoxidable presentaron contaminación por C y O como se esperaba, también se presentó el Hg pero solo en las de Pt-Ir. La muestra que se utilizó para verificar que el proceso de distribución no causara efectos, demuestra que la contaminación superficial solo es por C y O y no por Hg, ya que todo el tiempo se mantuvo en su campana y las mediciones se realizaron inmediatamente después de regresar al laboratorio. Independientemente del ángulo en el que sea analizado el espectro de cada pesa, el comportamiento de la superficie es específico y la presencia de los contaminantes es detectada a través de los picos característicos de cada uno de ellos. Sin considerar la contaminación por Hg, el incremento de masa debido a C y O en promedio es entre 10  $\mu\text{g}$  y 11  $\mu\text{g}$ . Finalmente se sugiere que los patrones fabricados de Pt-Ir se almacenen, utilicen y fabriquen en ambientes libres de Hg, o en su defecto sean sometidos a un ambiente controlado de Hg hasta su saturación y con ello ya no ganen más peso por efecto de la adsorción de dicho contaminante (Cumpson y Seah, 1994).

Una vez observado que el mercurio no afectaba a las pesas de acero inoxidable se decidió realizar el segundo estudio. Éste se enfocó específicamente en estos patrones y consiste en exponer los patrones a aire filtrado y no filtrado para observar los efectos, la técnica analítica



empleada fue la XPS y los periodos de exposición propuestos exceden los 156 días. Para este estudio se estableció que la inestabilidad de los patrones de acero inoxidable puede incrementarse debido a efectos de volumen y superficie. El movimiento de los átomos de hidrógeno (H) presentes en la atmósfera, debido al ultra alto vacío con el que se analizan las superficies, genera un incremento de masa en promedio de entre 0,7  $\mu\text{g}$  a 1,0  $\mu\text{g}$ , cantidades sumamente pequeñas por lo que son despreciadas. Sin embargo, el mayor problema que ocurre en la superficie es que, al formarse una capa delgada de óxido, ésta es cubierta por contaminación de hidrocarburos y algunas capas de agua quimisorbida y fisisorbida. Teniendo en cuenta que una monocapa de carbón, agua y óxido en la superficie incrementa la masa de los patrones de acero inoxidable en 9  $\mu\text{g}$ , 4  $\mu\text{g}$  y 17  $\mu\text{g}$  respectivamente, es importante caracterizar el estado de la composición superficial y considerar los efectos de los procedimientos de limpieza. El agua que se adsorbe sobre la superficie, depende de la humedad relativa del aire y se estima equivalente de 4  $\mu\text{g}$  a 14  $\mu\text{g}$ . Los estudios se realizaron en acero inoxidable 310 y se demostró que los diversos procedimientos de limpieza sí tienen efecto sobre la capa de contaminantes de la superficie, por el cambio en la intensidad de los picos para los compuestos de carbono y óxidos. Con este estudio logran proyectar que el incremento de masa, en un patrón de 1 kg por año sea menor a 30  $\mu\text{g}$ . Estos resultados fueron evaluados con la exposición de las muestras a aire de laboratorio filtrado. Los resultados entre las muestras expuestas al aire filtrado con respecto a las que no usaron filtro, muestran claramente como el espesor de las capas de contaminantes disminuye. Dicho filtro afecta directamente a la contaminación carbonosa pero no a la oxidación del metal. Finalmente se concluye que la contaminación carbonosa incrementa con respecto al tiempo de acuerdo con un comportamiento parabólico o logarítmico. Con la técnica XPS se observó que la capa de contaminantes carbonosos tiene grupos carboxilo con capas de agua adsorbidas por encima de ésta. El mantener las pesas en un ambiente estático con aire filtrado elimina elevadamente la posibilidad del incremento de la contaminación carbonosa (Seah, et. al., 1994).

Dado que por el momento no hay un método aceptado internacionalmente, que permita una definición del kilogramo en términos de constantes atómicas con exactitud equivalente. El



valor de masa y su correspondiente incertidumbre con la que se puede calcular la magnitud de masa del SI están comúnmente limitados por el estado superficial de los prototipos y no por la tecnología de la balanza con que se realiza la calibración. En el tercer estudio, realizado por Cumpson y Seah durante 1994 y 1995, se evaluaron incrementos de masa en patrones de Pt-Ir. Las mediciones del incremento de masa las evaluaron con una microbalanza de cristal de cuarzo (QCM) que es extremadamente sensible y exacta. Se detectó que el Hg se adsorbe rápidamente sobre las superficies limpias, en cuestión de segundos y después otra cantidad de Hg es adsorbida hasta alcanzar el equilibrio del potencial químico entre la superficie y el vapor de Hg del ambiente. Se proyecta que el incremento de masa en los prototipos de Pt-Ir por vapor saturado de mercurio es de 82  $\mu\text{g}$ , 184  $\mu\text{g}$  y 260  $\mu\text{g}$ , en 1, 5 y 10 años respectivamente. Por pequeña que sea la concentración de dicho elemento en el ambiente, éste tiende a depositarse en la superficie de los patrones de Pt-Ir. La adsorción del Hg se efectúa mediante una quimisorción rápida de una monocapa, seguida de un incremento lento y proporcional a la raíz cuadrada del tiempo de exposición. La monocapa de Hg forma una aleación ternaria Pt-Ir-Hg que incrementa la masa de un prototipo entre 25  $\mu\text{g}$  y 30  $\mu\text{g}$ . En este documento también analizan el acabado superficial de los patrones y se establece que el mejor acabado se logra con la pulidora de punta de diamante (Cumpson y Seah, 1994/95).

Una vez identificado el Hg como una de las fuentes de contaminación importante en los patrones de Pt-Ir y que al adherirse a la superficie incrementa el valor de masa de manera significativa, se decide realizar el cuarto estudio, donde se analiza un método de limpieza capaz de eliminar el Hg sin dañar la superficie. Con este estudio, también se genera un modelo teórico para calcular la contaminación carbonosa sobre la superficie de los patrones. La velocidad del incremento de masa, de acuerdo al comportamiento observado y con la proyección del modelo, se estima entre 2  $\mu\text{g/año}$  y 5  $\mu\text{g/año}$ . El método de limpieza que aquí se propone es el uso de luz ultravioleta y ozono, lo que permite una técnica de no contacto directo con el patrón. De acuerdo con los análisis de XPS los grupos funcionales del carbón identificados en la contaminación carbonosa son: C-H, C-OH, C=O y COOH y de acuerdo con los periodos de limpieza propuestos, se observa una disminución en los picos del espectro de





dichos contaminantes. Sin embargo, un periodo prolongado de limpieza mediante el método propuesto en este trabajo, genera la formación de óxidos metálicos como lo indican los espectros de XPS para el oxígeno. La técnica UV/O<sub>3</sub> intercambia la contaminación carbonosa por óxidos metálicos e hidróxidos y aún así se observa una disminución en el valor de masa de 6,2 µg en 13 minutos (Cumpson y Seah, 1996).

Otro estudio específico realizado en patrones de acero inoxidable, evalúa la eficiencia de diversas técnicas de limpieza, las comparaciones se realizaron en una balanza de alta resolución y mediante un elipsómetro automático. Se logró una completa determinación de la limpieza de la superficie de los patrones sin tener contacto directo con los mismos y se tiene alta eficiencia al obtener los resultados. Se considera que el comportamiento de adsorción de la superficie de los patrones recién limpiados depende directamente de las condiciones de vacío y de la humedad relativa del ambiente. Una ventaja fundamental del empleo del elipsómetro es que no hay contacto con la muestra y no es, por lo tanto, una técnica destructiva. Esta técnica óptica puede emplearse en condiciones de vacío o a condiciones ambientales normales, a diferencia de la XPS. Las técnicas de limpieza estudiadas fueron: limpieza en el equipo Soxhlet (lavado con etanol evaporado y condensado, con reciclaje), método del BIPM (tallado de la superficie con gamuza empapada en etanol y éter y posteriormente un lavado con inyección de vapor empleando agua bidestilada) y limpieza ultrasónica (empleando etanol o agua bidestilada). Con las mediciones realizadas, se observan las diferencias de masa entre cada una de las muestras y el estándar de referencia utilizado, lo que demuestra que para pesas de acero inoxidable la limpieza con el equipo Soxhlet y el método del BIPM son equivalentes, mientras que la limpieza con ultrasonido en etanol es la más eficiente al presentar la menor diferencia con respecto al patrón de referencia. La técnica del elipsómetro además de ser muy sensible y no destructiva, permite la determinación del espesor de las capas de contaminación que cubren la superficie de los patrones (Schwartz y Gläser, 1994).



Un estudio similar se realizó en el año 2001, donde se evaluaron los cambios en el valor de masa de las pesas de acero inoxidable para investigar cual de los 4 métodos de limpieza analizados resulta ser el mejor. Entre dichos métodos se encuentra la limpieza ultrasónica en etanol, la limpieza en el equipo Soxhlet con etanol y en agua, y el último método consiste en hervir las pesas en agua. De acuerdo con los resultados obtenidos empleando las técnicas de limpieza ya mencionadas en intervalos de 3 y 4 días, el método que presenta la menor diferencia, con respecto a los patrones de referencia, es el desengrasado con el equipo Soxhlet y etanol. Se realizaron cálculos de desviaciones estándar para cada método de limpieza y el método ya mencionado fue el que presenta los valores más pequeños para este parámetro. Así mismo se cuidó que las variaciones de las condiciones ambientales fuesen mínimas para eliminar factores que pudieran incrementar el valor de incertidumbre con el que fueron obtenidos los valores de masa. Los análisis se realizaron mediante comparación de masa con patrones de referencia en una balanza HK 1 000 con resolución de 0,1  $\mu\text{g}$ . En general, la pérdida de masa para las pesas limpiadas con el equipo Soxhlet y etanol fueron del orden de 2  $\mu\text{g}$  mientras que para el equipo Soxhlet con agua fue de 40  $\mu\text{g}$ . Los otros dos métodos presentaron variaciones entre 1  $\mu\text{g}$  y 2  $\mu\text{g}$  más que el equipo Soxhlet con etanol (Clarkson y May, 2001).



## CAPÍTULO III

### EXPERIMENTACIÓN

En este capítulo, se establece el procedimiento para la caracterización de las pesas donde los parámetros a evaluar son: dimensiones, propiedades magnéticas, densidad, volumen, rugosidad, masa y reflectancia espectral, éstos por ser los requerimientos técnicos que establece la OIML R 111-1 (2004). Se presenta la serie de técnicas de limpieza aplicadas a las pesas y a los contenedores donde serán expuestas las pesas.

Además, se plantean los criterios para la selección de las mezclas contaminantes cuyos componentes y composiciones pretenden establecer una atmósfera similar a la de la Ciudad de México. Se muestra el diseño de experimentos elegido con base en los factores de interés (mezcla de gas contaminante y tiempo de exposición).

Finalmente se expone el montaje y ejecución de los experimentos, actividad que también será descrita en este capítulo. Y se plantea la metodología estadística a emplear para el análisis de datos.

#### **3.1 Proceso de caracterización de las pesas**

Debido a que los patrones de masa fueron fabricados en el Laboratorio de Tecnología de Fabricación del Centro Nacional de Metrología, es necesario efectuar diversos tipos de limpieza para asegurar la eliminación de grasa e impurezas sobre su superficie. La evaluación de las características técnicas y metrológicas se realiza para conocer las condiciones iniciales de las pesas. Como parte fundamental de dicha caracterización se calibran las pesas en masa para darles el valor inicial de esta magnitud y partir de ahí para exponerlos a los contaminantes.



La presentación de la información se realiza de acuerdo a la secuencia seguida para la preparación de la muestra, se intercalaron la determinación de características y procedimientos de limpieza.

### **3.1.1 Limpieza preliminar**

Es una limpieza superficial simple, se utiliza alcohol absoluto grado reactivo al 90 %, papel químicamente inerte libre de pelusa. Se rocían las piezas con el solvente hasta dejarlas bien humedecidas y se frotan con el papel. La finalidad de esta limpieza es eliminar las partículas y grasa adheridas a la superficie de las pesas.

### **3.1.2 Determinación de la rugosidad**

Esta característica representa la calidad superficial de la pesa y queda directamente en función del proceso de fabricación, por lo que el acabado superficial debe ser de excelente calidad. La estabilidad en masa de los patrones depende en gran parte de este parámetro, así una superficie lisa es más estable que una superficie rugosa.

Con el uso y manejo, las pesas pueden sufrir algún rasguño que produzca un cambio en el valor de masa. Además, en estas cavidades es posible el alojamiento de polvo y suciedad. Por lo tanto, es necesario cuantificar la rugosidad. La OIML R 111-1 (2004) refiere que para el parámetro  $R_z$  y pesas clase  $E_1$ , no debe excederse  $0,5 \mu\text{m}$ .

La definición de  $R_z$  y el procedimiento detallado para la determinación de la rugosidad puede consultarse en el Anexo A.3



### 3.1.3 Limpieza por ultrasonido

Antes de ser sometidas al baño ultrasónico, las pesas se deben limpiar de forma manual para eliminar los residuos de grasa presentes sobre su superficie. Primero se vierte acetona directamente sobre la pesa y se frota con papel secante; una vez que el papel secante resbala fácilmente sobre la superficie del botón, cuerpo y base de la pesa; se repite la operación ahora con etanol para evaporar la acetona previamente usada.

El lavado con ultrasonido se efectúa en el equipo Cole-Parmer 8891, especificado para este tipo de limpiezas, y deben seguirse los pasos que a continuación se presentan:

1. Preparar material- Lavar con agua y detergente dos vasos de precipitados, enjuagar con agua destilada. Tener a la mano: alcohol etílico, papel, guantes, tijeras, hilo y dos soportes universales.
2. Verificar la calidad del solvente.- Se emplea una prueba muy sencilla, en un vidrio o espejo perfectamente limpio se colocan algunas gotas del solvente a analizar y se deja evaporar en su totalidad (a condiciones ambientales), en caso de presentar alguna mancha color blanco se determina que el solvente está contaminado por dejar residuos. Si una vez evaporado por completo el solvente, el vidrio o espejo queda igual que al principio de la prueba se dice que el solvente está en buenas condiciones.
3. Suspender las pesas por el botón.- Deben suspenderse para evitar que se golpeen, ésto con la ayuda de hilo y los soportes universales. Una vez suspendidas, se introducen a un vaso de precipitados agregando alcohol absoluto hasta quedar completamente sumergidas en el líquido.
4. Llenar la tina del baño ultrasónico con agua destilada hasta la marca que indica el equipo.

5. Efectuar el lavado.- Se realizan 3 lavados con duración de 15 minutos cada uno. Es importante cambiar el solvente usado, por solvente limpio cada vez que se culmine el tiempo. Ésto para una mejor limpieza de la superficie y lograr una buena remoción de partículas profundamente depositadas.

El la Figura 3.1 se muestra como deben suspenderse las pesas, como sumergirlas y el equipo empleado para la limpieza por ultrasonido.



*Figura 3.1 Limpieza por ultrasonido.*

### **3.1.4 Mapeo superficial**

El mapeo superficial es una revisión visual minuciosa de la superficie total de la pesa. Se debe observar cuidadosamente cada parte de la misma, la finalidad de realizar esta inspección es conocer el estado superficial del patrón y verificar que no tenga rayones, golpes o daños en la superficie que sean representativos para su identificación; lo anterior por la importancia que tiene el acabado superficial en el valor de rugosidad. Este examen es subjetivo ya que es realizado bajo el criterio visual del analista, para observar con más detalle este análisis puede consultarse el Anexo A.2.



### 3.1.5 Determinación de las propiedades magnéticas

Las propiedades magnéticas que se verifican son: la susceptibilidad magnética y el magnetismo permanente. La determinación de estos parámetros permite conocer que tan fácil de magnetizarse son los patrones, si se encuentran magnetizados y si cumplen con lo establecido en la OIML R 111-1 (2004) para pesas clase  $E_1$  de 1 kg donde se especifican los límites máximos permitidos para dichas características.

El procedimiento del susceptómetro es utilizado para la determinación de ambas propiedades de manera cuantitativa. Éste consiste en medir la fuerza de atracción o repulsión, entre un imán permanente colocado a una distancia de 50 mm sobre el plato receptor, y la muestra colocada a una distancia mayor o igual a 70 mm. El patrón de comparación es una pieza de alacrita, que es una aleación metálica cuya estructura presenta un magnetismo homogéneo y conocido. En el Anexo A.5 se encuentra establecida la metodología a seguir para determinar esta característica, así como las ecuaciones requeridas para los cálculos correspondientes de los parámetros. En la Figura 3.2 se muestra el procedimiento de medición para la evaluación de la susceptibilidad magnética y magnetismo permanente.

### 3.1.6 Determinación del volumen y densidad

El método empleado para la estimación del volumen es llamado pesada hidrostática, donde se mide el empuje que experimenta una pesa al sumergirla en un fluido de densidad conocida (agua tipo I para este estudio). Para la medición del volumen de las pesas, se efectúan pesadas de las muestras en el aire y sumergidas en el agua; tomando en cuenta las condiciones ambientales se realiza la corrección por empuje del aire (Anexo B). Los cálculos tanto del volumen como de su incertidumbre pueden consultarse en el Anexo A.4.

La densidad es un cálculo que se realiza de manera indirecta una vez obtenido el valor del volumen, con la ecuación que indica que la densidad es igual a la masa dividida entre el volumen.



*Figura 3.2 Procedimiento para la determinación de susceptibilidad magnética.*



### 3.1.7 Limpieza final de las pesas

Esta limpieza consiste en someter las pesas a un proceso de desengrasado a vapor empleando un equipo Soxhlet (Ver Figura 3.3). El principio de limpieza es el desengrasado con alcohol purificado por destilación en ciclo continuo. De acuerdo con lo establecido en el procedimiento técnico 730-AC-P.160 “Limpieza de pesas clase E<sub>1</sub>”, ésta debe efectuarse como se describe en el Anexo A.6.



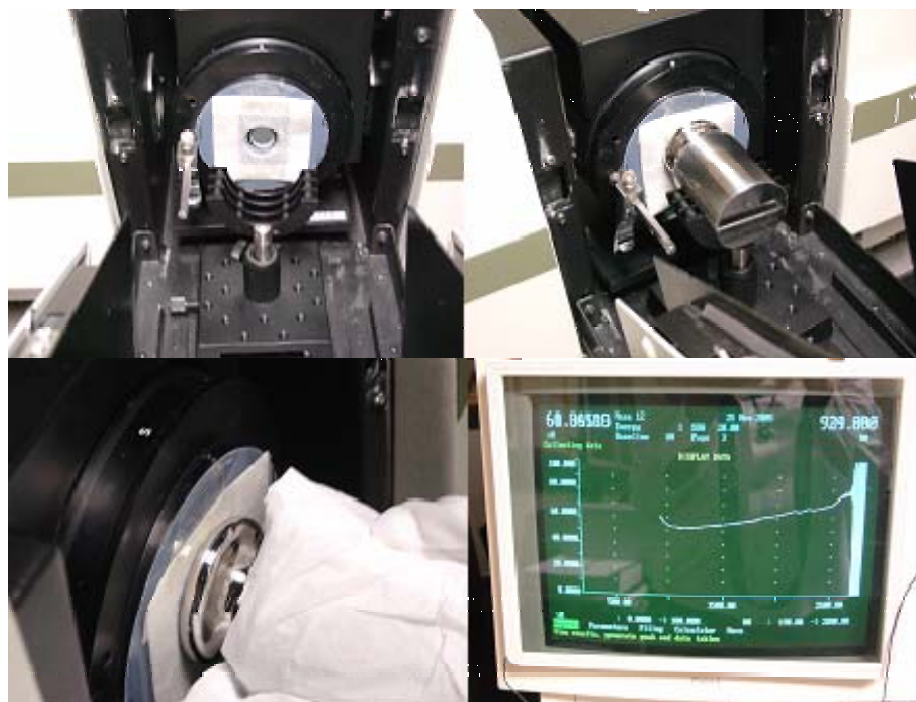
*Figura 3.3 Limpieza con el equipo Soxhlet.*

### 3.1.8 Medición de la reflectancia espectral

Con la finalidad de complementar la caracterización, se determina el valor de la reflectancia espectral antes de iniciar la exposición de los patrones a los contaminantes. La reflectancia es la relación de la radiación reflejada entre el haz incidente a ciertas condiciones y una superficie; espectral porque se evalúa dentro de la región del espectro electromagnético. Se espera que la cantidad de luz reflejada disminuya a causa de la adhesión de los contaminantes a la superficie, lo que confirmaría la presencia de contaminación en las pesas (CIE 17.4, 1987).

Esta característica no se establece en la recomendación internacional, pero es considerada como complementaria del experimento para evidenciar la presencia de contaminantes en la superficie de las pesas. Al hacer incidir este haz de luz y cuantificar la luz reflejada, se pueden identificar cambios en el valor del porcentaje de reflexión que pueden atribuirse a la adsorción de contaminantes en la superficie. Por lo tanto, este parámetro se evalúa también al finalizar los experimentos. En la Figura 3.4 se observa el equipo de medición y como se coloca la muestra para determinar la reflectancia espectral sobre el botón de la pesa.

Esta característica se mide en un espectro-fotómetro UV-visible-infrarrojo cercano, con esfera de integración de geometría 3°/T (medición casi en la normal) recubierta con un material difusor altamente reflectante. Las mediciones determinan la reflectancia total y son realizadas en un alcance de longitud de onda desde 190 nm hasta 2 700 nm (Ruiz, 1995).



*Figura 3.4 Medición de reflectancia espectral.*

### 3.1.9 Determinación de masa

Para la determinación de la masa, se utiliza la comparación por el método de doble sustitución, comúnmente conocido como método ABBA. El procedimiento de calibración y las ecuaciones requeridas para el cálculo y la obtención del valor de masa están establecidos tanto en los documentos técnicos internos de la institución como en la OIML R 111-1 (2004). Para ver paso a paso dicho método, puede consultarse el Anexo A.7. Los datos obtenidos para esta característica se validan con las pruebas estadísticas  $t$  y  $F$  que están detalladas en el Anexo A.8. En la Figura 3.5 se muestra la balanza C - 1 000 S que es donde se realiza la calibración de masa para este estudio.



*Figura 3.5 Balanza C-1 000 S.*

### 3.2 Diseño de los contenedores

Como parte de la preparación de los contenedores herméticos donde serán expuestos los patrones de masa a los gases contaminantes, está el diseño de los mismos, la selección del material y tipo de empaque a utilizarse para asegurar la hermeticidad del contenedor y la elección del material de la base donde se colocarán las pesas.

El material elegido debe ser químicamente inerte, para evitar que tanto el empaque como la base no interactúen con los gases contaminantes a emplear. Como alternativas se analizaron los siguientes materiales: teflón, nylonid, neopreno y vitón.

En la Figura 3.6 se muestra el diseño general con el cual fueron fabricados en acero inoxidable los contenedores.

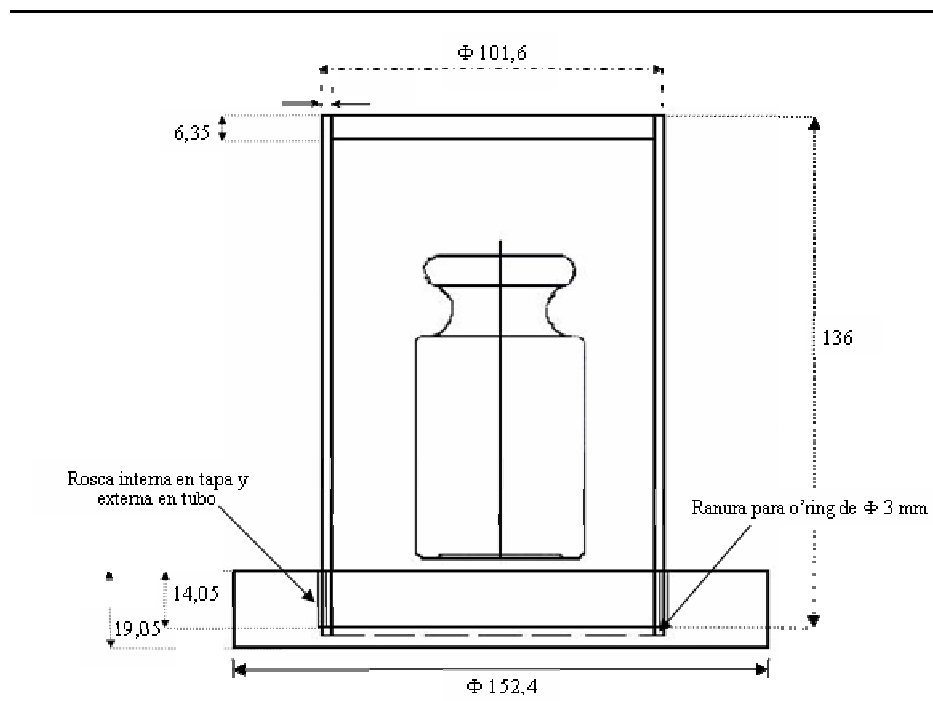


Figura 3.6 Diseño de los contenedores (acotación en mm).

### 3.2.1 Diseño de la base interna para la pesa

La base que soportará las pesas dentro de los contenedores representa un papel importante, ya que con el uso de ella se pretende que el patrón no se mueva y no se golpee contra las paredes del contenedor. En caso de suceder lo anterior el experimento quedaría invalidado por ser de suma importancia que las pesas solo tengan la influencia del gas al que están siendo expuestas.

El diseño de la estructura de la base puede verse en la Figura 3.7. Se eligió el “nylamid” que es un polímero aprobado por la SECOFI (NMX-E-202-1993-SCFI) para trabajar en contacto directo con alimentos de consumo humano sin contaminar. Otras propiedades de este material son: su estabilidad dimensional, maleabilidad, resistencia eléctrica, mecánica, química y térmica. Ésto garantiza que no contamina las pesas y no reacciona químicamente con los gases elegidos para este estudio.

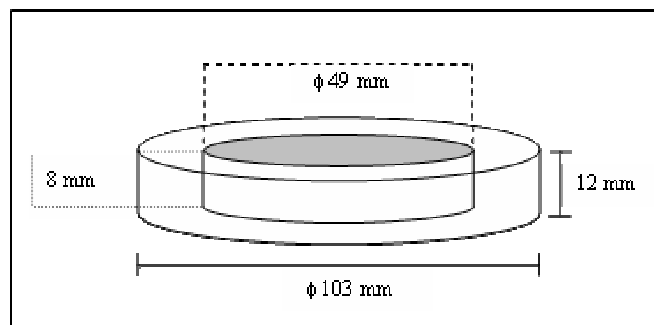


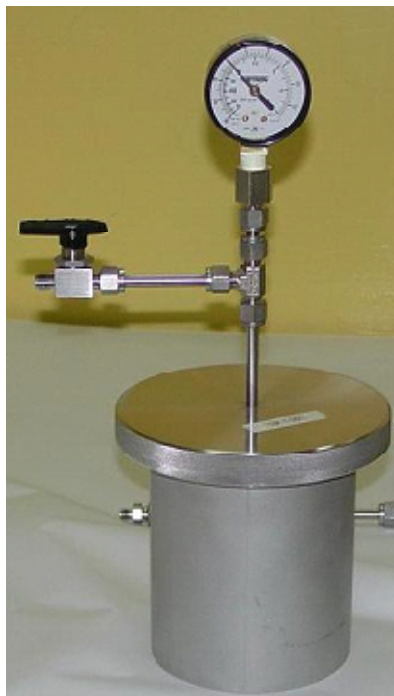
Figura 3.7 Diseño estructural de la base.

### 3.2.2 Accesorios mecánicos

Se definió el tipo de accesorios mecánicos que serán utilizados en los contenedores, tales accesorios son: tubos, válvulas y conexiones. En el caso del tubo, se utilizará “tubing” de ¼ de pulgada para el diámetro y con ello colocar las conexiones de los cilindros de gas contaminante al interior del contenedor y a las válvulas correspondientes. Las válvulas son marca Swagelok de la serie 40 de 2 vías, fabricado todo en acero inoxidable.

Las conexiones a utilizar son las comúnmente conocidas como “T” dado el arreglo que se especificó para la inyección de los gases contaminantes. Los medidores de presión que serán empleados para el monitoreo de la presión son unos manovacúómetros con alcance de 76 cm de Hg (mercurio) a  $2 \text{ kg/m}^2$ , carátula de 2 pulgadas, conexión tipo macho NPT interior de  $\frac{1}{4}$  de pulgada y marca Metron.

Para efectos de lograr el arreglo establecido en la Figura 3.8, fue necesaria la perforación de la tapa de los contenedores para unir mediante un proceso de soldadura (interna) el “tubing”, que es el canal de acceso y salida del gas y colocar con ello el resto de los accesorios.



*Figura 3.8 Arreglo de los contenedores para experimentación.*

### 3.2.3 Pruebas del sellado

Dado que los contenedores permanecerán cerrados por diferentes periodos de tiempo, es importante garantizar un sello hermético que evite fugas y que la presión, bajo la cual estarán en funcionamiento los contenedores (con los gases contaminantes) se mantenga constante.



En este caso se probaron empaques de neopreno tanto de sección plana como de sección circular, teflón en empaque de sección plana y “o’rings” de vitón. Las pruebas se realizan cerrando herméticamente el contenedor e inyectando aire seco a 202,65 kPa de presión; se observa si dicho valor no disminuye con respecto al tiempo; la hermeticidad se confirma con la adición de jabón en las uniones para poder observar claramente la presencia de alguna fuga. Una verificación final es con el contenedor sellado, sumergirlo en un recipiente con agua y observar el posible desprendimiento de burbujas así como la disminución del valor de la presión inicial.

De los empaques analizados, el neopreno no ofrece un buen sellado. Con el teflón se encontró que tampoco brinda una hermeticidad adecuada. Finalmente el vitón fue el que mejor resultados ofrece asegurando la hermeticidad de los contenedores.

### 3.3 Selección de los gases contaminantes

La selección de los gases se realizó en base al Índice Metropolitano de la Calidad el Aire (IMECA). La información considerada para esta etapa del proceso se obtuvo del sitio web <http://sima.com.mx/sima/df/contamin.html> en julio del 2003, para efectos de fundamentar la información, ésta se verificó y en la actualidad la página donde pueden verse esos mismos datos es la presentada por el Sistema Integral de Información Ambiental (SIMA) cuya dirección electrónica es: <http://www.sima.com.mx/>.

El IMECA se define como un valor representativo de los niveles de contaminación atmosférica y sus efectos en la salud dentro de una región determinada. El IMECA consta de dos algoritmos de cálculo fundamentales; el primero para la obtención de subíndices correspondientes a diferentes indicadores de la calidad del aire y el segundo para la combinación de éstos en un índice global. La función principal del IMECA es mantener informada a la población sobre la calidad del aire en la Ciudad de México, así como observar el comportamiento de los distintos contaminantes y comparar la calidad del aire entre zonas



que utilicen índices similares. La escala de valores que se maneja para la calidad del aire es presentada en la Tabla 3.1 (SIMA-1, 2006).

*Tabla 3.1 Escala IMECA de la calidad del aire.*

<b>IMECA</b>	<b>CALIDAD DEL AIRE</b>	<b>EFFECTOS</b>
0-100	Satisfactoria	Situación favorable para la realización de todo tipo de actividades.
101-200	No Satisfactoria	Aumento de molestias menores en personas sensibles.
201-300	Mala	Aumento de molestias e intolerancia relativa al ejercicio en personas con padecimientos respiratorios.
301-500	Muy mala	Aparición de diversos síntomas e intolerancia al ejercicio en la población.

Los principales contaminantes considerados para la Ciudad de México son: ozono, partículas PM-10, bióxido de nitrógeno, bióxido de azufre, monóxido de carbono, hidrocarburos, plomo y la radiación solar UV.

Por la complejidad en la preparación de las mezclas contaminantes, se eligieron como contaminantes al bióxido de nitrógeno, bióxido de azufre y monóxido de carbono. A continuación se presentan las concentraciones máximas permisibles y las consecuencias que provocan en la salud.

- Bióxido de Azufre.- El criterio para evaluar la calidad del aire es un promedio móvil de 0,13  $\mu\text{mol/mol}$  en 24 h, equivalentes a 100 puntos IMECA. Las principales características de este contaminante son: gas incoloro con olor picante que al oxidarse y combinarse con agua forma ácido sulfúrico, principal componente de la lluvia ácida.

Las principales fuentes de producción son la combustión de carbón, diesel, combustóleo, gasolina con azufre, la fundición de betas metálicas ricas en azufre, procesos industriales y





erupciones volcánicas. Entre los efectos principales que ocasiona a la salud, está la irritación de ojos y tracto respiratorio, reduce las funciones pulmonares y agrava las enfermedades respiratorias como el asma, la bronquitis crónica y el enfisema. A los materiales los corroe, deteriora los contactos eléctricos, el papel, los textiles, las pinturas, los materiales de construcción y los monumentos históricos. En la vegetación provoca lesiones en las hojas y reducción en la fotosíntesis (SIMA-2, 2006).

- **Bióxido de Nitrógeno.**- Un promedio horario máximo de  $0,21 \mu\text{mol/mol}$  es equivalente a 100 puntos IMECA. Éste es un gas café rojizo de olor picante. Se genera de la combustión a alta temperatura en industrias y vehículos y también por las tormentas eléctricas.

En cuanto a los riesgos a la salud, irrita los pulmones, agrava las enfermedades respiratorias y cardiovasculares. En los materiales ocasiona desteñimiento de pinturas. En la vegetación provoca la caída prematura de las hojas e inhibe el crecimiento. Y en general puede producir una disminución la visibilidad (SIMA-3,2006).

- **Monóxido de Carbono.**- El equivalente a 100 puntos IMECA de este contaminante es un promedio de  $11 \mu\text{mol/mol}$  en 8 horas. Es un gas incoloro e inodoro que se combina con la hemoglobina para formar la carboxihemoglobina y puede llegar a concentraciones letales. La fuente de generación es la combustión incompleta de hidrocarburos y sustancias que contienen carbono, tales como gasolina y diesel. Otra importante fuente de formación del monóxido de carbono son los incendios. En la salud, la carboxihemoglobina afecta al sistema nervioso central provocando cambios funcionales cardiacos y pulmonares, dolor de cabeza, fatiga, somnolencia, fallos respiratorios y hasta la muerte.

Se eligen índices IMECA para la fabricación de dos mezclas de gases conteniendo los tres contaminantes ya descritos, para representar una atmósfera semejante a la Ciudad de México por ser considerada una de las más contaminadas y por encontrarse ahí la mayor concentración de laboratorios secundarios de calibración.



Las concentraciones seleccionadas se calcularon con base en el límite satisfactorio de los puntos IMECA que es de 100, en la Tabla 3.2 puede observarse la composición de las mezclas contaminantes solicitadas.

*Tabla 3.2 Composiciones seleccionadas para la preparación de las mezclas.*

	<b>Mezcla 1</b>	<b>Mezcla 2</b>
Bióxido de Azufre	1 $\mu\text{mol/mol}$	1 $\mu\text{mol/mol}$
Bióxido de Nitrógeno	1 $\mu\text{mol/mol}$	1 $\mu\text{mol/mol}$
Monóxido de Carbono	5 $\mu\text{mol/mol}$	16,5 $\mu\text{mol/mol}$
Oxígeno	21 $\text{cmol/mol}$	21 $\text{cmol/mol}$
Nitrógeno	78 $\text{cmol/mol}$	78 $\text{cmol/mol}$

El certificado de garantía de la concentración, expedido por la empresa fabricante indica ciertas variaciones con respecto a lo solicitado y en la Tabla 3.3 se presenta la concentración certificada del gas, así como sus respectivos valores de incertidumbre.

*Tabla 3.3 Valores reales de las composiciones de los gases contaminantes.*

	<b>Mezcla 1</b>		<b>Mezcla 2</b>	
	Concentración	Incertidumbre	Concentración	Incertidumbre
Bióxido de Azufre	0,80 $\mu\text{mol/mol}$	$\pm 0,06 \mu\text{mol/mol}$	0,90 $\mu\text{mol/mol}$	$\pm 0,06 \mu\text{mol/mol}$
Bióxido de Nitrógeno	0,74 $\mu\text{mol/mol}$	$\pm 0,05 \mu\text{mol/mol}$	0,87 $\mu\text{mol/mol}$	$\pm 0,05 \mu\text{mol/mol}$
Monóxido de Carbono	4,90 $\mu\text{mol/mol}$	$\pm 0,12 \mu\text{mol/mol}$	16,6 $\mu\text{mol/mol}$	$\pm 0,40 \mu\text{mol/mol}$
Oxígeno	21 $\text{cmol/mol}$	$\pm 0,3 \text{cmol/mol}$	21 $\text{cmol/mol}$	$\pm 0,3 \text{cmol/mol}$
Nitrógeno	78 $\text{cmol/mol}$	$\pm 1,56 \text{cmol/mol}$	78 $\text{cmol/mol}$	$\pm 1,56 \text{cmol/mol}$

Estos gases se encuentran presurizados y su volumen es de 2,1  $\text{m}^3$  a 21  $^{\circ}\text{C}$  y 101,325 kPa ( 1 atmósfera). El factor de cobertura con el que han sido proporcionados los valores de incertidumbre es de  $k = 2$ , que equivale a un intervalo de confianza del 95,45 %.

### 3.4 Diseño del experimento

Antes de presentar el diseño de experimentos que será empleado en la presente investigación, es conveniente definir que un experimento diseñado es una prueba en la que se inducen cambios deliberados en las variables de entrada de un proceso o sistema, de modo que sea posible observar e identificar la causa del cambio o cambios en la respuesta de la variable de salida. Un proceso que está estudiándose puede representarse mediante el diagrama de la Figura 3.9, aquí podrá verse que algunas variables pueden ser controladas ( $x_1, x_2, \dots, x_p$ ), mientras que otras ( $z_1, z_2, \dots, z_q$ ) no son controlables.

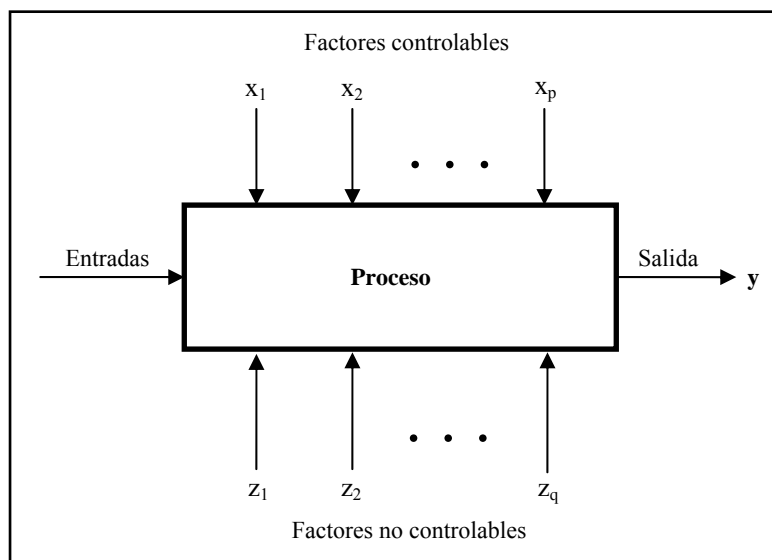


Figura 3.9 Modelo general de un proceso o sistema (Montgomery, 1991).

El diseño estadístico de un experimento es el proceso de planearlo de tal forma que, los datos que se obtengan sean adecuados, pueda ser analizado mediante métodos estadísticos y que las conclusiones que se obtengan sean válidas. La metodología estadística es un enfoque objetivo donde al analizar un proceso se consideren cambios que están expuestos a errores experimentales. Las dos partes fundamentales de un problema experimental son: el diseño del experimento y el análisis estadístico de los datos.



Los experimentos realizados para estudiar los efectos producidos por los factores de interés dentro de un diseño, se conocen como experimentos de un diseño factorial. Estos diseños resultan ser muy eficientes para la investigación de todas las posibles combinaciones de los niveles de los factores en cada ensayo completo o réplica del experimento, es decir, si existen  $a$  niveles del factor  $A$  y  $b$  niveles del factor  $B$ , entonces cada réplica del experimento contiene todas las  $ab$  combinaciones de los tratamientos. En este tipo de arreglos se dice que los factores están cruzados (Montgomery, 1991).

Para el caso particular de esta investigación, los factores de interés seleccionados para obtener un diseño de tipo bifactorial es la mezcla contaminante y el tiempo de exposición; dado que se pretende obtener un modelo donde se describa la deriva de las pesas en función del tipo de contaminantes y del tiempo de exposición a los mismos.

Por lo tanto, en el diseño bifactorial para el factor “mezcla contaminante” se tienen dos niveles, y para el factor “tiempo de exposición” se eligieron tres niveles; este diseño es el que será empleado en el presente trabajo y se muestra en la Tabla 3.4.

*Tabla 3.4 Diseño bifactorial de experimentación.*

Gas	Tiempo		
	A (1 mes)	B (3 meses)	C (6 meses)
1			
2			

Para validar los experimentos y poder realizar un análisis estadístico correcto de los datos, las pruebas se realizarán por duplicado, quedando el esquema del diseño de experimentos de acuerdo con la tabla anterior y un total de 12 experimentos.



### 3.4.1 Análisis estadístico del experimento con un factor

El análisis estadístico para determinar si los factores de estudio (tipo de contaminantes y tiempo de exposición) tienen efecto sobre la deriva de las pesas, se basa en un análisis de varianza comúnmente conocido como ANOVA. También puede encontrarse en la literatura como análisis estadístico del modelo de efectos fijos.

En esta primera sección se valorarán independientemente los efectos de cada factor como si solo se hubiesen efectuado los experimentos en función de un solo factor.

El modelo estadístico para el análisis de varianza con un factor es:

$$y_{ij} = \mu + \tau_i + \varepsilon_{ij} \quad (3.1)$$

donde  $\mu$  es la media global;  $\tau_i$  el efecto correspondiente al factor estudiado y  $\varepsilon_{ij}$  es el error aleatorio. En la Tabla 3.5 puede observarse el cálculo de la ANOVA para el análisis estadístico de un factor.

Tabla 3.5 Tabla del análisis de varianza para el modelo de 1 factor (Gutiérrez y Vara, 2004).

<b>Fuente de Variación</b>	<b>Suma de cuadrados</b>	<b>Grados de libertad</b>	<b>Media de cuadrados</b>	<b>F<sub>0</sub></b>
Tratamiento	$SS_{Trat}$	a - 1	$MS_{Trat} = \frac{SS_{Trat}}{a - 1}$	$F_0 = \frac{MS_{Trat}}{MS_E}$
Error	$SS_E$	n - a	$MS_E = \frac{SS_E}{(n - a)}$	
Total	$SS_T$	n - 1		



### 3.4.2 Análisis estadístico del experimento con dos factores

En este análisis se evalúan los efectos producidos por cada factor de estudio y la posible interacción entre ellos. Se calculan la suma de cuadrados de la respuesta promedio de cada factor y de la interacción entre ellos. Se incluye la suma del error, del subtotal y del total de cuadrados, para la evaluación de la media de cuadrados. Con ellos se obtiene finalmente el valor del estadístico F, que es el que determina si los efectos para cada factor son significativos o si el efecto por la interacción entre factores tiene influencia sobre la deriva de las pesas.

El modelo estadístico lineal se describe mediante:

$$y_{ijk} = \mu + \tau_i + \beta_j + (\tau\beta)_{ij} + \varepsilon_{ijk} \quad (3.2)$$

donde  $\mu$  es el efecto medio general;  $\tau$  el efecto correspondiente al factor A, para este estudio el tipo de gas contaminante;  $\beta$  es el efecto debido al factor B, tiempo de exposición de las pesas;  $(\tau\beta)$  corresponde al efecto de la interacción entre los dos factores de estudio y finalmente  $\varepsilon$  es el componente del error aleatorio.

En la Tabla 3.6 se presenta el análisis completo de varianza con los respectivos grados de libertad que deben calcularse para cada sección.

La ecuación para el cálculo de  $R^2$  y conocer que tanto se ajusta el modelo a los datos es:

$$R^2 = \frac{SS_{Modelo}}{SS_T} \quad (3.3)$$



donde:

$$SS_{Modelo} = SS_A + SS_B + SS_{AB} \quad (3.4)$$

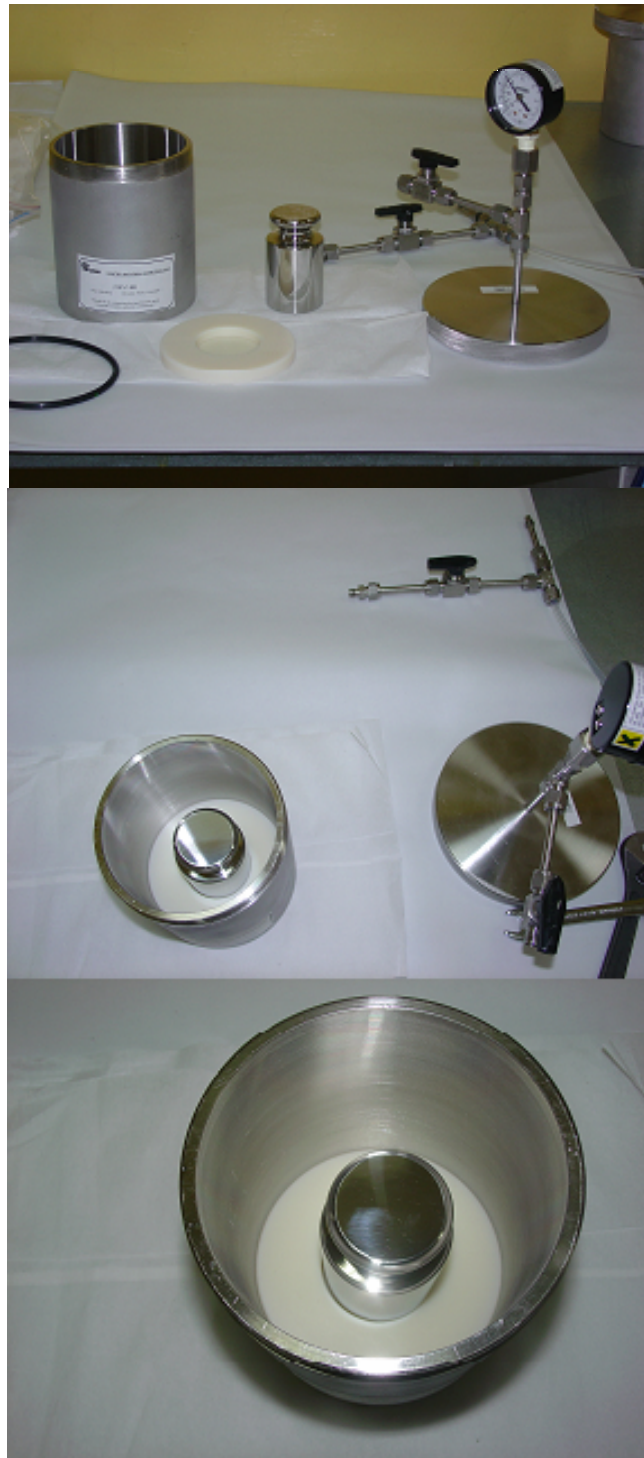
Tabla 3.6 Tabla del análisis de varianza para el modelo de 2 factores (Montgomery, 1991).

<b>Fuente de Variación</b>	<b>Suma de cuadrados</b>	<b>Grados de libertad</b>	<b>Media de cuadrados</b>	<b>F<sub>0</sub></b>
Tratamiento A	$SS_A$	a - 1	$MS_A = \frac{SS_A}{a-1}$	$F_0 = \frac{MS_A}{MS_E}$
Tratamiento B	$SS_B$	b - 1	$MS_B = \frac{SS_B}{b-1}$	$F_0 = \frac{MS_B}{MS_E}$
Interacción AB	$SS_{AB}$	(a-1) (b - 1)	$MS_{AB} = \frac{SS_{AB}}{(a-1)(b-1)}$	$F_0 = \frac{MS_{AB}}{MS_E}$
Error	$SS_E$	ab(n-1)	$MS_E = \frac{SS_E}{ab(n-1)}$	
Total	$SS_T$	abn - 1		

### 3.5 Desarrollo de los experimentos

En esta sección se explica el montaje y desarrollo de los experimentos. Se presentarán algunas imágenes para lograr la comprensión del proceso.

El primer paso es introducir la base a cada uno de los contenedores para enseguida colocar la pesa (Ver Figura 3.10). La selección de qué pesa sería la que participaría en cada experimento se eligió de manera aleatoria como lo marca la estadística para minimizar el error experimental.



*Figura 3.10 Introducción de la base y la pesa a los contenedores.*



A continuación son cerrados cada uno de los contenedores y se realiza la inyección de los gases contaminantes dejando la presión de operación establecida en 101,325 kPa. La temperatura queda considerada también como constante y es la que se mantenga en el laboratorio donde se realizan los experimentos. En la Figura 3.11 se muestran los contenedores cerrados herméticamente.



*Figura 3.11 Contenedores cerrados herméticamente.*

Es importante que la presión no varíe, motivo por el que se debe mantener un monitoreo constante de esta variable. En caso de detectarse fuga se tomarán acciones correctivas inmediatas y con ello evitar que el experimento se invalide; al fugarse el gas, la presión manométrica llegará a cero y se introducirá el aire ambiente del laboratorio donde se realizan los experimentos, con lo que los patrones ya no están expuestos a los gases contaminantes.



Con el gas inyectado se inicia con los periodos de exposición que serán de 1, 3 y 6 meses como lo establece el diseño del experimento.

Una vez culminados los tiempos de exposición se realizarán las mediciones de masa y reflectancia espectral para determinar la deriva de los patrones y obtener los datos que se emplearán en el análisis estadístico de la información.

La distribución de las pesas en los experimentos para cada mezcla de gas contaminante se muestra en la Tabla 3.7

*Tabla 3.7 Distribución de las pesas en los experimentos.*

Mezcla de Gas (x)	Experimentos					
	1 mes		3 meses		6 meses	
	$E-1a-g_x$	$E-1b-g_x$	$E-3a-g_x$	$E-3b-g_x$	$E-6a-g_x$	$E-6b-g_x$
<b>1</b>	Pesa 4	Pesa 6	Pesa 3	Pesa 10	Pesa 7	Pesa 8
<b>2</b>	Pesa 12	Pesa 1	Pesa 2	Pesa 5	Pesa 9	Pesa 11



## CAPÍTULO IV

### RESULTADOS Y ANÁLISIS DE DATOS

En esta sección se presentan los resultados obtenidos en el proceso de caracterización de las pesas y del desarrollo del diseño de experimentos propuesto para evaluar la deriva de las pesas, esto tanto en su determinación cuantitativa a través de los cambios en el valor de masa, como en su forma cualitativa con los valores obtenidos para la reflectancia espectral. Es importante mencionar que la incertidumbre de las determinaciones está dentro de especificación.

#### **4.1 Caracterización de las pesas**

##### **4.1.1 Limpieza preliminar**

En el momento de realizar la limpieza las pesas se identifican con números consecutivos del 1 al 12. Con la inspección visual a cada pesa se observa lo siguiente:

Pesa 1: Mancha pequeña oscura en el cuerpo de la pesa.

Pesa 3: Mancha blanca en el botón.

Pesa 5: Mancha blanca en el botón y no presenta el acabado espejo.

Pesa 6: Mancha blanca en el botón y no presenta el acabado espejo.

Las pesas restantes no presentan imperfecciones superficiales.

##### **4.1.2 Rugosidad**

Los resultados obtenidos de este parámetro están expresados para cada pesa, así como sus valores correspondientes de incertidumbre y desviación estándar. (Ver Tabla 4.1)



Tabla 4.1 Resultados de rugosidad.

No. de Identificación	R <sub>z</sub> (μm) Botón	Desviación Estándar (μm)	Incertidumbre (± μm) con <i>k</i> = 2	R <sub>z</sub> (μm) Cuerpo	Desviación Estándar (μm)	Incertidumbre (± μm) con <i>k</i> = 2
Pesa 1	0,09	0,03	0,02	0,24	0,06	0,03
Pesa 2	0,10	0,01	0,01	0,18	0,03	0,02
Pesa 3	0,10	0,01	0,02	0,24	0,02	0,02
Pesa 4	0,08	0,01	0,01	0,22	0,04	0,02
Pesa 5	0,21	0,02	0,02	0,22	0,02	0,02
Pesa 6	0,23	0,03	0,03	0,34	0,05	0,03
Pesa 7	0,06	0,01	0,01	0,21	0,03	0,02
Pesa 8	0,06	0,01	0,01	0,18	0,10	0,05
Pesa 9	0,06	0,01	0,01	0,20	0,02	0,02
Pesa 10	0,07	0,02	0,02	0,16	0,03	0,02
Pesa 11	0,06	0,01	0,01	0,25	0,08	0,04
Pesa 12	0,06	0,01	0,02	0,16	0,02	0,01

Los resultados presentados en la Tabla 4.1 muestran que el acabado superficial de las pesas cumple con lo establecido en la OIML R 111-1 (2004), siendo que todos los valores están por debajo del 0,5 μm (valor máximo permitido) para esta característica.

### 4.1.3 Limpieza con ultrasonido

Una forma de corroborar que la limpieza con este método resulta efectiva es revisar el solvente a desechar en cada lavado y observarlo al microscopio. Observándose que la concentración de partículas suspendidas disminuye con cada lavado como se muestra en la Figura 4.1. Debe recordarse que se realizaron 3 lavados en lapsos de 15 minutos cada uno a cada pesa.

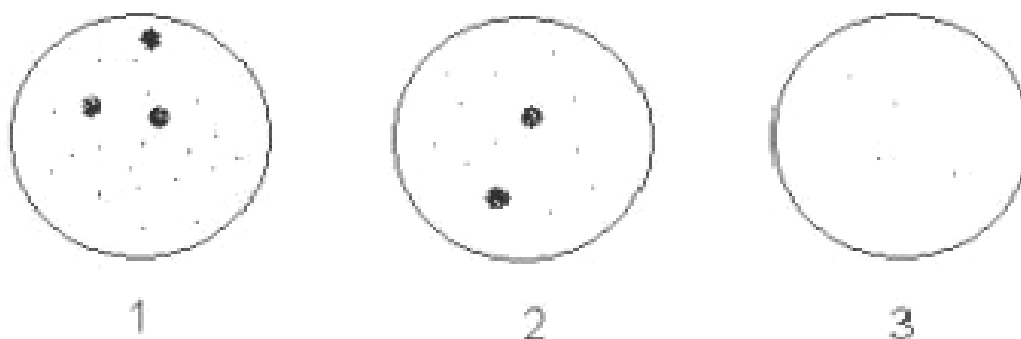


Figura 4.1 Observaciones al microscopio del solvente empleado en cada lavado.

El círculo 1 es el primer lavado y puede verse una mayor concentración de partículas desprendidas de la superficie de la pesa, en el caso del lavado 2 las partículas disminuyen y el tercer lavado muestra como la presencia de solutos ya es mínima.

Otra forma de evaluar la eficiencia de esta limpieza es a través de la determinación de la densidad del solvente en cada lavado. Si la densidad de líquido se incrementa, podemos inferir que el líquido contiene impurezas que se desprenden de la superficie de las pesas y con los subsecuentes lavados, la densidad deberá decrecer al valor del compuesto puro.

Este análisis se realiza con un densímetro calibrado marca Anton Paar (CNM-CC-730-088-2005) y se hacen 10 lecturas para cada muestra a 20°C, el procedimiento a emplear es el 730-AC-P.163 titulado “Calibración de la densidad de líquidos utilizando un densímetro de frecuencia”.

Para la muestra del solvente se recolecta un volumen de 8 ml de cada lavado para cada una de las 12 piezas que conforman el conjunto de experimentación. De forma tal que, solo se realiza una medición para cada lavado, dado el alto costo y tiempo de este tipo de análisis.

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.2. La incertidumbre de estas mediciones es de  $\pm 0,000\ 07\ \text{g/cm}^3$  con un factor de cobertura de  $k = 2$ .



Tabla 4.2 Resultados de densidad del alcohol empleado en la limpieza con ultrasonido.

Identificación	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )
0 (alcohol puro)	0,789 41
1 (alcohol primer lavado)	0,793 12
2 (alcohol segundo lavado)	0,790 22
3 (alcohol tercer lavado)	0,790 08

De acuerdo con la hoja de seguridad del etanol absoluto, el valor de la densidad es de 0,789 3 g/cm<sup>3</sup>, y considerando el valor de incertidumbre obtenido; se observa que la muestra 0, correspondiente a alcohol puro, se encuentra muy cercano al valor especificado, por lo que se determina que el solvente empleado para la limpieza se encuentra en buenas condiciones.

Es claramente notable un incremento en el valor de la densidad del solvente al incrementar la cantidad de partículas que están desprendiéndose de los patrones, así mismo conforme avanza el procedimiento y se llega al tercer lavado, el valor de la densidad comienza nuevamente a acercarse hacia su valor original.

#### 4.1.4 Mapeo superficial

De forma general se considera que el estado superficial de las pesas es característico ya que como se verá en las Figuras 4.2 y 4.3, algunas de ellas presentan una serie de rayones que diferencian a unas pesas de otras. Las pesas 3 y 6 presentan unas marcas consideradas como desgaste. La pesa 5 presenta un defecto (falta de material), lo anterior se observa sobre el cuerpo de la pesa. La mayoría de las bases se encuentran menos rayadas que los botones. En las figuras ya mencionadas, aquellas rayas de color más oscuro son rayones severos y con mayor profundidad, mientras que los de color más claro son rayones superficiales.

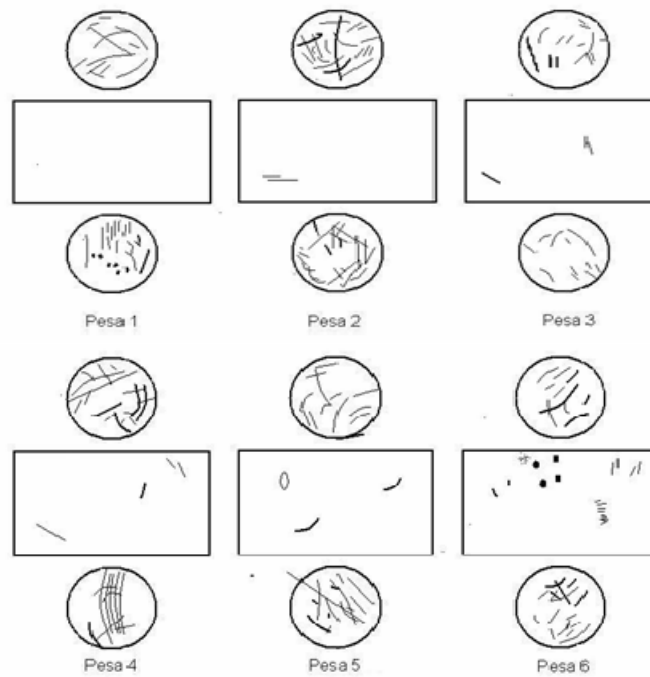


Figura 4.2 Mapeo superficial, pesas 1 a 6.

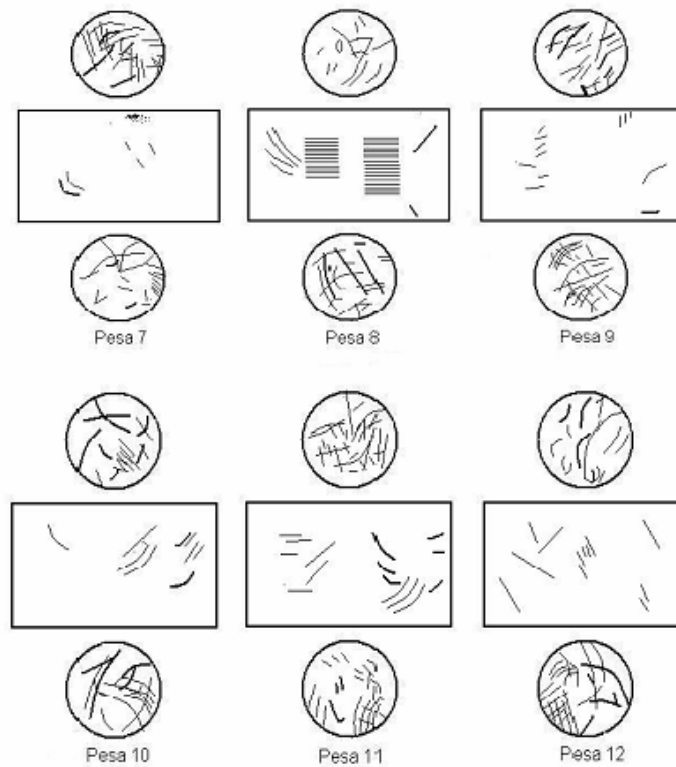


Figura 4.3 Mapeo superficial, pesas 7 a 12.



#### 4.1.5 Propiedades magnéticas

Siguiendo la metodología de medición y cálculo establecida en el anexo A.5 se mide la susceptibilidad magnética y magnetismo permanente de los patrones.

Los valores de las dimensiones, necesarios para los cálculos, se evaluaron directamente de forma física mediante un calibrador vernier digital y se toman los promedios de las siguientes características:

Diámetro del cuerpo = 48,122 cm

Diámetro del botón = 42,789 cm

Diámetro del cuello = 27,261 cm

Altura total de la pesa = 80,339 cm

Altura del cuerpo de la pesa = 58,606 cm

Los valores de susceptibilidad magnética y magnetización de las pesas están concentrados en la Tabla 4.3. Los valores de incertidumbre para estas mediciones están entre el 10 % y el 20%, sin que con ello el método del susceptómetro sea menos eficiente.

Es importante resaltar que los resultados para ambas características presentan una diferencia significativa con respecto a lo establecido en la recomendación internacional (ver anexo A.1 para observar las especificaciones). Con lo anterior resulta necesaria la realización de pruebas previas de mediciones de masa, para asegurar que con estas pesas no se obtengan lecturas erróneas debidas a la generación de campos magnéticos entre la celda de pesaje y la propia pesa. De forma tal que la balanza además de tener repetibilidad en las lecturas, presente valores de desviación estándar aceptables y que los valores de incertidumbre sean mínimos o al menos cumplan con el 1/3 del EMT.





Los resultados de las mediciones de masa presentan valores de desviación estándar aceptables y los cálculos de masa pueden entonces realizarse con incertidumbres menores al 1/3 del EMT. La balanza tiene buena repetibilidad a pesar de que las pesas presentan valores de susceptibilidad magnética elevados y magnetismo permanente considerable como ya se había mencionado.

*Tabla 4.3 Resultados obtenidos de las propiedades magnéticas.*

<b>No. de Identificación</b>	<b>Susceptibilidad Magnética (adimensional)</b>	<b>Magnetismo (<math>\mu\text{T}</math>)</b>
Pesa 1	0,476 294	14,415
Pesa 2	0,446 551	15,478
Pesa 3	0,504 723	3,623
Pesa 4	0,485 882	16,346
Pesa 5	0,489 100	15,722
Pesa 6	0,275 429	11,779
Pesa 7	0,163 856	28,304
Pesa 8	0,479 280	29,126
Pesa 9	0,457 027	45,238
Pesa 10	0,440 179	19,244
Pesa 11	0,483 682	6,980
Pesa 12	0,523 876	11,228

#### 4.1.6 Volumen y densidad

De acuerdo con el procedimiento utilizado para la determinación del volumen, los datos obtenidos se deben validar con las pruebas estadísticas correspondientes, y los resultados se presentan en la Tabla 4.4 con sus respectivos valores de incertidumbre.

Estos valores juegan un papel importante ya que al momento de realizar las determinaciones de masa, son empleados como dato de entrada, por lo anterior es necesario que se determine el volumen con incertidumbres pequeñas.



Tabla 4.4 Resultados del volumen.

<b>Identificación</b>	<b>Volumen a 20°C (cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Incertidumbre (± cm<sup>3</sup>) <i>k</i> = 2</b>
Pesa 1	126,582	0,010
Pesa 2	126,578	0,010
Pesa 3	126,572	0,010
Pesa 4	126,570	0,010
Pesa 5	126,577	0,010
Pesa 6	126,578	0,010
Pesa 7	126,286	0,010
Pesa 8	126,580	0,010
Pesa 9	126,581	0,010
Pesa 10	126,576	0,010
Pesa 11	126,578	0,010
Pesa 12	126,582	0,010

Como ya se ha mencionado, la densidad es un cálculo indirecto a partir del valor del volumen. En la Tabla 4.5 se muestran los resultados de la densidad. El valor de incertidumbre obtenido para estos cálculos es de  $\pm 0,001\ 20\ \text{g/cm}^3$ .

Tabla 4.5 Resultados de densidad.

<b>Identificación</b>	<b>Densidad (g/cm<sup>3</sup>) <i>k</i> = 2</b>
Pesa 1	7,900 14
Pesa 2	7,900 15
Pesa 3	7,900 59
Pesa 4	7,900 70
Pesa 5	7,900 32
Pesa 6	7,900 26
Pesa 7	7,918 75
Pesa 8	7,900 37
Pesa 9	7,900 40
Pesa 10	7,900 45
Pesa 11	7,900 18
Pesa 12	7,900 15



## 4.2 Masa

En esta sección se encuentra contenida la información de la deriva de los patrones. El estudio se basa en el análisis de la variación en el valor de masa que presentan los patrones una vez que se exponen a los contaminantes.

Al presentar los resultados de la magnitud de masa, las unidades empleadas son los miligramos (mg), es importante aclarar que siendo el valor nominal 1 kg, éste se considera como cero y los valores obtenidos de la calibración de cada una de las pesas en estudio, se muestran como desviaciones positivas o negativas con respecto a dicho valor nominal. En el Anexo F, se muestra un ejemplo del cálculo completo de masa con su respectiva validación estadística. Lo mostrado en dicho anexo, se realiza para la obtención del valor de masa de cada pesa presentada en esta sección; tanto valor inicial como final una vez expuestas a los gases contaminantes

En la Tabla 4.6 se presentan los resultados iniciales del valor de masa. El valor de incertidumbre obtenido para las mediciones es de  $\pm 0,019$  mg. Comparando este valor con lo establecido en la recomendación internacional OIML R 111-1 (2004), que dice que el valor máximo de incertidumbre es igual a 1/3 del EMT (error máximo tolerado) y que equivale a 1/3 ( $\pm 0,5$  mg), entonces el valor máximo de incertidumbre es igual a  $\pm 0,167$  mg.

Por lo tanto, los valores obtenidos tienen una incertidumbre por debajo del máximo establecido en la recomendación internacional. Sin embargo, con respecto al error máximo tolerado se aprecia que la desviación que presentan los patrones para este estudio es significativa.

Lo que estos resultados muestran es que, por exactitud del valor de masa, los patrones no pertenecen a la clase de exactitud  $E_1$ , no obstante, no implica ningún impedimento o riesgo para poder realizar la exposición de las pesas a los contaminantes. Es aquí la importancia de su



caracterización inicial y conocer con valores de incertidumbre mínimos el valor inicial de la masa de cada una de las 12 pesas a estudiar.

Tabla 4.6 Resultados iniciales de la magnitud de masa.

	<b>Valor Nominal</b>	<b>Desviación de masa (mg)</b>
<b>Pesa 1</b>	1kg	+ 13,547
<b>Pesa 2</b>	1kg	- 14,630
<b>Pesa 3</b>	1kg	- 6,924
<b>Pesa 4</b>	1kg	- 17,395
<b>Pesa 5</b>	1kg	- 1,364
<b>Pesa 6</b>	1kg	- 0,841
<b>Pesa 7</b>	1kg	+ 27,204
<b>Pesa 8</b>	1kg	+ 28,765
<b>Pesa 9</b>	1kg	+ 40,021
<b>Pesa 10</b>	1kg	+ 7,249
<b>Pesa 11</b>	1kg	- 10,540
<b>Pesa 12</b>	1kg	+ 16,279

#### 4.2.1 Resultados de masa para pesas expuestas durante 1 mes

En la Tabla 4.7 y 4.8 se muestran los valores de masa inicial y final de las pesas que fueron expuestas durante un mes a la mezcla de gas 1 y mezcla de gas 2 respectivamente, también se presenta la deriva encontrada y el error relativo porcentual obtenidos para cada una.

Tabla 4.7 Resultados de masa para las pesas expuestas a la mezcla de gas 1 durante 1 mes.

	<b>Valor Nominal</b>	<b>INICIAL</b> <b>Desviación de masa (mg)</b>	<b>Incert.</b> <b>(mg)</b> $k = 2$	<b>FINAL</b> <b>Desviación de masa (mg)</b>	<b>Incert.</b> <b>(mg)</b> $k = 2$	<b>Deriva</b> <b>(mg)</b>	<b>Error relativo</b> <b>%</b>
<b>Pesa 4</b>	1kg	-17,395	0,019	-17,384	0,019	-0,011	0,063
<b>Pesa 6</b>	1kg	-0,841	0,019	-0,846	0,019	0,005	0,595



Tabla 4.8 Resultados de masa para las pesas expuestas a la mezcla de gas 2 durante 1 mes.

	Valor Nominal	INICIAL	Incert. (mg) $k = 2$	FINAL	Incert. (mg) $k = 2$	Deriva (mg)	Error relativo %
		Desviación de masa (mg)		Desviación de masa (mg)			
<b>Pesa 1</b>	1kg	13,547	0,019	13,529	0,019	-0,018	0,133
<b>Pesa 12</b>	1kg	16,279	0,019	16,266	0,019	-0,013	0,080

#### 4.2.2 Resultados de masa para pesas expuestas durante 3 meses

En el caso de las pesas que fueron expuestas a 3 meses los resultados están en la Tabla 4.9 para la mezcla de gas 1 y en la Tabla 4.10 para la mezcla de gas 2.

Tabla 4.9 Resultados de masa para las pesas expuestas a la mezcla de gas 1 durante 3 meses.

	Valor Nominal	INICIAL	Incert. (mg) $k = 2$	FINAL	Incert. (mg) $k = 2$	Deriva (mg)	Error relativo %
		Desviación de masa (mg)		Desviación de masa (mg)			
<b>Pesa 3</b>	1kg	-6,924	0,019	-6,925	0,019	0,001	0,014
<b>Pesa 10</b>	1kg	7,249	0,019	7,257	0,019	0,008	0,110

Tabla 4.10 Resultados de masa para las pesas expuestas a la mezcla de gas 2 durante 3 meses.

	Valor Nominal	INICIAL	Incert. (mg) $k = 2$	FINAL	Incert. (mg) $k = 2$	Deriva (mg)	Error relativo %
		Desviación de masa (mg)		Desviación de masa (mg)			
<b>Pesa 2</b>	1kg	-14,630	0,019	-14,625	0,019	-0,005	0,034
<b>Pesa 5</b>	1kg	-1,364	0,019	-1,372	0,019	0,008	0,587

#### 4.2.3 Resultados de masa para pesas expuestas durante 6 meses

En la Tabla 4.11 y 4.12 puede verse los resultados del valor de masa para las pesas 7 y 8 sometidas a la mezcla de gas 1 y las pesas 9 y 11 sometidas a la mezcla de gas 2, expuestas durante 6 meses. Se muestra además de la deriva, el error relativo porcentual.



Tabla 4.11 Resultados de masa para las pesas expuestas a la mezcla de gas 1 durante 6 meses.

	Valor Nominal	INICIAL	Incert. (mg) $k = 2$	FINAL	Incert. (mg) $k = 2$	Deriva (mg)	Error relativo %
		Desviación de masa (mg)		Desviación de masa (mg)			
<b>Pesa 7</b>	1kg	27,204	0,019	27,197	0,019	-0,007	0,026
<b>Pesa 8</b>	1kg	28,765	0,019	28,766	0,019	0,001	0,003

Tabla 4.12 Resultados de masa para las pesas expuestas a la mezcla de gas 2 durante 6 meses.

	Valor Nominal	INICIAL	Incert. (mg) $k = 2$	FINAL	Incert. (mg) $k = 2$	Deriva (mg)	Error relativo %
		Desviación de masa (mg)		Desviación de masa (mg)			
<b>Pesa 9</b>	1kg	40,021	0,019	40,055	0,019	0,034	0,085
<b>Pesa 11</b>	1kg	-10,540	0,019	-10,539	0,019	-0,001	0,009

### 4.3 Análisis estadístico de la deriva

En la Tabla 4.13 se presentan los valores en miligramos (mg) de la deriva observada en cada experimento. Son estos valores la base para realizar el análisis estadístico y determinar si existen efectos significativos causados por los factores estudiados.

Tabla 4.13 Resultados de la deriva en cada experimento (mg).

Mezcla de Gas (x)	Experimentos					
	1 mes		3 meses		6 meses	
	$E-1a-g_x$	$E-1b-g_x$	$E-3a-g_x$	$E-3b-g_x$	$E-6a-g_x$	$E-6b-g_x$
<b>Gas 1</b>	-0,011	0,005	0,001	0,008	-0,007	0,001
<b>Gas 2</b>	-0,013	-0,018	-0,005	0,008	0,039	-0,001



### 4.3.1 ANOVA para un factor

Los datos obtenidos como resultados de los análisis de varianza para cada factor de manera independiente se presentan en la Tabla 4.14 para el tipo de gas y en la Tabla 4.15 para los tres niveles de tiempo que se manejaron en los experimentos. Los cálculos se realizan con un intervalo de confianza de aproximadamente el 95% ( $\alpha = 0,05$ ).

Tabla 4.14 Resultados de la ANOVA para el tipo de gas.

Variación	Suma Cuadrados	G.L	Media Cuadrados	F <sub>0</sub>	F de tabla $\alpha = 0,05$
Tipo de Gas	0,000 014 1	1	0,000 014 1	0,060 009 9	4,96
Error	0,001 081 5	10	0,000 234 7		
Total	0,002 360 9	11			

Tabla 4.15 Resultados de la ANOVA para el tiempo de exposición.

Variación	Suma Cuadrados	G.L	Media Cuadrados	F <sub>0</sub>	F de tabla $\alpha = 0,05$
Tiempo de Exposición	0,000 630 2	2	0,000 315 1	1,638 451 5	4.26
Error	0,001 730 8	9	0,000 192 3		
Total	0,002 360 9	11			

Observe que en ninguno de los casos, el valor de F<sub>0</sub> es mayor que el valor de la tabla, por lo cual se concluye que no existe efecto significativo de los factores analizados.

### 4.3.2 ANOVA para dos factores

Los resultados finales de la ANOVA incluyendo a los dos factores y a la interacción entre ellos se muestran en la Tabla 4.16. También se obtiene el valor del intervalo de confianza con  $\alpha = 0,05$ .



Tabla 4.16 Resultados de la ANOVA para la deriva de las pesas.

Variación	Suma Cuadrados	G.L	Media Cuadrados	F <sub>0</sub>	F de tabla $\alpha = 0,05$
<b>A</b>	0,000 014 1	1	0,000 014 1	0,078 132 2	5,99
<b>B</b>	0,000 630 2	2	0,000 315 1	1,748 035 1	5,14
<b>Subtotal</b>	0,001 279 4				
<b>AB</b>	0,000 635 2	2	0,000 317 6	1,761 904 7	5,14
<b>Error</b>	0,001 081 5	6	0,000 180 3		
<b>Total</b>	0,002 360 9	11			

Los valores obtenidos para cada uno de los efectos del modelo están contenidos en la Tabla 4.17, mientras que en la Tabla 4.18 pueden observarse los resultados de los residuales.

Tabla 4.17 Resultados de los efectos para la obtención del modelo estadístico.

Niveles	1	2	3
$\mu$	0,007		
$\tau_i$	-0,007 5	-0,005 333	
$\beta_j$	-0,016 25	-0,004	0,001
$(\tau\beta)_{ij}$	0,013 75	0,009	-0,003 5
	-0,000 917	0,003 833	0,016 333
$y_{ijk}$	-0,003	0,004 5	-0,003
	-0,015 5	0,001 5	0,019

Tabla 4.18 Tabla de residuales.

(x)	E-1a-g <sub>x</sub>	E-1b-g <sub>x</sub>	E-3a-g <sub>x</sub>	E-3b-g <sub>x</sub>	E-6a-g <sub>x</sub>	E-6b-g <sub>x</sub>
<b>1</b>	-0,008	0,008	-0,003 5	0,003 5	-0,004	0,004
<b>2</b>	0,002 5	-0,002 5	-0,006 5	0,006 5	0,02	-0,02

Se calcula el valor de  $R^2$  para evaluar si el modelo obtenido se ajusta correctamente a los datos.

$$R^2 = 0,541 915$$

De acuerdo con los resultados obtenidos, el análisis de varianza reporta que ninguno de los factores analizados, ni la interacción de ambos, tienen algún efecto significativo sobre la





deriva de las pesas. Además, el modelo no se ajusta correctamente a los datos, debido al valor de  $R^2$  que solo alcanza un 54% de correlación con respecto a los datos obtenidos durante la realización de los experimentos.

Para este análisis estadístico se incluye la gráfica donde se muestra la respuesta promedio el efecto de cada combinación del diseño del experimento (Ver Figura 4.4).

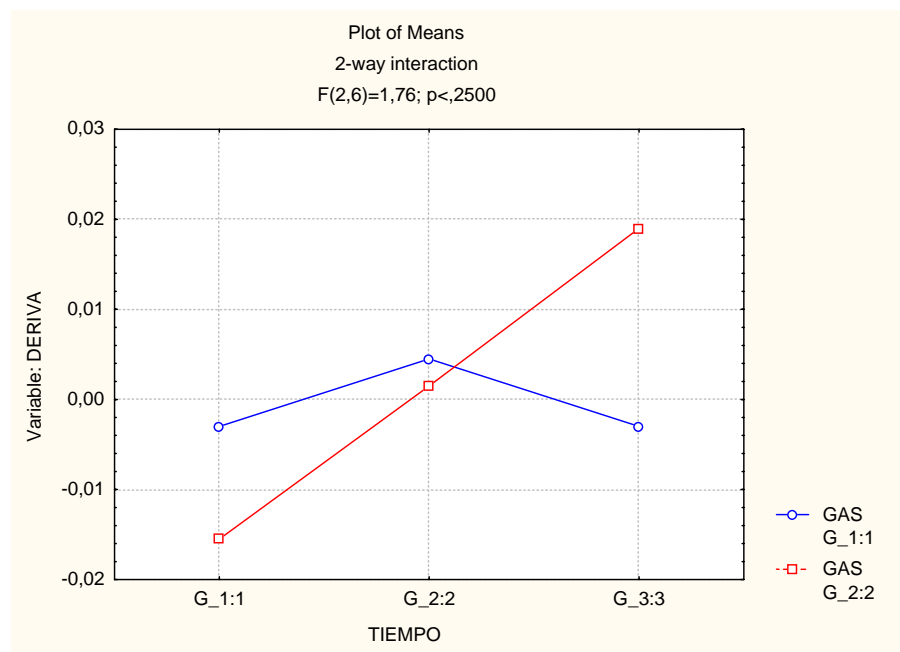


Figura 4.4 Gráfica de las respuestas promedio para cada combinación de los experimentos.



#### 4.4 Reflectancia espectral

Como parte de la caracterización de los patrones se mide la reflectancia espectral. Dado el gran número de datos que se tienen para estas mediciones, la información se presenta de forma gráfica, además así puede verse claramente el comportamiento del acero inoxidable a lo largo del espectro UV-visible -infrarrojo.

En la Figura 4.5 se muestra el espectro completo (desde 190 nm hasta 2700 nm) de las 12 pesas analizadas. La medición inicial, al igual que las subsecuentes se realizaron por duplicado, sin embargo, en las gráficas se muestra el promedio obtenido para cada patrón. La incertidumbre obtenida para estos valores es de aproximadamente el  $\pm 1\%$ , con un factor de cobertura  $k = 2$ .

Las diferencias presentes en la Figura 4.5 se deben principalmente a las variaciones de rugosidad por los daños superficiales en el botón de cada pesa. Los espectros con los valores de reflectancia menores corresponden a las pesas 5 y 6 que en la inspección visual no presentan acabado tipo espejo y por lo tanto su superficie tiene menos brillo, factor que influye directamente en estas determinaciones.

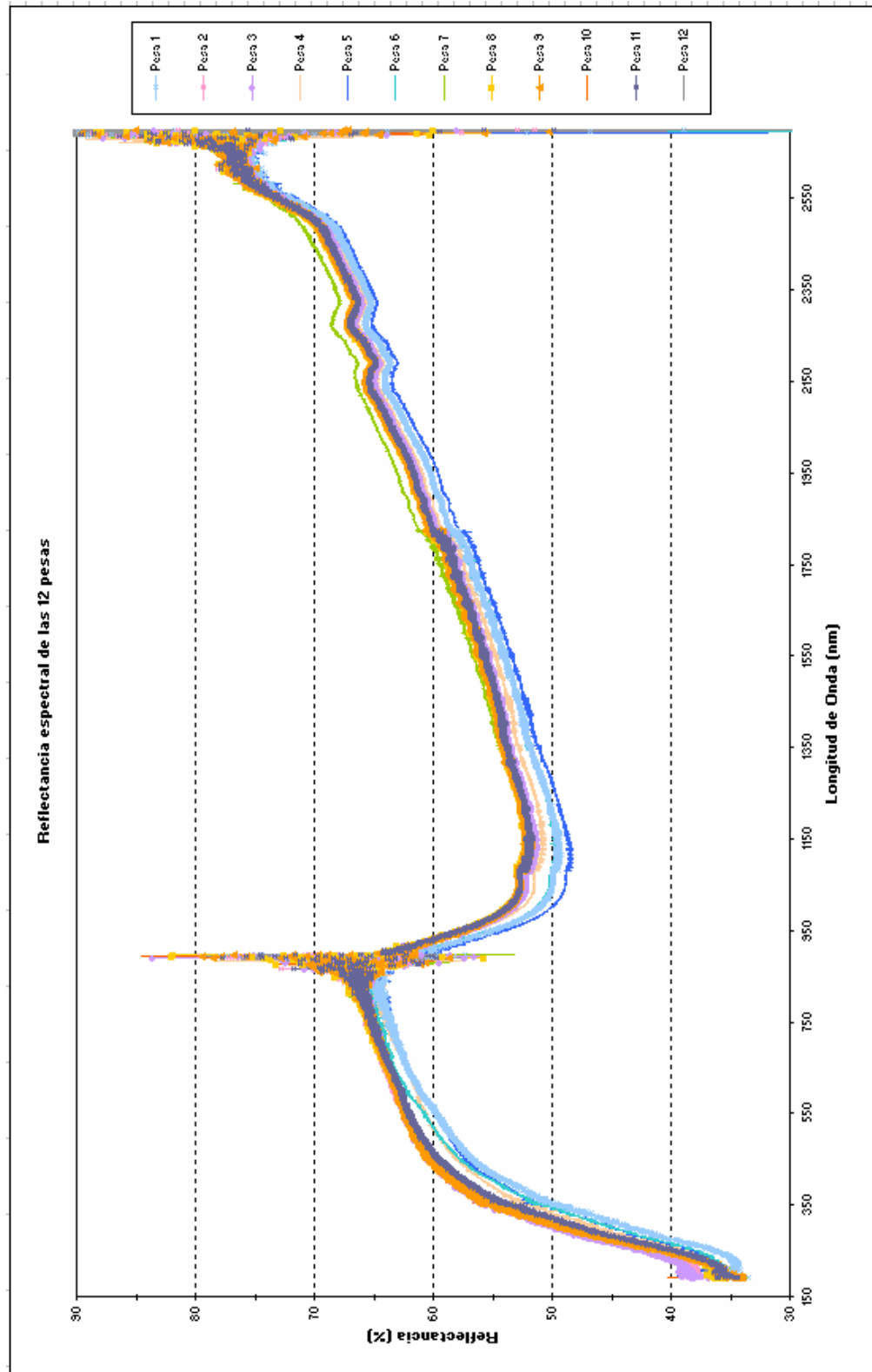


Figura 4.5 Resultados iniciales de reflectancia espectral para las 12 pesas.



#### **4.4.1 Resultados de la reflectancia espectral para pesas expuestas a los contaminantes**

El resultado de este análisis es estrictamente cualitativo. En general, las pesas al final de cada periodo de exposición a los contaminantes presentan una disminución en el porcentaje de reflectancia a lo largo del barrido del espectro electromagnético.

Es importante señalar que a pesar de que en algunas pesas como la 3, 5, 10 y 12 no presentan una disminución en el porcentaje de reflectancia, ninguna de las mediciones posteriores a la contaminación presentan valores superiores a los iniciales.

El posicionamiento de las pesas durante la medición de reflectancia espectral es importante, ya que puede ocasionar variaciones en los resultados de esta característica. Considerando que por la clase de exactitud de los patrones no es permitido marcarlos y que no se tiene una metodología completamente establecida, las variaciones presentes en estos resultados, pudieran atribuirse al propio posicionamiento.

En la Figura 4.6 se presenta el espectro de una pesa que presenta disminución del porcentaje de reflectancia. Obsérvese como la curva punteada, mediciones finales de reflectancia, está por debajo de la línea continua que es la medición inicial de este parámetro.

En la Figura 4.7 se presenta uno de los espectros para el caso de las pesas que si bien no presentan disminución en el valor de reflectancia espectral, tampoco excede el valor inicial de la medición.

Los espectros de los resultados obtenidos para los otros 10 patrones estudiados pueden consultarse en el Anexo G.

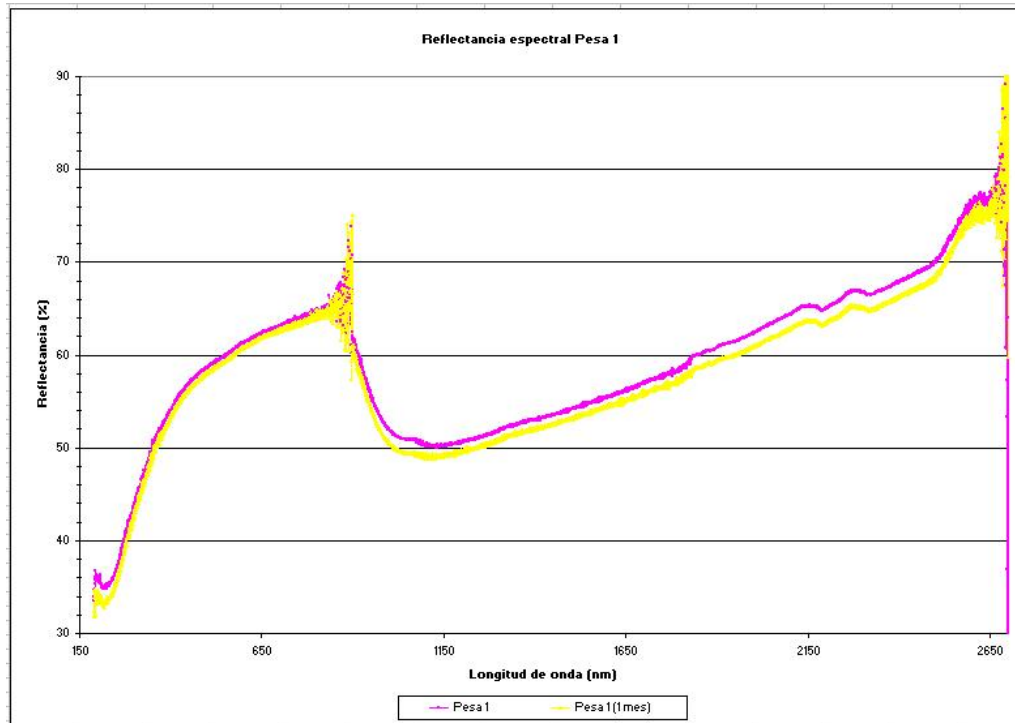


Figura 4.6 Resultados de la reflectancia espectral para la Pesa 1.

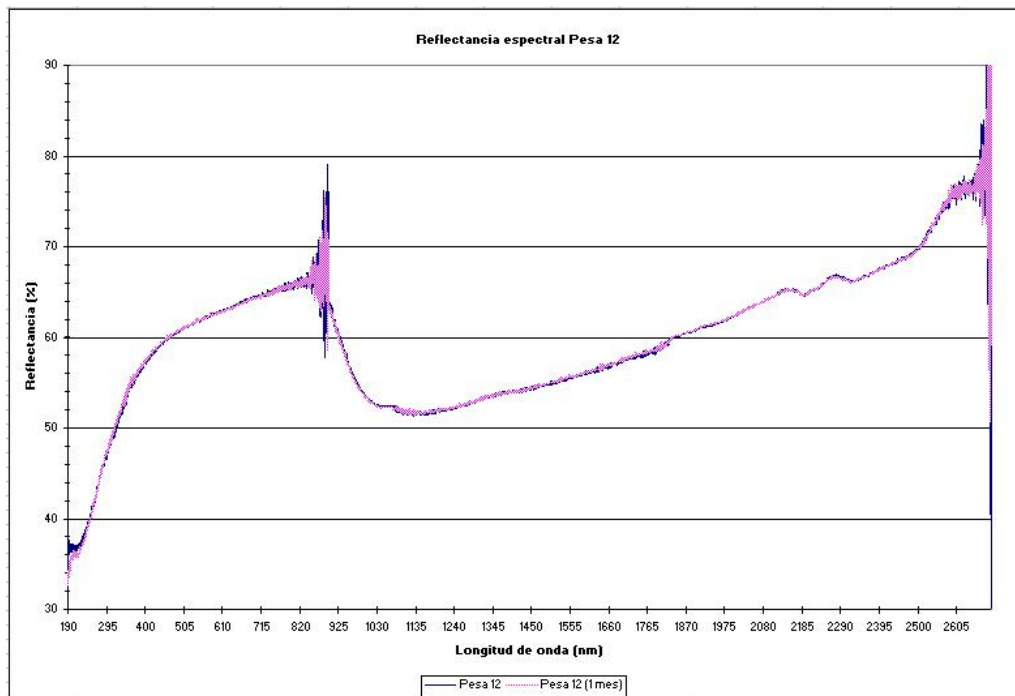


Figura 4.7 Resultados de la reflectancia espectral para la Pesa 12.



## CONCLUSIONES

- De acuerdo con los resultados del análisis estadístico de la deriva de los patrones, se observa que no hay un efecto significativo causado por los factores (mezcla de gas contaminante y tiempo de exposición). Así mismo, la ANOVA reporta que no hay interacción entre los factores, por lo tanto tampoco existe un efecto significativo sobre la deriva por dicha interacción.
- Se observa una disminución en el porcentaje de reflectancia espectral para los patrones expuestos a los contaminantes, sin embargo, esta característica solo puede ser utilizada como un indicador cualitativo para el análisis de la deriva, dado que la información no es concluyente, por no contar con una metodología completamente estandarizada.
- De las características analizadas, solo la rugosidad, el volumen, las dimensiones y forma, sí cumplen con lo establecido en la OIML R 111-1 (2004) para los patrones de clase E<sub>1</sub>.
- No se logró definir el modelo donde se describa la deriva de las pesas en función del tipo de contaminantes y del tiempo de exposición.



## RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS FUTUROS

- Elegir un diseño del experimento más completo, donde la cantidad de información que se obtenga sea mayor y por consecuencia puedan obtenerse conclusiones que reflejen fielmente lo acontecido durante el proceso de experimentación.
- Para la manufactura de las pesas debe verificarse la susceptibilidad magnética y magnetismo permanente de la barra de acero inoxidable, serie 304, con la que vayan a ser fabricadas.
- Los contenedores herméticos donde sean sometidas las pesas a los gases contaminantes no deben ser de acero inoxidable y deben tener una rugosidad inferior a la de las pesas (0,5  $\mu\text{m}$ ).
- La construcción de los contenedores debe tener una entrada y una salida para tener un flujo continuo de los gases.
- En la limpieza con ultrasonido, se recomienda incrementar el número de lavados, para asegurar que la eficiencia del método ha llegado al máximo nivel de eliminación de impurezas.
- La selección de los gases debe realizarse considerando compuestos de mayor peso molecular, de mayor presencia y permanencia en el medio ambiente. También es necesaria la presencia de humedad en las mezclas. La concentración de cada componente debe ser mayor a lo establecido en el presente estudio.



## BIBLIOGRAFÍA

Becerra, S. L., *Control estadístico en las calibraciones de la masa y densidad*, Procedimiento Técnico 730-AC-P.176, CENAM, México (2004).

Becerra, S. L., Nava, M. J., *Determinación de la densidad del aire*, Procedimiento Técnico 730- AC-P.106, CENAM, México (2000).

CENAM-1, documento de internet: <http://www.cenam.mx/quienes.asp>, consultado en Febrero 2006.

CENAM-2, documento de internet: <http://www.cenam.mx/quienes.asp#Mision>, consultado en Septiembre 2005.

Clarkson, M. T., May, B. J., *An investigation of methods for cleaning stainless-steel weights*, *Metrologia*, 38, 2001, 161-171.

Colín, C. C., *Calibración de patrones de rugosidad*, Procedimiento Técnico 740-AC-P.150, CENAM, México (2005).

Comisión Internacional de Iluminación, *Vocabulario Internacional de Iluminación CIE 17.4*, CIE, Suiza (1987).

Cuevas, G. Y., Esparza, R. A., *Monitoreo de las condiciones ambientales en los laboratorios del Área de Metrología Mecánica*, Procedimiento Técnico 700-AC-P.014, CENAM, México (2004).





Cumpson, P. J., Seah, M. P., *Stability of Reference Mass I: Evidence for Possible Variations in the Mass of Reference Kilogram Arising from Mercury Contamination*, Metrologia, 31, 1994, 21-26.

Cumpson, P. J., Seah, M. P., *Stability of Reference Mass III: Mechanism and Long-term Effects of Mercury Contamination on Platinum-Iridium Mass Standards*, Metrologia, 31, 1994/95, 375-388.

Cumpson, P. J., Seah, M. P., *Stability of Reference Mass IV: Growth of carbonaceous contamination on platinum-iridium alloy surfaces, and clearing by UV/ozone treatment*, Metrologia, 33, 1996, 507-532.

González, B. J., *La creación del Centro Nacional de Metrología, paso fundamental en la historia industrial de México*, LV Legislatura, Cámara de Diputados, México (1998).

Gutiérrez, P. H., Vara, S. R., *Análisis y Diseño de experimentos*, Mc Graw Hill, México (2004).

Ikeda, S., et. al., *Surface Analytical Study of Clearing Effects and the Progress of Contamination on Prototypes of the Kilogram*, Metrologia, 30, 1993, 133-144.

International Organization of Legal Metrology, *R 111-1 Weights of classes E<sub>1</sub>, E<sub>2</sub>, F<sub>1</sub>, F<sub>2</sub>, M<sub>1</sub>, M<sub>1-2</sub>, M<sub>2</sub>, M<sub>2-3</sub> and M<sub>3</sub>*, OIML, Francia (2004).

Kochsiek, M, Gläser, M., *Comprehensive Mass Metrology*, Wiley-VCH, Alemania (2000).

Marbán, R. M., Pellecer, C. J. A., *Metrología para no-metrólogos*, Producción y Servicios Incorporados S.A., Guatemala (2001).



Marquet, L., *Reseña Histórica del Nacimiento del Kilogramo*, Metrologia, 17-26, Traducido del Bulletin du Bureau National de Métrologie de Francia, Nos. 76-77, (1989).

Montgomery, D. C., *Diseño y Análisis de Experimentos*, Grupo Editorial Iberoamérica, México (1991).

Nava, J. H., *El Sistema Métrico Decimal, La Ciencia en la Revolución Francesa*, J. Kumate, Colegio Nacional, México (1997).

Nava, J. H., *Reseña y Perspectiva de las Mediciones en México*, Memorias del Simposio de Metrología 2001, CENAM, México (2001).

Nava, J. H., Pezet, S. F., *El Patrón Nacional de Masa (Kilogramo Prototipo No.21)*, CENAM, México (1997).

Nava, M. J., *Determinación de la susceptibilidad magnética y magnetización remanente en muestras de una sola pieza utilizando el BIPM-susceptómetro y el momento magnético de imanes permanentes*, Procedimiento Técnico 730-AC-P.161, CENAM, México (2004).

Nava, M. J., Luján, S. L., *Limpieza de Pesas Clase E<sub>1</sub>*, Procedimiento Técnico 730-AC-P.160, CENAM, México (2000).

NMX-Z-055-1996, *Metrología-Vocabulario de Términos Fundamentales y Generales*, Diario Oficial de la Federación, México (1996).

NOM-008-SCFI-2002, *Sistema General de Unidades de Medida*, Diario Oficial de la Federación, México (2002).



NOM-038-SCFI-2000, *Pesas de clases de exactitud E<sub>1</sub>, E<sub>2</sub>, F<sub>1</sub>, F<sub>2</sub>, M<sub>1</sub>, M<sub>2</sub> y M<sub>3</sub>*, Diario Oficial de la Federación, México (2000).

Peña, P. L., et. al., *Cálculo de la densidad del agua*, Procedimiento Técnico 730-AC-P.110, CENAM, México (2006).

Pezet, S. F., Mendoza, I. J, *Vocabulario Internacional de Términos Fundamentales y Generales de Metrología*, CENAM, México (1997).

Pulido, L. V., et. al., *Calibración del volumen de sólidos utilizando agua como patrón de referencia*, Procedimiento Técnico 730-AC-P.112, CENAM, México (2004).

Ruiz, O. A., *Medición de reflectancia espectral*, Procedimiento Técnico 520-AC-P.008, CENAM, México (1995).

Sampieri, R. H., et. al., *Metodología de la investigación*, Mc Graw Hill, México (2003).

Schmelkes, C., *Manual para la presentación de anteproyectos e informes de investigación (tesis)*, HARLA S.A, de C.V., México (1988).

Schwartz, R., Gläser, M., *Procedures for cleaning stainless steel weights, investigated by mass comparison and ellipsometry*, Meas. Sci. Technol., 5,1994, 1429-1435.

Seah, M. P., et. al., *Stability of Referente Mass II: The Effect of Environment and Clearing Methods on the Surfaces of Stainless Steel and Allied Materials*, Metrologia, 31, 1994, 93-108.

SIMA-1, Luis Roberto Acosta, *Valle de México-Calidad del Aire-SIMA*, documento de internet: [http://www.sima.com.mx/que\\_es\\_imeca.jsp](http://www.sima.com.mx/que_es_imeca.jsp), consultado en Septiembre 2006.



SIMA-2, Luis Roberto Acosta, *Valle de México-Calidad del Aire-SIMA*, documento de internet: [http://www.sima.com.mx/bioxido\\_de\\_azufre.jsp](http://www.sima.com.mx/bioxido_de_azufre.jsp), consultado en Septiembre 2006.

SIMA-3, Luis Roberto Acosta, *Valle de México-Calidad del Aire-SIMA*, documento de internet: [http://www.sima.com.mx/bioxido\\_de\\_nitrogeno.jsp](http://www.sima.com.mx/bioxido_de_nitrogeno.jsp), consultado en Septiembre 2006.

SIMA-4, Luis Roberto Acosta, *Valle de México-Calidad del Aire-SIMA*, documento de internet: [http://www.sima.com.mx/monoxido\\_de\\_carbono.jsp](http://www.sima.com.mx/monoxido_de_carbono.jsp), consultado en Septiembre 2006.

Taillade, F., et. al., *The mirage effect to investigate the adsorption of organic molecules on the surface of mass Standards*, *Metrologia*, 38, 2001, 107-114.

Talavera, M., Pezet, S. F., Ramírez L.M., *Transferencia del kilogramo No. 21 a patrones de masa de acero inoxidable*, *Memorias del Simposio de Metrología 2001*, CENAM, México (2001).

Zeleny, V. J. R., *Metrología Dimensional*, Centro de Capacitación del Instituto de Metrología MITUTOYO, México (1997).



## ANEXOS

### **A. Metrología de masa**

En este anexo se presenta la información fundamental de la metrología de masa, se menciona en los puntos más importantes para este trabajo, la recomendación internacional OIML R 111-1 (2004). Esta recomendación es el documento que establece los requisitos técnicos y metrológicos para las diferentes clases de pesas, así como de las técnicas de evaluación de las características analizadas en los patrones bajo estudio.

Se establece técnicamente una parte del proceso de preparación de la muestra, que es la caracterización de las pesas; entre los parámetros a evaluar se encuentran: las características dimensionales, propiedades magnéticas, densidad, volumen, rugosidad y masa.

Es necesario señalar que la normatividad mexicana tiene normas oficiales en las que se establece: un vocabulario con conceptos básicos, la clasificación de las pesas y las características metrológicas que deben poseer. Las normas mexicanas contienen información equivalente a lo establecido en los documentos internacionales aprobados por la Oficina Internacional de Pesas y Medidas (BIPM).

#### **A.1 OIML R 111-1 (2004)**

En esta sección se hará especial énfasis en la recomendación internacional OIML R111-1 emitida por la Organización Internacional de Metrología Legal (organización mundial intergubernamental cuyo objetivo primario es armonizar las regulaciones metrológicas aplicadas a los servicios nacionales de metrología), en su más reciente edición del año 2004,



titulada Pesas de clase  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $F_1$ ,  $F_2$ ,  $M_1$ ,  $M_{1-2}$ ,  $M_2$ ,  $M_{2-3}$  y  $M_3$ , Parte I: Requerimientos Técnicos y Metrológicos.

Esta recomendación internacional contiene los requerimientos técnicos y metrológicos para las pesas que son usadas como: estándares para la verificación de instrumentos para pesar, estándares para la calibración de pesas de menor clase de exactitud. Aplica para pesas de valor nominal de 1 mg a 5 000 kg.

Las pesas clase  $E_1$  están definidas como: las pesas que deben asegurar una trazabilidad entre los patrones nacionales de masa (con valores derivados del prototipo internacional del kilogramo) y las pesas de clase  $E_2$  y menores. Esta clase de pesas o juegos de pesas deben estar acompañadas de un certificado de calibración.

El valor nominal de masa para las pesas o juegos de pesas debe ser igual a  $1 \times 10^n$ ,  $2 \times 10^n$ ,  $5 \times 10^n$  donde  $n$  representa un número entero positivo, negativo o cero. Los juegos de pesas pueden estar conformados por diversas secuencias de los valores nominales ya presentados que pueden consultarse en esta recomendación.

#### a) **Requerimientos metrológicos**

- Error Máximo Tolerado. Existen dos tipos, uno es el error máximo tolerado en la calibración para las pesas individuales, son relativos al valor de masa convencional y se presentan en la Tabla A.1. El otro es el error máximo tolerado en verificaciones subsecuentes, en caso de que este error sea mayor a lo establecido en la tabla mencionada, las pesas no puede declararse como pertenecientes a la clase de exactitud correspondiente.



A.1 Error máximo tolerado para las pesas según su clase de exactitud.

Valor Nominal	$\pm \delta m$ en mg						
	Clase E1	Clase E2	Clase F1	Clase F2	Clase M1	Clase M2	Clase M3
50 kg	25	80	250	800	2 500	8 000	25000
20 kg	10	30	100	300	1 000	3 000	10 000
10 kg	5,0	16	50	160	500	1 600	5 000
5 kg	2,5	8,0	25	80	250	800	2 500
2 kg	1,0	3,0	10	30	100	300	1 000
1 kg	0,5	1,6	5	16	50	160	500
500 g	0,25	0,8	2,5	8,0	25	80	250
200 g	0,10	0,30	1,0	3,0	10	30	100
100 g	0,05	0,16	0,5	1,6	5	16	50
50 g	0,030	0,10	0,30	1,0	3,0	10	30
20 g	0,025	0,080	0,25	0,8	2,5	8	25
10 g	0,020	0,060	0,20	0,6	2,0	6	20
5 g	0,016	0,050	0,16	0,5	1,6	5	16
2 g	0,012	0,040	0,12	0,4	1,2	4	12
1 g	0,010	0,030	0,10	0,3	1,0	3	10
500 mg	0,008	0,025	0,08	0,25	0,8	2,5	
200 mg	0,006	0,020	0,06	0,20	0,6	2,0	
100 mg	0,005	0,016	0,05	0,16	0,5	1,6	
50 mg	0,004	0,012	0,04	0,12	0,4		
20 mg	0,003	0,010	0,03	0,10	0,3		
10 mg	0,003	0,008	0,025	0,08	0,25		
5 mg	0,003	0,006	0,020	0,06	0,20		
2 mg	0,003	0,006	0,020	0,06	0,20		

- La incertidumbre expandida  $U$  para  $k = 2$  de la masa convencional deberá ser menor o igual a  $1/3 \delta m$  del error máximo tolerado establecido en la Tabla A.1.
- La masa convencional  $m_c$  de cada pesa (determinada con una incertidumbre expandida  $U$ ) no debe diferir por más lo que resulte del error máximo tolerado menos la incertidumbre expandida, para el valor nominal de la pesa,  $m_0$  :

$$m_0 - (\delta m - U) \leq m_c \leq m_0 + (\delta m - U) \quad (\text{A.1})$$



Para el caso de las pesas clase E<sub>1</sub> y E<sub>2</sub> comúnmente son respaldadas con certificados de calibración que proporcionan los datos de masa convencional, incertidumbre expandida, factor de cobertura, volumen y desviación del valor nominal ( $m_0 - m_c$ ), los cuales deben ser considerados por el usuario.

## b) Requerimientos técnicos

### A. Forma y Dimensión

Las pesas deben de tener una forma geométrica simple que facilite su fabricación; no deben tener esquinas filosas ni poros pronunciados para prevenir su deterioro y evitar los depósitos (ejemplo: polvo, suciedad) en su superficie. El juego de pesas debe tener la misma forma excepto para pesas de un gramo o menores.

Para el caso particular de esta investigación, las pesas a utilizar tienen valor nominal de 1 kg, por lo que esta recomendación y su equivalente en versión mexicana (NOM-038-SCFI-2000) establece que las pesas de valor nominal de 1 g a 50 kg pueden tener un cuerpo cilíndrico o ligeramente troncocónico, cuya altura es aproximadamente al diámetro medio, sin embargo puede estar comprendida entre los 3/4 y los 5/4 de este diámetro. Para una mejor comprensión de la forma que deben poseer estas pesas puede consultarse el anexo A de cualquiera de los dos documentos antes referidos.

Para los otros valores nominales y para las otras clases de exactitud también existen sus especificaciones, aquí se muestran solo las de interés. La Figura A.1 muestra un esquema de la forma y la Tabla A.2 las dimensiones para las pesas de 1 kg.

Tabla A.2 Tabla de dimensiones para pesas de 1 kg (mm).

	D <sub>1</sub>	D <sub>2</sub>	D <sub>3</sub>	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	o	a <sub>1</sub>	a <sub>2</sub>	b
1kg	48	43	27	7	4	2	5	12,4	12	65
	c	d	e	f	g	h	l	m	n	q
1kg	18,5	7	20	4	2,5	20	13	3	18	3



Nota: El valor de H dependerá del material con el que será construida la pesa.

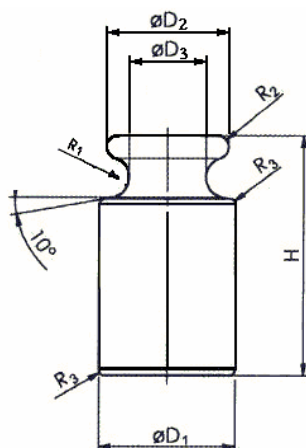


Figura A.1 Forma de una pesa cilíndrica.

#### B. Construcción

Todas las pesas de clase E, desde 1 mg hasta 50 kg deben ser sólidas y no tener cavidad abierta a la atmósfera. Esta clase de pesas debe consistir de una sola pieza del material del que va a ser construida.

#### C. Material

Las pesas deben ser resistentes a la corrosión. La calidad del material debe ser tal que el cambio de masa de la pesa sea despreciable, en relación al error máximo tolerado de su clase de exactitud, bajo condiciones normales de uso. Para las pesas de clase E iguales o mayores a 1 g, deben construirse de un material cuya dureza y resistencia sea igual o mejor que la del acero inoxidable austenítico.

#### D. Propiedades Magnéticas

En la Tabla A.3 se presentan los valores de magnetización ( $M$ ) expresados en términos de polarización ( $\mu_0 M$ ) que no deben ser excedidos. En la Tabla A.4 se muestran los valores máximos permitidos de susceptibilidad magnética,  $\chi$  para las diversas clases de pesas.



Tabla A.3 Polarización máxima,  $\mu_0 M$  ( $\mu T$ ).

Clase de Pesa	E <sub>1</sub>	E <sub>2</sub>	F <sub>1</sub>	F <sub>2</sub>	M <sub>1</sub>	M <sub>1-2</sub>	M <sub>2</sub>	M <sub>2-3</sub>	M <sub>3</sub>
Magnetismo	2,5	8	25	80	250	500	800	1600	2500

Tabla A.4 Susceptibilidad máxima,  $\chi$ .

Clase de Pesa	E <sub>1</sub>	E <sub>2</sub>	F <sub>1</sub>	F <sub>2</sub>
$m \leq 1g$	0,25	0,9	10	-
$2g \leq m \leq 10g$	0,06	0,18	0,7	4
$20g \leq m$	0,02	0,07	0,2	0,8

$m$  = masa de la pesa.

Si los valores de magnetización y susceptibilidad están por debajo de estos límites, entonces puede suponerse que los componentes de incertidumbre debido a estas propiedades de la pesa son despreciables. Los valores máximos dados en las tablas anteriores son tales que, los campos magnéticos y gradientes de estos campos (al presentarse en los platos de las balanzas), puedan producir solo un cambio del valor de masa convencional en menos de 1/10 del error máximo tolerado de acuerdo con la clase de pesa que se esté analizando.

#### E. Densidad

La densidad del material usado para la fabricación de pesas se especifica de acuerdo a su clase de exactitud, el valor de esta propiedad debe, ante una desviación del 10% con relación a la densidad del aire ( $1,2 \text{ kg/m}^3$ ), no producir un error que exceda  $1/4 \delta m$ . Para el caso particular de esta investigación, la densidad del material para pesas de clase E<sub>1</sub> tiene como límite inferior  $7,934 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$  y como límite superior  $8,067 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ . Para cualquier otra clase de pesas puede consultarse esta recomendación internacional.

#### F. Condiciones Superficiales

En condiciones normales de uso, la calidad de la superficie debe ser tal que cualquier alteración en la masa de la pesa sea despreciable con respecto al error máximo tolerado. En general, la superficie de las pesas incluyendo base y esquinas, deben ser lisas y con bordes



redondeados. Las pesas clase E y F no deben presentar porosidades a simple vista y tener una apariencia brillante. En caso de alguna duda deberán evaluarse las pesas determinándose su rugosidad y comparar los resultados con los datos de la Tabla A.5.

Tabla A.5 Valores máximos de la rugosidad superficial, ( $\mu\text{m}$ ).

	Clase de la pesa			
	<b>E<sub>1</sub></b>	<b>E<sub>2</sub></b>	<b>F<sub>1</sub></b>	<b>F<sub>2</sub></b>
<b>R<sub>z</sub></b>	0,5	1	2	5
<b>R<sub>a</sub></b>	0,1	0,2	0,4	1

#### G. Ajuste y Marcado

Una pesa de valor nominal dado debe ajustarse de manera tal que, el resultado de la masa convencional de dicha pesa (cuyo peso en el aire es igual al valor nominal dado), esté dentro de los límites del error máximo tolerado fijado para la clase de exactitud a la que pertenece. Se aplicarán los requisitos de incertidumbre previamente establecidos (Ver Tabla A.1).

Para las pesas clase E<sub>1</sub> el ajuste se realiza mediante abrasión de la superficie o cualquier otro método apropiado que garantice al final del proceso, el cumplimiento de los requerimientos técnicos y metrologicos correspondientes a dicha clase de exactitud.

En el caso de las marcas, excepto las pesas de clase E y pesas menores a 1 g, deben indicar claramente el valor nominal de la pesa. Con la marca, la calidad de la superficie y la estabilidad de la pesa no deben afectarse por la seña o por el proceso para marcarla.

Para las pesas de clase E, tanto su clase como valor nominal deben ser indicados en la cubierta del estuche en el que son colocados. De preferencia esta clase de pesas no deben ser marcadas a menos que sea necesario para distinguir las E<sub>1</sub> de las E<sub>2</sub> y las que son marcadas son las de menor clase de exactitud.



## A.2 Mapeo superficial

El mapeo superficial no es más que una inspección visual y revisión minuciosa de la superficie total de la pesa. Se debe observar cuidadosamente cada parte de ella (botón, cuerpo y base) para detectar rayones, golpes o daños en la superficie que sean significativos para su identificación. Esta inspección se realiza debido a que la presencia de daños severos representa una posible pérdida de masa o una alteración en el valor de rugosidad.

Para iniciar con la inspección se realiza una limpieza con etanol, se rocía la pesa con el solvente y con un paño suave (libre de pelusa) se frota hasta que el alcohol se evapore, finalmente con una perilla se le sacuden las posibles partículas que hayan quedado sobre la superficie. Se requiere el empleo de guantes, pinzas y orquilla.

Este examen es subjetivo ya que es realizado bajo el criterio visual del analista, una vez que el patrón a recibido la limpieza preeliminar, se efectúa la observación de cada parte de la pesa solo con la ayuda de buena luz; se hace uso de pinzas y guantes para evitar contaminar las pesas; la lupa se emplea para profundizar la revisión y asegurar que lo que se asiente sobre el diagrama exista realmente sobre la superficie de la pesa.

El esquema empleado para recabar la información del mapeo superficial es sencillo y se presenta a continuación, en la Figura 4.2 se ve el esquema en blanco y un ejemplo de cómo es llenado el formato con líneas que representan rayones o daños en la superficie de los patrones.

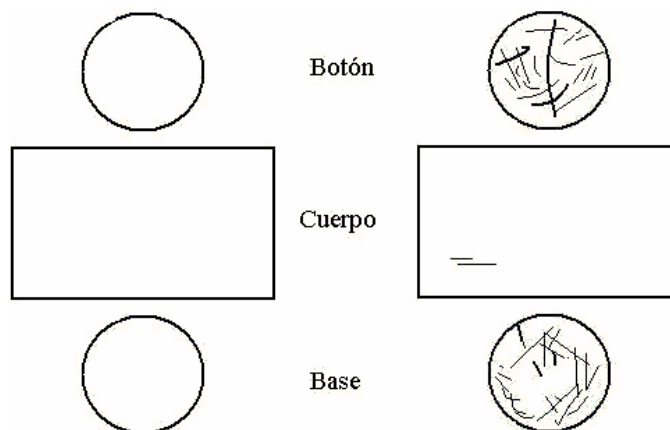


Figura A.2 Formato para el mapeo superficial (Las líneas representan los rayones de la superficie, aquellos de color más oscuro son los de mayor profundidad).

### A.3 Determinación de la rugosidad

La rugosidad hasta hace un tiempo no era considerada como parte de la metrología, sin embargo, dada su importancia ahora se realizan mediciones de esta característica con valores de incertidumbre bien establecidos. Una superficie en apariencia “perfecta” tiene irregularidades originadas tanto por el proceso como por la herramienta empleada para su fabricación.

Aquellas irregularidades macrogeométricas son errores de forma asociados con la variación en tamaño de la pieza, paralelismo entre superficies y planitud de la conicidad, redondez y cilindridad. Las irregularidades microgeométricas son la ondulación y rugosidad. La primera puede ocasionarse por la flexión de la pieza al momento de maquinarla, falta de homogeneidad del material, liberación de esfuerzos residuales, deformaciones por tratamiento térmico y vibraciones entre otras; la segunda se provoca por el elemento utilizado para realizar el maquinado, ejemplo: herramientas de corte o pulido y piedra de rectificado. Estos errores superficiales se encuentran simultáneamente sobre toda superficie, lo que complica la medición individual de cada uno de ellos. Anteriormente la aceptación de un acabado superficial se realizaba por comparación visual entre las piezas de referencia y las muestras.

Obviamente existe una gran desventaja, ya que la comparación visual y táctil es subjetiva y difiere de persona a persona quien realice la inspección (Zeleny, 1997).

Actualmente la industria electrónica cuenta con rugosímetros, estos equipos son de fácil operación, portátiles, económicos, no les afectan las condiciones ambientales donde se vaya a realizar la medición y los resultados los proporcionan con rapidez. El método de funcionamiento para estos instrumentos, es el de palpador de diamante con un radio en la punta de  $2\ \mu\text{m}$ ,  $5\ \mu\text{m}$  ó  $10\ \mu\text{m}$  que recorre una pequeña longitud, conocida como longitud de muestreo. Los valores normalizados para la longitud de muestreo son:  $0,08\ \text{nm}$ ,  $0,25\ \text{nm}$ ,  $0,8\ \text{nm}$ ,  $2,5\ \text{nm}$ ,  $8\ \text{nm}$  y  $25\ \text{nm}$ . Las mediciones se realizan midiendo solo una pequeña longitud, ya que por fortuna no hay variaciones significativas en la superficie del mismo material y maquinada en general por la misma herramienta.

En la práctica se utiliza la longitud de evaluación, que viene a ser de 1 a 5 veces la longitud de muestreo, dependiendo del procedimiento de medición de cada institución o equipo. La longitud de recorrido debe ser mayor que la longitud de evaluación ya que el palpador al iniciar en un estado de reposo requiere recorrer una distancia hasta alcanzar su velocidad normal de funcionamiento y posteriormente al terminar necesita un recorrido adicional para que el palpador llegue nuevamente al reposo.

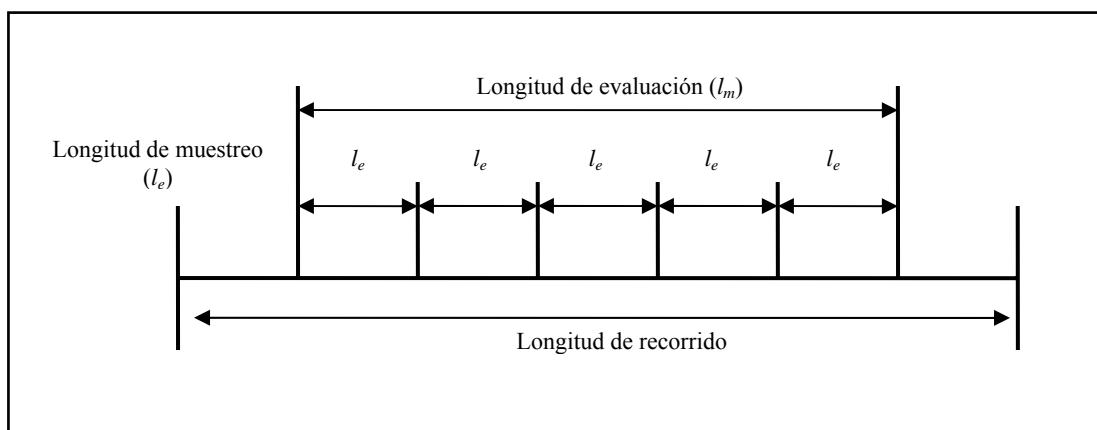


Figura A.3 Esquema de las longitudes para la medición de rugosidad (Zeleny, 1997).

La evaluación de la rugosidad se realiza mediante el método de perfil, existen dos perfiles, el  $P$  y el  $R$ , representados mediante curvas. La curva  $P$  es un perfil sin filtrar resultante de la intersección de una superficie con un plano perpendicular a la superficie. La curva  $R$ , también conocida como perfil de rugosidad, es un perfil que se obtiene a partir de la curva  $P$  al eliminar los componentes de ondulación de baja frecuencia. Estas longitudes de onda son mayores que el límite especificado por la longitud de onda de medición, valor llamado “*cut-off*”. En la figura A.5 puede verse como el perfil general  $P$  representa la superficie total de una pieza maquinada y como puede irse filtrando hasta lograr observar solo la rugosidad (perfil  $R$ ).

Con relación a los parámetros de rugosidad pueden definirse varios, sin embargo en este estudio solo se evaluó el mencionado  $R_z$  de la OIML R 111-1 (2004). Por consiguiente,  $R_z$  es el promedio de alturas de pico a valle, con base en la curva  $R$ , como valor promedio de la diferencia ( $Z_i$ ) entre el pico más alto y el valle más profundo de cinco longitudes sucesivas de muestreo ( $l_e$ ) dentro de la longitud de evaluación ( $l_m$ ), medida en la dirección de la línea media. La longitud de muestreo ( $l_e$ ) debe ser la misma que el valor de “*cut-off*” ( $\lambda_c$ ) utilizado. En general,  $l_m$  debería ser  $5 \times l_e$  cuando una longitud suficiente de recorrido no está disponible (Ver figura A.4).

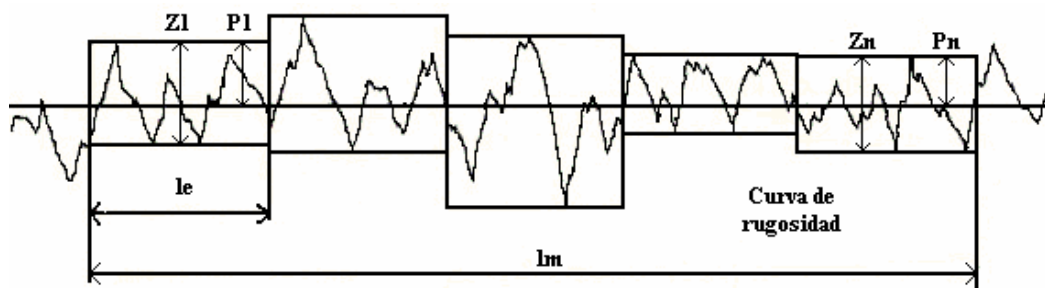


Figura A.4 Curva  $R$ , perfil de rugosidad  $R_z$  (Zeleny, 1997).

$$R_z = \frac{Z_1 + Z_2 + Z_3 + Z_4 + Z_5}{5} \quad (\text{A.2})$$

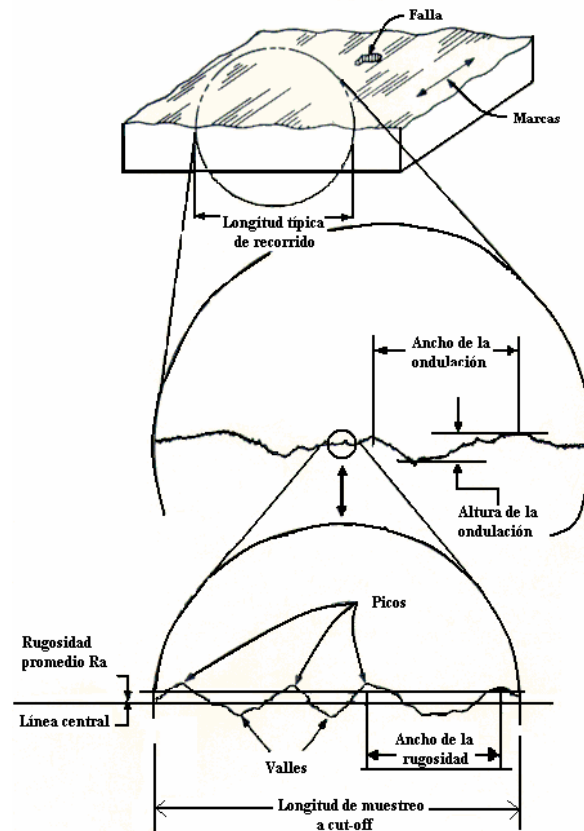


Figura A.5 Diagrama de los diversos perfiles de rugosidad (Zeleny, 1997).

Para el caso particular de las mediciones de las pesas en estudio, el análisis fue realizado por el Laboratorio de Acabado Superficial del CENAM; para su medición se empleó un perfilómetro Form Talysurf Series 2, Marca Taylor-Hobson con palpador inductivo de diamante y diámetro de la punta de  $2,0 \mu\text{m}$ . Se utilizaron los siguientes patrones de calibración: esfera patrón de carburo de tungsteno con diámetro nominal de 25 mm y paralela óptica marca TESA-CNM-PNM-2, empleando el método de comparación contra la escala del instrumento.

El parámetro de rugosidad ( $R_z$ ) se midió 9 veces en el botón y 12 veces en el cuerpo de la pesa, las mediciones se distribuyen aleatoriamente, el informe de resultados reporta el promedio de las mediciones con su desviación estándar e incertidumbre de medición (Colín, 2005).





#### A.4 Determinación del volumen

Dado que la evaluación de esta característica se basa en el método de pesada hidrostática, es necesario realizar mediciones de masa en el aire y en el agua.

Deberán considerarse las condiciones ambientales establecidas en el Anexo B. “Monitoreo de las condiciones ambientales en los laboratorios del Área de Metrología Mecánica”. Sin embargo estas condiciones pudieran encontrarse fuera de especificación y la medición podrá realizarse siempre y cuando el valor de incertidumbre que se obtenga esté dentro del mínimo requerido.

##### 1. Limpieza

Las pesas deben ser limpiadas con papel suave hasta dejarlo libre de impurezas superficiales, en caso de resultar necesario puede utilizarse alcohol o acetona para una limpieza más profunda, el uso de la perilla de hule es para retirar la pelusa o polvo existente.

##### 2. Comparación en el aire

- a) Dejar ambientar las pesas por un periodo mínimo de 12 horas antes de empezar la calibración.
- b) Realizar la lectura de las condiciones ambientales: temperatura ambiental (t), presión atmosférica (P), punto de rocío (p.r.) ó humedad relativa (h.r.). Al iniciar y al finalizar cada medición.
- c) Colocar la pesa a calibrar en el plato de la balanza con alcance y resolución apropiados para el valor nominal de la pesa. Esperar el tiempo de estabilización y tomar la lectura (Lectura  $O_1$ )
- d) Colocar la pesa patrón en el plato de la balanza, esperar el tiempo de estabilización (Lectura  $O_2$ ). Repetir esta misma comparación un mínimo de seis veces.



### 3. Comparación en el agua

- a) Sumergir la pesa en un recipiente que contenga agua (tipo I).
- b) Colocar el recipiente en una parrilla y poner a hervir el agua. Posteriormente, dejar enfriar.
- c) Dejar ambientar la pesa a calibrar en el agua por un periodo mínimo de 12 horas antes de iniciar la comparación. Dejar ambientar la pesa patrón en una campana.
- d) Colocar los ganchos, hilo de nylon y canastilla para la suspensión del sólido por debajo de la balanza (misma donde se realizó la pesada en el aire) y ésta se tara.
- e) Realizar la lectura de las condiciones ambientales: (t, P, p.r. ó h.r.) y temperatura del agua ( $t_w$ ). Al iniciar y finalizar las mediciones.
- f) Colocar la pesa en la canastilla suspendida cuidando que la suspensión no toque las paredes del recipiente, que esté sumergida y que no tenga burbujas, esperar el tiempo de estabilización (Lectura  $0_3$ ). Retirar la pesa.
- g) Colocar sobre el plato de la balanza el peso equivalente de la muestra en pesas patrón y esperar el tiempo de estabilización (Lectura  $0_4$ ). Repetir la misma comparación un mínimo de seis veces.
- h) Al terminar las comparaciones en el agua, secar la pesa con papel adsorbente y limpiar con acetona.

Nota: Para esta operación se requiere el uso de guantes de látex para evitar contaminar las pesas. Una vez iniciadas las comparaciones no deben suspenderse hasta completarlas, si por algún motivo fueron suspendidas es necesario reiniciar todo el procedimiento de la comparación en el agua; debido a que las condiciones ambientales influyen severamente en los resultados de la incertidumbre y pueden variar de un día a otro.

### 4. Cálculo del volumen

- a) Calcular la densidad del aire ( $\rho_a$ ) con los valores de temperatura (t), presión (P), punto de rocío (p.r.) y su respectiva incertidumbre ( $u_{\rho_a}$ ) siguiendo lo establecido en el Anexo C.



- b) Obtener el valor de la densidad del agua tipo I ( $\rho_w$ ) y su incertidumbre partiendo de la temperatura del agua, de acuerdo al Anexo D.
- c) Obtener la diferencia de las lecturas en la comparación en el aire ( $\Delta m_1$ ) y en el agua ( $\Delta m_2$ ). Donde:

$$\Delta m_1 = 0_1 - 0_2 \quad (\text{A.3})$$

$$\Delta m_2 = 0_3 - 0_4 \quad (\text{A.4})$$

El volumen se obtiene finalmente con la siguiente ecuación:

$$V_x = \frac{m_{p1} - m_{p2} + \overline{\Delta m_1} - \overline{\Delta m_2} - (\rho_{a1} v_{p1} z_1) + (\rho_{a2} v_{p2} z_2) - C_g}{(\rho_w y_2) - (\rho_{a1} y_1)} \quad (\text{A.5})$$

donde:

$m_{p1}$  = Valor de la masa del patrón utilizado (valor nominal + corrección) en la comparación en el aire.

$m_{p2}$  = Valor de la masa del patrón utilizado (valor nominal + corrección) en la comparación en el agua.

$\overline{\Delta m_1}$  = Promedio de las diferencias de masa entre la muestra y el patrón en la comparación en el aire.

$\overline{\Delta m_2}$  = Promedio de las diferencias de masa entre la muestra y el patrón en la comparación en el agua.

$\rho_{a1}$  = Densidad del aire en la comparación en el aire.

$\rho_{a2}$  = Densidad del aire en la comparación en el agua.

$\rho_w$  = Densidad del agua.

$v_{p1}$  = Volumen del patrón ocupado en la comparación en el aire.

$v_{p2}$  = Volumen del patrón ocupado en la comparación en el agua.

$C_g$  = Corrección de la gravedad.



Las correcciones por expansión volumétrica del patrón empleado en las comparaciones en el aire ( $z_1$ ) y agua ( $z_2$ ), se obtienen mediante las siguientes ecuaciones.

$$z_1 = \left[ 1 + (\alpha_{p1} (t_{a1} - 20)) \right] \quad (\text{A.6})$$

$$z_2 = \left[ 1 + (\alpha_{p2} (t_{a2} - 20)) \right] \quad (\text{A.7})$$

donde:

$\alpha_{p1}$  y  $\alpha_{p2}$  son los coeficientes de expansión volumétrica y  $t_{a1}$  y  $t_{a2}$  son las temperaturas de los patrones utilizados en el aire y agua respectivamente.

Las correcciones por expansión volumétrica de las muestras en la comparación en el aire ( $y_1$ ) y en el agua ( $y_2$ ), se obtienen con:

$$y_1 = \left[ 1 + (\alpha_x (t_{a1} - 20)) \right] \quad (\text{A.8})$$

$$y_2 = \left[ 1 + (\alpha_x (t_w - 20)) \right] \quad (\text{A.9})$$

siendo  $\alpha_x$  el coeficiente de expansión de la muestra y  $t_w$  la temperatura del agua.

5. Obtener los coeficientes de sensibilidad derivando parcialmente las ecuaciones anteriormente empleadas.

$$\frac{\partial z_1}{\partial t_{a1}} = \alpha_{p1} \quad (\text{A.10})$$

$$\frac{\partial z_2}{\partial t_{a2}} = \alpha_{p2} \quad (\text{A.11})$$

$$\frac{\partial y_1}{\partial t_{a1}} = \alpha_x \quad (\text{A.12})$$

$$\frac{\partial y_2}{\partial t_w} = \alpha_x \quad (\text{A.13})$$

$$\frac{\partial V_x}{\partial m_{p1}} = \frac{1}{(\rho_w y_2) - (\rho_{a1} y_1)} \quad (\text{A.14})$$

$$\frac{\partial V_x}{\partial m_{p2}} = \frac{-1}{(\rho_w y_2) - (\rho_{a1} y_1)} \quad (\text{A.15})$$

$$\frac{\partial V_x}{\partial \Delta m_1} = \frac{1}{(\rho_w y_2) - (\rho_{a1} y_1)} \quad (\text{A.16})$$

$$\frac{\partial V_x}{\partial \Delta m_2} = \frac{-1}{(\rho_w y_2) - (\rho_{a1} y_1)} \quad (\text{A.17})$$



$$\frac{\partial V_x}{\partial v_{p1}} = \frac{-\rho_{a1}z_1}{(\rho_w y_2) - (\rho_{a1} y_1)} \quad (\text{A.18})$$

$$\frac{\partial V_x}{\partial z_2} = \frac{\rho_{a2} v_{p2}}{(\rho_w y_2) - (\rho_{a1} y_1)} \quad (\text{A.21})$$

$$\frac{\partial V_x}{\partial v_{p2}} = \frac{\rho_{a2} z_2}{(\rho_w y_2) - (\rho_{a1} y_1)} \quad (\text{A.19})$$

$$\frac{\partial V_x}{\partial C_g} = \frac{1}{(\rho_w y_2) - (\rho_{a1} y_1)} \quad (\text{A.22})$$

$$\frac{\partial V_x}{\partial z_1} = \frac{-\rho_{a1} v_{p1}}{(\rho_w y_2) - (\rho_{a1} y_1)} \quad (\text{A.20})$$

$$\frac{\partial V_x}{\partial \rho_a} = \frac{(\rho_w y_2 - \rho_a y_1)(v_{p2} z_2 - v_{p1} z_1) + (m_{p1} - m_{p2} + \overline{\Delta m_1} - \overline{\Delta m_2} - \rho_a v_{p1} z_1 + \rho_a v_{p2} z_2 - C_g)(y_1)}{(\rho_w y_2 - \rho_a y_1)^2} \quad (\text{A.23})$$

donde  $\rho_a$  es el promedio de las comparaciones en el aire y en el agua.

$$\frac{\partial V_x}{\partial y_1} = \frac{(m_{p1} - m_{p2} + \overline{\Delta m_1} - \overline{\Delta m_2} - \rho_a v_{p1} z_1 + \rho_a v_{p2} z_2 - C_g)(\rho_{a1})}{(\rho_w y_2 - \rho_a y_1)^2} \quad (\text{A.24})$$

$$\frac{\partial V_x}{\partial y_2} = \frac{(m_{p1} - m_{p2} + \overline{\Delta m_1} - \overline{\Delta m_2} - \rho_a v_{p1} z_1 + \rho_a v_{p2} z_2 - C_g)(-\rho_w)}{(\rho_w y_2 - \rho_a y_1)^2} \quad (\text{A.25})$$

$$\frac{\partial V_x}{\partial \rho_w} = \frac{(m_{p1} - m_{p2} + \overline{\Delta m_1} - \overline{\Delta m_2} - \rho_a v_{p1} z_1 + \rho_a v_{p2} z_2 - C_g)(-y_2)}{(\rho_w y_2 - \rho_a y_1)^2} \quad (\text{A.26})$$

Con esa serie de coeficientes de sensibilidad se puede estimar la incertidumbre combinada, aplicando la ley de propagación de incertidumbre:



$$u_{vx} = \sqrt{\left(\frac{\partial V_x}{\partial m_{p1}} u_{mp1}\right)^2 + \left(\frac{\partial V_x}{\partial m_{p2}} u_{mp2}\right)^2 + \left(\frac{\partial V_x}{\partial v_{p1}} u_{vp1}\right)^2 + \left(\frac{\partial V_x}{\partial v_{p2}} u_{vp2}\right)^2 + \left(\frac{\partial V_x}{\partial \Delta m_1} u_{\Delta m1}\right)^2 + \left(\frac{\partial V_x}{\partial \Delta m_2} u_{\Delta m2}\right)^2 + \left(\frac{\partial V_x}{\partial C_g} u_{Cg}\right)^2 + \left(\frac{\partial V_x}{\partial \rho_a} \frac{\partial \rho_a}{\partial \rho_{ta}} + \frac{\partial V_x}{\partial z_1} \frac{\partial z_1}{\partial t_1} + \frac{\partial V_x}{\partial z_2} \frac{\partial z_2}{\partial t_2} + \frac{\partial V_x}{\partial y_1} \frac{\partial y_1}{\partial t_1}\right)^2 u_{ta}^2 + \left(\frac{\partial V_x}{\partial \rho_w} \frac{\partial \rho_w}{\partial t_w} + \frac{\partial V_x}{\partial y_2} \frac{\partial y_2}{\partial t_w}\right)^2 u_{tw}^2 + \left(\frac{\partial V_x}{\partial \rho_a} \frac{\partial \rho_a}{\partial p}\right)^2 u_p^2 + \left(\frac{\partial V_x}{\partial \rho_a} \frac{\partial \rho_a}{\partial hr}\right)^2 u_{hr}^2} \quad (A.27)$$

Donde los valores de  $u_x$  son las incertidumbres de las mediciones y de los certificados de los equipos (Pulido, et. al., 2004).

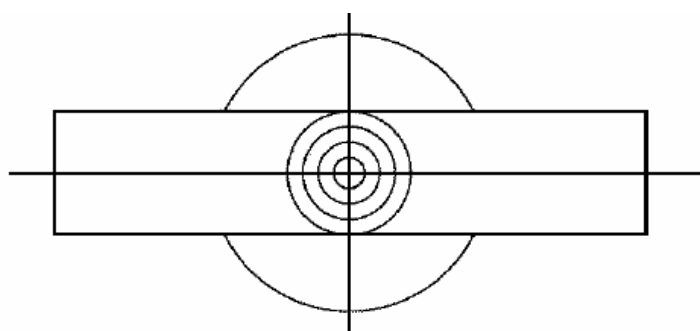
#### A.5 Determinación de la susceptibilidad magnética

El método de medición aplicado es el del susceptómetro establecido por el BIPM y se basa en la medición de la fuerza entre un imán permanente colocado a una distancia (50 mm) sobre el plato receptor de la balanza y una muestra o patrón de masa colocada a una distancia conocida ( $\geq 70$  mm) (Nava, 2004).

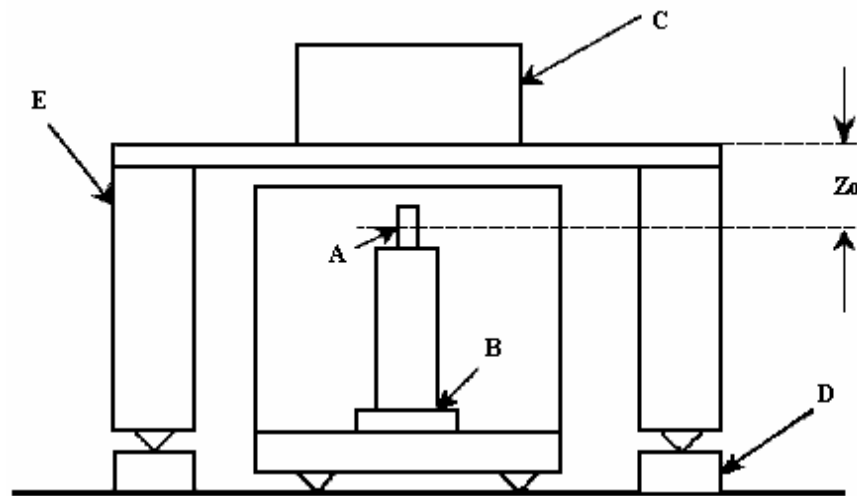
Para la ejecución de este método. Se requiere el uso una balanza de indicación electrónica con resolución  $\leq 10 \mu\text{g}$ . Para el caso particular de la presente investigación, se emplea una balanza marca Mettler modelo MX5 con resolución de  $1 \mu\text{g}$ . Se requiere de una muestra de titanio y alacrita de susceptibilidad magnética conocida; pinzas y guantes para el manejo de pesas e imanes; imanes permanentes de momento magnético conocido, estos imanes están marcados en el polo positivo; cronómetro para el tiempo de estabilización en cada medición; termómetro; puente de aluminio, pedestal, bloques para variar el valor  $Z_0$  y finalmente un nivel de burbuja para nivelar el puente.

- Consideraciones Previas

- A. Limpiar la parte inferior de la muestra con un paño limpio o papel que no suelte pelusa, se limpia con una mezcla de solvente (50 % alcohol y 50 % agua). No es necesario dejar ambientar.
- B. Sacar el imán a usar con las pinzas (punta de baquelita) y colocarlo en una caja Petri.
- C. Remover las impurezas de la cámara corta-aíres de la balanza con una brocha de pelo suave.
- D. Ajustar la balanza y colocar los aditamentos de acuerdo con lo que se muestra en la Figura A.7. Tomar en cuenta que: al colocar el pedestal de aluminio en la balanza, se debe tener cuidado de no presionar el soporte sobre el plato para que no se alcance el máximo de medición de la balanza; al colocar el imán debe estar centrado; se debe cambiar la tapa de vidrio de la balanza por la de aluminio; y que al colocar los soportes de aluminio que soportan al puente de aluminio, éstos deben estar perfectamente nivelados y coincidir con el centro del imán (Ver Figura A.6)



*Figura A.6 Centrado del puente de aluminio (El centro del imán debe coincidir con el centro del puente; esta figura es una vista superior de la Figura A.7, donde el rectángulo representa el puente de aluminio).*



*Figura A.7 Arreglo del susceptómetro (vista frontal). A. Imán permanente colocado sobre el soporte de aluminio. B. Plato receptor de carga de la balanza. C. Muestra colocada sobre el puente, directamente arriba del imán. D. Bloques de aluminio para variar la altura  $Z_0$ . E. Puente de aluminio.*

- Procedimiento de medición

- A. Una vez colocado el susceptómetro como se muestra en la Figura A.7, verificar que el bloque tenga una altura de 10 mm debido a que  $Z_0$  debe ser mayor o igual a 20 mm para evitar el riesgo de magnetizar la muestra.
- B. Colocar el patrón sobre el puente de aluminio guiándose con las circunferencias para centrar lo más posible la muestra.
- C. Tomar el tiempo de estabilización (30 segundos) y anotar la lectura de la balanza.
- D. Retirar el patrón, cronometrar el mismo tiempo y anotar nuevamente la lectura, que debe tender al cero.
- E. Colocar la muestra a determinar, esperar el tiempo de estabilización y tomar la lectura.





- F. Retirar la muestra, esperar el tiempo de estabilización y anotar la lectura.
- G. Girar la pesa aproximadamente  $90^\circ$  y repetir el paso E y F. Estas mediciones se hacen 4 veces para el patrón, dos al inicio y dos al final. Para las muestras se realizan 4 veces donde cada una de ellas debe ser a  $90^\circ$ ,  $180^\circ$ ,  $270^\circ$  y  $360^\circ$  obteniéndose así un total de 8 valores.
- H. Quitar el puente de aluminio (sin mover los bloques) y la tapa de aluminio del corta-aíres para cambiar la posición del imán, es decir el polo positivo debe ir ahora hacia abajo ( $\Downarrow_{\oplus}$ ).
- I. Posteriormente deben medirse las dimensiones de cada muestra.
- J. Con todos los datos recabados, realizar los cálculos correspondientes a la susceptibilidad magnética y al magnetismo y las incertidumbres respectivas. Para una mejor comprensión de la realización de los cálculos se presenta la nomenclatura empleada y enseguida la serie de ecuaciones necesarias para obtener el valor de los parámetros a determinar.

$\chi_p$  = Susceptibilidad magnética del patrón;  
(adimensional)

$\chi_x$  = Susceptibilidad magnética de la muestra, (adimensional)

$\mu_o M$  = Magnetización remanente, ( $\mu T$ )

$m_d$  = Momento magnético del imán permanente, ( $A \cdot m^2$ )

$Z_0$  = Distancia del centro del imán permanente a la base de la muestra y/o patrón, ( $m$ )

$h$  = Altura total de la muestra, ( $m$ )

$Z_1$  = Distancia total del centro del imán a la superficie final de la muestra, ( $m$ )

$r_x$  = Radio de la muestra, ( $m$ )

$r_p$  = Radio del patrón, ( $m$ )

( $\Downarrow_{\oplus}$ ) = Polo positivo del imán situado hacia abajo

( $\Uparrow_{\oplus}$ ) = Polo positivo del imán situado hacia arriba

$\Delta m_1$  = Promedio de los promedios de las lecturas corregidas del patrón cuando el imán  $\Downarrow_{\oplus}$  y  $\Uparrow_{\oplus}$ .



$\Delta m_2$  = Promedio de los promedios de las lecturas corregidas de la muestra cuando el imán  $\Downarrow_{\oplus}$  y  $\Uparrow_{\oplus}$ .

$W_p$  = Diferencia de los promedios de las lecturas corregidas del patrón cuando el imán  $\Downarrow_{\oplus}$  y  $\Uparrow_{\oplus}$ .

$W_x$  = Diferencia de los promedios de las lecturas corregidas de la muestra cuando el imán  $\Downarrow_{\oplus}$  y  $\Uparrow_{\oplus}$ .

$g$  = Aceleración de la gravedad en el laboratorio (9,780 85 m/s<sup>2</sup>).

$F_1$  = Fuerza magnética cuando el imán es colocado con el polo positivo hacia arriba  $\Uparrow_{\oplus}$ , (N)

$F_2$  = Fuerza magnética cuando el imán es colocado con el polo positivo hacia abajo  $\Downarrow_{\oplus}$ , (N)

$\mu_o$  = Permeabilidad magnética en el vacío,  
 $4\pi \times 10^{-7} (NA^{-2})$

$I_a, I_b$  = Factores geométricos.

$X_{\Downarrow_{\oplus}(x)}$  = Promedio de las lecturas corregidas de la muestra cuando el imán  $\Downarrow_{\oplus}$ .

$X_{\Uparrow_{\oplus}(x)}$  = Promedio de las lecturas corregidas de la muestra cuando el imán  $\Uparrow_{\oplus}$ .

$X_{\Downarrow_{\oplus}(p)}$  = Promedio de las lecturas corregidas del patrón cuando el imán  $\Downarrow_{\oplus}$ .

$X_{\Uparrow_{\oplus}(p)}$  = Promedio de las lecturas corregidas del patrón cuando el imán  $\Uparrow_{\oplus}$ .

- Cálculo de la Susceptibilidad Magnética y Magnetización remanente

A. Corregir las lecturas para  $\Downarrow_{\oplus}$  y  $\Uparrow_{\oplus}$ , utilizar la siguiente ecuación:

$$L_{ci} = L_i - L_{0i} \tag{A.28}$$

donde  $L_{ci}$  = es la lectura corregida en mg;  $L_i$  = es la lectura del punto E y G;  $L_{0i}$  = es la lectura cuando la muestra ha sido retirada.



$$X_{\downarrow\oplus(x)} = \left( \sum_1^i L_{cix\downarrow\oplus} \right) / i \quad (\text{A.29})$$

$$X_{\uparrow\oplus(x)} = \left( \sum_1^i L_{cix\uparrow\oplus} \right) / i \quad (\text{A.30})$$

$$X_{\downarrow\oplus(p)} = \left( \sum_1^i L_{cip\downarrow\oplus} \right) / i \quad (\text{A.31})$$

$$X_{\uparrow\oplus(p)} = \left( \sum_1^i L_{cip\uparrow\oplus} \right) / i \quad (\text{A.32})$$

$$\Delta m_1 = - \left( X_{\downarrow\oplus(p)} + X_{\uparrow\oplus(p)} \right) / 2 \quad (\text{A.33})$$

$$\Delta m_2 = - \left( X_{\downarrow\oplus(x)} + X_{\uparrow\oplus(x)} \right) / 2 \quad (\text{A.34})$$

$$W_p = X_{\uparrow\oplus(p)} - X_{\downarrow\oplus(p)} \quad (\text{A.35})$$

$$W_x = X_{\uparrow\oplus(x)} - X_{\downarrow\oplus(x)} \quad (\text{A.36})$$

B. Determinar la susceptibilidad magnética del patrón, emplee las siguientes expresiones:

$$\chi_p = \frac{F_{a(p)} \times 64\pi \times Z_0^4}{3\mu_o \times m_d^2 \times I_{a(p)}} \quad (\text{A.37})$$

Debido a que el valor de  $Z_0$  es muy difícil de medir directamente y dado la independencia que existe entre los valores  $I_{a(p)}$ , se calcula a través de  $\Delta m_1$ .

$$Z_0 = \left( \frac{\chi_p \times 3\mu_o \times m_d^2 \times I_{a(p)}}{F_{a(p)} \times 64\pi} \right)^{1/4} \quad (\text{A.38})$$

$$F_{a(p)} = \Delta m_1 \cdot g \quad (\text{A.39})$$

$$I_{a(p)} = 1 - \left[ \frac{Z_0}{Z_1} \right]^4 - \frac{1 + \left( \frac{r_p}{Z_0} \right)^2}{\left[ 1 + \left( \frac{r_p}{Z_0} \right)^2 \right]^3} + \left\{ \left[ \frac{Z_0}{Z_1} \right]^4 \times \frac{1 + \left( \frac{r_p}{Z_1} \right)^2}{\left[ 1 + \left( \frac{r_p}{Z_1} \right)^2 \right]^3} \right\} \quad (\text{A.40})$$

C. Calcular la susceptibilidad magnética de la muestra con las ecuaciones simplificadas:



$$\chi_x = \chi_p \frac{F_{a(x)} I_{a(p)}}{F_{a(p)} I_{a(x)}} \quad (\text{A.41})$$

$$F_{a(x)} = \Delta m_2 \cdot g \quad (\text{A.42})$$

$$I_{a(x)} = 1 - \left[ \frac{Z_0}{Z_1} \right]^4 - \frac{1 + \left( \frac{r_x}{Z_0} \right)^2}{\left[ 1 + \left( \frac{r_x}{Z_0} \right)^2 \right]^3} + \left\{ \left[ \frac{Z_0}{Z_1} \right]^4 \times \frac{1 + \left( \frac{r_x}{Z_1} \right)^2}{\left[ 1 + \left( \frac{r_x}{Z_1} \right)^2 \right]^3} \right\} \quad (\text{A.43})$$

$$I_{b(x,p)} = 2\pi \left[ \frac{\left( \frac{r_{x,p}}{Z_0} \right)^2}{\left\langle 1 + \left( \frac{r_{x,p}}{Z_0} \right)^2 \right\rangle^{3/2}} - \frac{\left( \frac{r_{x,p}}{Z_0} \right)^2}{\left\langle 1 + \frac{\left( \frac{r_{x,p}}{Z_0} \right)^2}{\left( \frac{Z_0}{Z_1} \right)^2} \right\rangle^{3/2}} \right] \quad (\text{A.44})$$

Cuando la figura de la muestra esté de acuerdo a la OIML R 111-1 (2004) los valores de los factores geométricos se calculan mediante lo establecido en la Tabla A.6 y la Figura A.8:

De modo que el cálculo de  $I_a$  lo obtendremos mediante las ecuaciones:

$$I_{a(\text{interno})} = I_{ai1} - I_{ai2} + I_{ai3} - I_{ai4} \quad (\text{A.45})$$

$$I_{a(\text{externo})} = I_{ae1} - I_{ae2} + I_{ae3} - I_{ae4} \quad (\text{A.46})$$

$$I_a = (I_{a(\text{interno})} + I_{a(\text{externo})}) / 2 \quad (\text{A.47})$$

Tabla A.6 Factores de corrección geométricos.

Factor de corrección	Valores para el radio ( $\Phi$ =diámetro)	Valores para $Z_1$ ( $H + Z_0$ ) ( $H$ =altura)
I externo 1	$\Phi / 2$	$H'$
I externo 2	$D / 2$	$H''$
I externo 3	$\Phi' / 2$	$H$
I externo 4	$(\Phi - 2r) / 2$	$H'$
I interno 1	$\Phi / 2$	$H'$
I interno 2	$D' / 2$	$H''$
I interno 3	$\Phi'' / 2$	$H$
I interno 4	$\Phi'' / 2$	$H'$

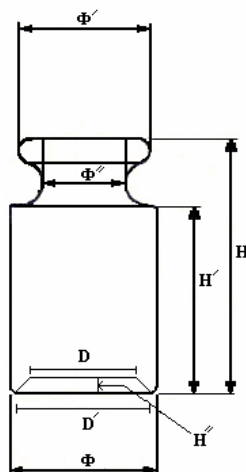


Figura A.8 Dimensiones a evaluar para la determinación de los factores geométricos.

D. Determinar la magnetización remanente  $\mu_o M$  con la siguiente ecuación:

$$\mu_o M = \frac{F_{b(x)}}{\frac{m_d}{Z_0} \times \frac{\mu_o}{4\pi} \times I_{b(x)}} - \chi H_{EZ} \quad (\text{A.48})$$

donde  $H_{EZ}$  es la intensidad del campo magnético terrestre en la dirección vertical y

$$F_{b(x)} = \Delta m_2 \cdot g$$



## A.6 Limpieza de pesas clase E<sub>1</sub>

Esta limpieza consiste en someter las pesas a un proceso de desengrasado a vapor empleando el equipo Soxhlet. El principio es la limpieza con alcohol purificado por destilación en ciclo continuo. De acuerdo con lo establecido por Nava y Luján, 2000, el procedimiento se realiza como a continuación se describe.

a) Preparativos preliminares: Deben usarse guantes y bata. Después de una inspección visual de la superficie de la pesa, ésta debe ser limpiada con alcohol puro frotando con un paño limpio y suave.

b) Procedimiento:

1. Conectar correctamente el equipo (Véase Figura A.9).
2. Llenar el matraz con 500 ml de alcohol puro, no usar solvente de reciclaje.
3. Colocar agua en el baño maría (Evitando exceder el límite indicado en el recipiente).
4. Encender el baño y girar la perilla a temperatura de 100°C, una vez que el agua comience a hervir, regular la temperatura a 85°C.
5. Una vez regulada la temperatura, introducir la pesa a limpiar en el equipo.
6. Dejar la pesa en el desengrasador durante un tiempo aproximado de 20 a 30 minutos, este tiempo depende de la suciedad que presenten los patrones a calibrar.
7. Al finalizar el tiempo, sacar la pesa y colocarla en la campana.
8. Observar la pesa cuando el alcohol se esté evaporando, si al terminar de evaporarse el alcohol no deja alguna mancha o si es muy pequeña (diámetro menor a 1 mm aproximadamente) entonces solo limpie con alcohol puro y deje ambientar el tiempo requerido; pero si queda manchada la pesa, deberá cambiar el alcohol y repetir el proceso.

NOTA: Se modificó el lapso de tiempo establecido en el procedimiento técnico de 30 minutos por 45 minutos para asegurar un tercer retorno del solvente al sistema y con ello ampliar el

tiempo que dura la limpieza, es decir, la pesa recibe mayor cantidad de solvente sobre la superficie.

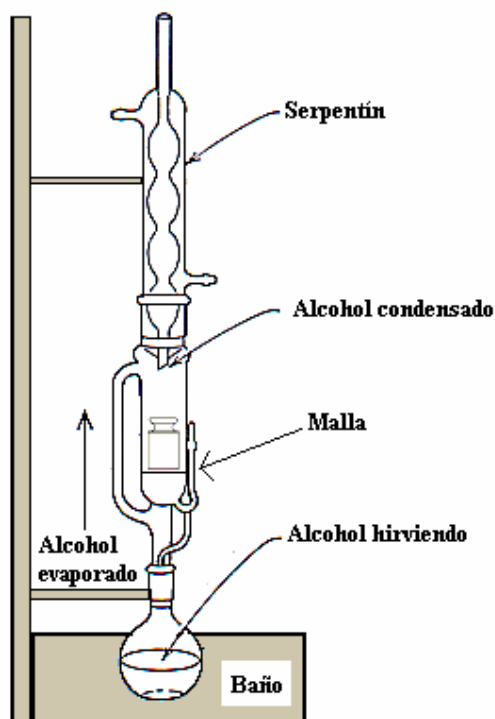


Figura A.9 Esquema del equipo Soxhlet para la limpieza de pesas.

## A.7 Determinación de masa

Para la determinación del valor inicial de masa de los patrones se utiliza el método de comparación por sustitución doble, realizando un ajuste de mínimos cuadrados utilizando la aproximación del multiplicador de Lagrange, también conocido como el método de subdivisión. Este método consiste en la comparación de la pesa de interés por determinar su masa, con una pesa patrón equivalente de tal manera que el instrumento de comparación quede sometido a una fuerza semejante (Nava, 2002).



Los aparatos y equipos requeridos para esta calibración son: patrón de verificación; pesa patrón certificada en masa y volumen; orquillas y guantes para el manejo de pesas; cronómetro para medir el tiempo de estabilización; termómetro calibrado con resolución de 0,01°C; barómetro calibrado con resolución de 1 Pa; y medidor del punto de rocío calibrado con resolución de 0,1°C o higrómetro con resolución de 1%. El procedimiento es:

1. Ambientación de las pesas. Colocar los patrones y pesas a calibrar dentro de una campana de ambientación lo más cercano a la balanza durante el tiempo correspondiente al valor nominal de las pesas (Ver Tabla A.7).

*Tabla A.7 Tiempo requerido de ambientación.*

<b>Valor Nominal</b>	<b>Tiempo mínimo de ambientación</b>
1 mg a 500 mg	4 h
1 g a 50 g	12 h
100 g a 1 kg	24 h
2 kg a 20 kg	48 h

2. Colocar las pesas en el comparador a ser utilizado en la calibración. Para el caso de las pesas de un kilogramo debe usarse el comparador C 1 000 S.
3. Llevar el registro de las condiciones ambientales, al inicio y final de la comparación.
4. Realizar una medición para el centrado de las pesas en el plato de la balanza.
5. Realizar mínimo 3 veces la comparación completa, haciendo 6 ciclos para cada comparación individual. En la Tabla A.8, se muestra la matriz de comparaciones individuales a evaluarse. Las pesas con signo “ + ” son consideradas como patrón y las pesas con signo “ - ” son la muestra. PV significa el patrón de verificación y  $X_1$  y  $X_2$  son las muestras a calibrar.





Tabla A.8 Matriz de comparación.

Comparación	Patrón	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	PV
y <sub>1</sub>	+	-		
y <sub>2</sub>	+		-	
y <sub>3</sub>	+			-
y <sub>4</sub>		+	-	
y <sub>5</sub>		+		-
y <sub>6</sub>			+	-

6. Estimar el valor de masa. Generar un sistema de ecuaciones sobre especificado (más ecuaciones que incógnitas), los valores de masa se obtendrán utilizando el ajuste de mínimos cuadrados, con ésto se obtiene una matriz de varianza-covarianza para la estimación de la incertidumbre.

Las ecuaciones aplicadas son:

- a) Para las diferencias de comparación entre el patrón y la muestra, obtenidas por el método de doble substitución ABBA.

b)

$$\Delta L = \frac{(L_2 - L_1) + (L_3 - L_4)}{2} \quad (\text{A.49})$$

donde  $L$  es el valor de las lecturas de masa obtenidas de la balanza.

- c) La representación de las ecuaciones de pesadas en notación matricial.

$$X \cdot \beta = y + e \quad (\text{A.50})$$

donde:  $X = (X_{ij}), i = 1 \dots n, j = 1 \dots k$  son los coeficientes de la matriz del sistema, pueden ser 1, -1 o 0;  $\beta = \beta_j$  es el vector de los  $k$  valores de masa desconocidas;  $y = y_i$  es el vector de las  $n$  diferencias de masa y  $e = e_i$  son los errores desconocidos de las observaciones.



d) Se introduce la matriz transpuesta de  $X$  llegando a la siguientes ecuaciones normales:

$$X^T X \beta = X^T y \quad (\text{A.51})$$

$$\langle \beta \rangle = Ly \quad (\text{A.52})$$

$$L = (X^T X)^{-1} X^T \quad (\text{A.53})$$

con  $L$  como la solución matricial y  $(X^T X)^{-1}$  como la matriz de varianza-covarianza siendo una matriz simétrica.

e) Tomar en cuenta la restricción de adicionar un vector para evitar que el determinante de  $(X^T X)$  sea cero. El vector se incluirá en las ecuaciones normales y esto es a lo que se conoce como el método de los multiplicadores de Lagrange.

- Se agrega un renglón  $k+1$  y una columna  $k+1$  a la matriz  $(X^T X)$ , con los coeficientes  $1, 0, \dots, 0$ .
- Se agrega un renglón  $k+1$  y una columna  $n+1$  a la matriz  $X^T$ , con los coeficientes  $0, \dots, 0, 1$ .
- Se agrega el multiplicador de Lagrange  $\lambda$  al vector  $\beta$ , con  $\beta_{k+1} = \lambda$ , con  $\lambda =$  valor del patrón.
- Se agrega el valor del patrón de referencia al vector  $y$ , con  $y_{n+1} = m_p$ .

7. Calcular la incertidumbre utilizando la matriz de varianza-covarianza. Para la solución de dicha matriz de acuerdo con  $L$ , se calcula como sigue:

$$V_\beta = LV_y L^T \quad (\text{A.54})$$

donde  $V_y$  es la matriz de varianza-covarianza y resulta de la siguiente expresión:



$$V_y = \langle e^T e \rangle = \sigma^2 I \quad (\text{A.55})$$

donde  $\sigma^2$  es la varianza desconocida de las observaciones,  $I$  es la matriz identidad. Para el cálculo de  $\sigma^2$  se utiliza la desviación estándar grupal representada por  $s^2$ .

$$s^2 = \langle e^T e \rangle = [\sum e_i^2] / f \quad i = 1..n \quad (\text{A.56})$$

en la cual  $\langle e \rangle = e_i$  es el vector de los residuales, que es el estimado de los errores. Los grados de libertad ( $f$ ) son representados por  $f = n - k$ , donde  $n$  es el número de ecuaciones de pesada y  $k$  es el número de masas desconocidas.

Otra forma de calcular los grados de libertad y el vector de residuales es como se indica en las siguientes ecuaciones:  $f = (\sum n_i) - k$ ,  $i = 1..n$  y  $\langle e \rangle = y - \langle y \rangle$  con  $\langle y \rangle = X \langle \beta \rangle$ .

Finalmente, la ecuación 3.6 puede transformarse a:

$$V_\beta = s^2 (X^T X)^{-1} \quad (\text{A.57})$$

esta matriz solución es cuadrada y simétrica, los elementos de la diagonal principal son las varianzas y los elementos fuera de la diagonal principal son las covarianzas de las masas involucradas.

- a. Incertidumbre tipo A del proceso de medición. El método de los multiplicadores de Lagrange proporciona directamente las incertidumbres de las masas  $\beta_j$ , que son los elementos  $V_{jj}$  de la matriz  $V_\beta$ .

$$U_A(\beta_j)^2 = V_{jj} \quad j = 1..k \quad (\text{A.58})$$



- b. Incertidumbre tipo B debida al patrón. La incertidumbre estándar asociada con el patrón de referencia  $u_c(m_p)$  es aquella que está combinada con la masa  $\beta_j$ .

$$U_p(\beta_j) = h_j u_c m_p \quad j = 1 \dots k \quad (\text{A.59})$$

- c. Incertidumbre tipo B debida a la corrección por el empuje del aire. Esta incertidumbre es representada como  $u_b(\beta_j)$  y es calculada a partir de la incertidumbre estándar combinada de la densidad del aire  $U\rho_a$  y los volúmenes de la pesa patrón y la pesa a calibrar  $V_p$  y  $V_M$ , respectivamente.

$$u_{EA}(\beta_j)^2 = (v_j - h_j V_p)^2 U\rho_a^2 \quad (\text{A.60})$$

La última ecuación es válida solo bajo las siguientes suposiciones: 1) Las correcciones por empuje del aire para todas las comparaciones de masa están correlacionadas y 2) Las densidades del aire son aproximadamente las mismas para todas las comparaciones.

## A.8 Validación estadística de los valores de masa

El control estadístico de las mediciones tiene como objetivo cerciorarse de que los resultados concuerden con lo establecido a través de los datos históricos, para ello es necesario que en la calibración de pesas donde se utiliza el esquema de subdivisión se introduzca al menos una pesa de valor conocido, la cual se denomina patrón de verificación (Becerra, 2004).

Los pruebas estadísticas utilizadas para este fin son la prueba F y la prueba t, que ayudan a verificar el resultado de la calibración mediante las comparaciones del valor de la desviación



estándar de la balanza (obtenida de las diferencias entre las pesas involucradas en el esquema) y el valor de masa o masa convencional de la pesa de verificación.

- *Prueba t*

La funcionalidad del patrón de verificación es asegurar que el proceso de medición se haya llevado a cabo de manera confiable; para ello se requiere un registro de valores históricos de la pesa mencionada (al menos 10 – 15 mediciones anteriores).

Con los valores anteriores se verificará la concordancia del patrón de verificación con el valor obtenido de la calibración, mediante un criterio de aceptación utilizando para esta prueba el estadístico t para muestras pequeñas.

$$t = \frac{m_i - \bar{m}}{s} \quad (\text{A.61})$$

donde  $t$  es el valor de la t de Student;  $m_i$  es el valor de la masa encontrado como la media de una serie de repeticiones para la calibración;  $\bar{m}$  es el valor medio de los resultados históricos del patrón de verificación y  $s$  es la desviación estándar de  $n$  valores históricos del patrón de verificación con  $\nu = n - 1$  grados de libertad, para obtener el valor de  $s$  se utiliza la siguiente ecuación:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (m_i - \bar{m})^2}{n - 1}} \quad (\text{A.62})$$

El proceso de calibración se considera dentro de control si:

$$t \leq \text{valor crítico de la distribución t de Student para } \nu \text{ grados de libertad.}$$

En el Anexo E puede consultar la tabla de los valores críticos para t de acuerdo a los grados de libertad, para esta prueba se tiene un nivel de confianza  $\alpha = 0,05$ . Esta prueba es útil para



identificar anomalías o cambios abruptos en la media del proceso, incluyendo cambios en el valor de referencia, en el orden de dos o más desviaciones estándar.

- *Prueba F*

Esta prueba estadística permite monitorear la repetibilidad de la balanza. Se utiliza la desviación estándar residual de un diseño de pesada o una desviación estándar de mediciones repetidas de una calibración como la base para este análisis. La prueba utiliza la desviación estándar histórica de la misma balanza y de preferencia en el mismo valor nominal. Si existen desviaciones estándar,  $s_1, s_2, \dots, s_m$  de datos históricos de una desviación estándar ponderada es el mejor estimado de la desviación de la balanza.

$$s_p = \sqrt{\frac{1}{m} \sum_{i=1}^m s_i^2} \quad (\text{A.63})$$

Con esta ecuación se asume que cada valor de  $s_i$  tiene un mismo número de grados de libertad  $\nu$ , en cuyo caso la desviación estándar ponderada tiene  $m \cdot \nu$  grados de libertad. Para cada nueva serie de mediciones, la desviación estándar residual, deberá ser puesta a prueba contra la desviación estándar ponderada. La prueba estadística por lo tanto se evalúa con:

$$F = \frac{s_{nuevo}^2}{s_p^2} \quad (\text{A.64})$$

Finalmente, la repetibilidad de la balanza se juzga en control si:

$$F \leq \text{valor crítico de la distribución } F.$$

La Tabla E.1 del anexo E se muestran los valores críticos de F para  $\nu$  grados de libertad de la nueva desviación estándar y para  $m \cdot \nu$  grados de libertad de la desviación estándar ponderada.



En caso de que la prueba F no sea aceptable la calibración será rechazada y por lo tanto se realizará nuevamente.

## B. Monitoreo de las condiciones ambientales en los laboratorios del área de metrología mecánica

En este anexo se establece el método para el monitoreo de las condiciones ambientales y los límites a cumplirse para poder realizar las calibraciones de masa y volumen.

El control de los requerimientos de temperatura y humedad relativa en los laboratorios es necesario para mantener las condiciones ambientales lo más estables posible. El monitoreo y registro de estas condiciones es responsabilidad de quien realice la calibración y cualquier desviación de ellas deberá ser reportado para tomarse las acciones correctivas pertinentes, ya que en el caso de la calibración de masa, el valor de la densidad del aire involucrada afecta directamente al valor de la incertidumbre de las mediciones (Cuevas y Esparza, 2004).

La Tabla B.1 presenta los valores de temperatura (t), humedad relativa (h.r.), presión (P) y horario en que deben cumplirse la estabilidad de las condiciones ambientales, así como el valor de incertidumbre de cada una de las condiciones ambientales ya mencionadas.

Tabla B.1 Condiciones ambientales requeridas para las calibraciones.

Laboratorio	Condiciones Ambientales			
	Temperatura	Humedad	Presión Diferencial	Horario
Patrones de Referencia	$20 \pm 0,3^{\circ}\text{C}$ c/hora con un máximo de $\pm 0,5$ cada 12 h	40% a 50% $\pm 5\%$ cada 4 h	Variación Positiva de $\pm 10$ Pa	24 horas
Densidad de Sólidos	$18$ a $23 \pm 1^{\circ}\text{C}$ c/hora con variación máxima de $2^{\circ}\text{C}$ cada 24 h	40% a 60% $\pm 10\%$ cada 4 h	Variación Positiva de $\pm 50$ Pa	De 07:00 A 18:00



## C. Determinación de la densidad del aire

La evaluación de la densidad del aire se efectúa de acuerdo con lo establecido por convención por el Comité Internacional de Pesas y Medidas (Becerra y Nava, 2000).

Para la determinación de este parámetro se requiere el uso de un barómetro, un termómetro y un medidor de humedad relativa o de punto de rocío calibrados y con su respectivo certificado que indique la incertidumbre la medición.

- 1) Realizar las lecturas de temperatura ambiente y humedad relativa del local o laboratorio de acuerdo a lo establecido en cada procedimiento de medición, que pueden ser al inicio y final de la calibración o varias lecturas durante un periodo de tiempo determinado obteniéndose el promedio de las mismas.
- 2) Calcular la densidad del aire.

$$\rho = \frac{PM_a}{ZRT} \left[ 1 - x_v \left( 1 - \frac{M_v}{M_a} \right) \right] \quad (C.1)$$

donde:

$\rho$  = Densidad del aire ( $\text{kg/m}^3$ )

$x_v$  = Fracción molar del vapor de agua

$P$  = Presión ambiental (Pa)

$M_v$  = Masa molar del agua (0,018 015

$Z$  = Factor de compresibilidad ( $\text{Pa}^2/\text{K}^2$ )

kg/mol)

$R$  = Constante molar del gas (8,314 510

$M_a$  = Masa molar del aire seco (0,028 963

J/mol K)

512 440 kg/mol)

$T$  = Temperatura del aire (K)

El factor de compresibilidad se obtiene de la siguiente manera:





$$Z = 1 - \frac{P}{T} \left[ a_0 + a_1 t + a_2 t^2 + (b_0 + b_1 t) x_v + (c_0 + c_1 t) x_v^2 \right] + \frac{P^2}{T^2} (d + e x_v^2) \quad (C.2)$$

donde:

$t$  = Temperatura dada en °C

$$b_1 = -2,051 \times 10^{-8} \text{ Pa}^{-1}$$

$$a_0 = 1,581\ 23 \times 10^{-6} \text{ K Pa}^{-1}$$

$$c_0 = 1,989\ 8 \times 10^{-4} \text{ K Pa}^{-1}$$

$$a_1 = -2,933 \times 10^{-8} \text{ Pa}^{-1}$$

$$c_1 = -2,376 \times 10^{-6} \text{ Pa}^{-1}$$

$$a_2 = 1,104\ 3 \times 10^{-10} \text{ K Pa}^{-1}$$

$$d = 1,83 \times 10^{-11} \text{ K}^2 \text{ Pa}^{-2}$$

$$b_0 = 5,707 \times 10^{-6} \text{ K Pa}^{-1}$$

$$e = -0,765 \times 10^{-8} \text{ K}^2 \text{ Pa}^{-2}$$

La ecuación para el cálculo de  $x_v$  es:

$$x_v = hf \frac{P_{sv}}{P} \quad (C.3)$$

donde  $h$  es la humedad relativa del aire en fracción porcentual;  $f$  es el factor de aumento  $f$  y  $P_{sv}$  es la presión de vapor del agua saturada en el aire húmedo. El valor del factor de aumento y  $P_{sv}$  pueden obtenerse con:

$$f = \alpha + \beta P + \gamma t^2 \quad (C.4)$$

$$P_{sv} = 1Pa \left[ \exp \left( AT^2 + BT + C + \frac{D}{T} \right) \right] \quad (C.5)$$

donde:

$$\alpha = 1,000\ 62$$

$$A = 1,273\ 884\ 7 \times 10^{-5} \text{ K}^{-2}$$

$$\beta = 3,12 \times 10^{-8} \text{ Pa}^{-1}$$

$$B = -0,019\ 121\ 316 \text{ K}^{-1}$$

$$\gamma = 5,6 \times 10^{-7} \text{ K}^{-2}$$

$$C = 33,937\ 110\ 47$$

$t$  = Temperatura en °C

$$D = -6\ 343,164\ 5 \text{ K}$$

$T$  = Temperatura en K



3. Estimar la incertidumbre de la medición de acuerdo con el procedimiento establecido en el documento “Guide to the expresión of uncertainty in measurement 1995”, para lo cual se indican los coeficientes de sensibilidad respectivos. Se inicia con la obtención de las derivadas parciales de cada uno de los elementos involucrados en la estimación.

$$\frac{\partial f}{\partial P} = \beta \quad (C.6) \quad \frac{\partial \rho}{\partial x_v} = \frac{-PM_a}{ZRT} \left( 1 - \frac{M_v}{M_a} \right) \quad (C.12)$$

$$\frac{\partial f}{\partial t} = 2\gamma t \quad (C.7) \quad \frac{\partial \rho}{\partial P} = \frac{M_a}{ZRT} \left[ 1 - x_v \left( 1 - \frac{M_v}{M_a} \right) \right] \quad (C.13)$$

$$\frac{\partial x_v}{\partial h} = \frac{fP_{sv}}{P} \quad (C.8) \quad \frac{\partial \rho}{\partial Z} = \frac{-PM_a}{Z^2RT} \left[ 1 - x_v \left( 1 - \frac{M_v}{M_a} \right) \right] \quad (C.14)$$

$$\frac{\partial x_v}{\partial f} = \frac{hP_{sv}}{P} \quad (C.9) \quad \frac{\partial \rho}{\partial T} = \frac{-PM_a}{T^2RZ} \left[ 1 - x_v \left( 1 - \frac{M_v}{M_a} \right) \right] \quad (C.15)$$

$$\frac{\partial x_v}{\partial P_{sv}} = \frac{hf}{P} \quad (C.10) \quad \frac{\partial \rho}{\partial R} = \frac{-PM_a}{TR^2Z} \left[ 1 - x_v \left( 1 - \frac{M_v}{M_a} \right) \right] \quad (C.16)$$

$$\frac{\partial x_v}{\partial P} = \frac{-hfP_{sv}}{P^2} \quad (C.11)$$

$$\frac{\partial Z}{\partial t} = -\frac{P}{T} (a_1 + 2a_2t + b_1x_v + c_1x_v^2) \quad (C.17)$$

$$\frac{\partial Z}{\partial x_v} = \frac{-P}{T} (b_0 + b_1t + 2c_0x_v + 2c_1tx_v) + \frac{2P^2ex_v^2}{T^2} \quad (C.18)$$

$$\frac{\partial P_{sv}}{\partial T} = \left[ \exp \left( AT^2 + BT + C + \frac{D}{T} \right) \right] \left( 2AT + B - \frac{D}{T^2} \right) \quad (C.19)$$

$$\frac{\partial Z}{\partial P} = \frac{-1}{T} [a_0 + a_1t + a_2t^2 + (b_0 + b_1t)x_v + (c_0 + c_1t)x_v^2] + \frac{2P}{T^2} (d + ex_v^2) \quad (C.20)$$

$$\frac{\partial Z}{\partial T} = \frac{P}{T^2} [a_0 + a_1t + a_2t^2 + (b_0 + b_1t)x_v + (c_0 + c_1t)x_v^2] - \frac{2P^2}{T^3} (d + ex_v^2) \quad (C.21)$$



Para el cálculo de los coeficientes de sensibilidad se deriva parcialmente la ecuación de la densidad del aire con respecto a las variables originales, temperatura, presión y humedad relativa; se introducen las incertidumbres correspondientes a la constante R, al uso de tablas y a la propia ecuación.

$$u_{\rho} = \sqrt{\left[ \left( \frac{\partial \rho}{\partial P} + \left( \frac{\partial \rho}{\partial Z} \cdot \frac{\partial Z}{\partial P} \right) + \left( \frac{\partial \rho}{\partial Z} \cdot \frac{\partial Z}{\partial x_v} \cdot \frac{\partial x_v}{\partial f} \cdot \frac{\partial f}{\partial P} \right) + \left( \frac{\partial \rho}{\partial Z} \cdot \frac{\partial Z}{\partial x_v} \cdot \frac{\partial x_v}{\partial P} \right) + \left( \frac{\partial \rho}{\partial x_v} \cdot \frac{\partial x_v}{\partial f} \cdot \frac{\partial f}{\partial P} \right) + \left( \frac{\partial \rho}{\partial x_v} \cdot \frac{\partial x_v}{\partial P} \right) \right]^2 \cdot u_p^2 + \left[ \left( \frac{\partial \rho}{\partial Z} \cdot \frac{\partial Z}{\partial T} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} \right) + \left( \frac{\partial \rho}{\partial Z} \cdot \frac{\partial Z}{\partial t} \right) + \left( \frac{\partial \rho}{\partial Z} \cdot \frac{\partial Z}{\partial x_v} \cdot \frac{\partial x_v}{\partial f} \cdot \frac{\partial f}{\partial t} \right) + \left( \frac{\partial \rho}{\partial Z} \cdot \frac{\partial Z}{\partial x_v} \cdot \frac{\partial x_v}{\partial P_{sv}} \cdot \frac{\partial P_{sv}}{\partial T} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} \right) + \left( \frac{\partial \rho}{\partial T} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} \right) \right]^2 \cdot u_t^2 + \left[ \left( \frac{\partial \rho}{\partial x_v} \cdot \frac{\partial x_v}{\partial f} \cdot \frac{\partial f}{\partial t} \right) + \left( \frac{\partial \rho}{\partial x_v} \cdot \frac{\partial x_v}{\partial P_{sv}} \cdot \frac{\partial P_{sv}}{\partial T} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} \right) \right]^2 \cdot u_f^2 + \left[ \left( \frac{\partial \rho}{\partial Z} \cdot \frac{\partial Z}{\partial x_v} \cdot \frac{\partial x_v}{\partial h} \right) + \left( \frac{\partial \rho}{\partial x_v} \cdot \frac{\partial x_v}{\partial h} \right) \right]^2 \cdot u_h^2 + \left( \frac{\partial \rho}{\partial R} \right)^2 \cdot u_R^2 + u_{ec}^2} \quad (C.22)$$

Los valores de la incertidumbre de la constante de los gases y de la ecuación son:  $83 \times 10^{-7}$  J/mol K y  $5,1 \times 10^{-5}$  mg/cm<sup>3</sup> respectivamente. Estos valores se consideran constantes.

## D. Cálculo de la densidad del agua

Se establece el procedimiento para calcular la densidad del agua que se utiliza para mediciones en densidad, así como su incertidumbre; esto de acuerdo con lo establecido por el grupo de densidad del Comité Consultivo de Masa y aprobado por la Conferencia Internacional de Pesas y Medidas en 2001. La ecuación presentada determina la densidad del agua pura e incluye el factor de compresión,  $F_c$  y la corrección por aire disuelto en el agua  $C_{ad}$  (Peña, et al., 2006).

- La ecuación para el cálculo de la densidad del agua es:

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



donde:

$t$  = Temperatura dada en °C

$$a'_5 = a_5 + 0,233 \delta_{18} + 0,016 6 \delta_D$$

$$a_1 = -3,983 035$$

$$\delta_{18} = -9,88 \times 10^{-3}$$

$$a_2 = 301,797 \text{ °C}$$

$$\delta_D = -75,01 \times 10^{-3}$$

$$a_3 = 522 528,9 \text{ °C}^{-2}$$

$$a'_5 = 999,971 402 8 \text{ kg m}^{-3}$$

$$a_4 = 69,348 81 \text{ °C}$$

Nota: los valores de las constantes son adimensionales.

El factor de corrección por compresibilidad puede obtenerse con:

$$F_c = \left[ 1 + (k_0 + k_1 t + k_2 t^2)(P - P_0) \right] \quad (\text{D.2})$$

donde:  $P$  = Presión atmosférica Pa;  $P_0 = 101 325$  Pa;  $k_0 = 50,74 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$ ;  $k_1 = -0,326 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1} \text{ °C}^{-1}$ ;  $k_2 = 0,004 16 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1} \text{ °C}^{-2}$

Para la corrección por aire disuelto en el agua se tiene:

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

donde:  $s_0 = -4,612 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ;  $s_1 = -4,612 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \text{ °C}^{-1}$

- Se estima la incertidumbre mediante la Ley de propagación de incertidumbre con los coeficientes de sensibilidad y cada una de las incertidumbres asociadas, de la forma siguiente:

$$u_{\rho_w} = \sqrt{\left( \frac{\partial \rho_w}{\partial t} + \frac{\partial \rho_w}{\partial C_{ad}} \cdot \frac{\partial C_{ad}}{\partial t} + \frac{\partial \rho_w}{\partial F_c} \cdot \frac{\partial F_c}{\partial t} \right)^2 u_t^2 + \left( \frac{\partial \rho_w}{\partial F_c} \cdot \frac{\partial F_c}{\partial P} \cdot u_P \right)^2 + u_{ec}^2} \quad (\text{D.4})$$



donde los coeficientes de sensibilidad desarrollados para cada variable son los siguientes:

$$\frac{\partial \rho_w}{\partial C_{ad}} \cdot \frac{\partial C_{ad}}{\partial t} = F_c \cdot s_1 \quad (D.5)$$

$$\frac{\partial \rho_w}{\partial t} = a'_5 \cdot F_c \left[ \frac{(t+a_1)^2 (t+a_2)}{a_3 (t+a_4)^2} - \frac{(t+a_1)^2 + 2(t+a_1)(t+a_2)}{a_3 (t+a_4)} \right] \quad (D.6)$$

$$\frac{\partial \rho_w}{\partial F_c} \cdot \frac{\partial F_c}{\partial P} = a'_5 \left[ 1 - \frac{(t+a_1)^2 (t+a_2)}{a_3 (t+a_4)^2} + C_{ad} \right] (k_0 + k_1 t + k_2 t^2) \quad (D.7)$$

$$\frac{\partial \rho_w}{\partial F_c} \cdot \frac{\partial F_c}{\partial t} = a'_5 \left[ 1 - \frac{(t+a_1)^2 (t+a_2)}{a_3 (t+a_4)^2} + C_{ad} \right] (P - 101325)(k_1 + 2k_2 t) \quad (D.8)$$

donde las  $u_x$  son las incertidumbres debidas a cada variable derivada. Para el caso de  $u_{ec} = 4,5$   
 $\times 10^{-4} \text{ kg m}^{-3}$ .



## E. Tablas de los valores críticos para las pruebas estadísticas t y F

Tabla E.1 Valores críticos para la distribución F con  $\alpha = 0,05$ .

F (a,v,v·m) $\alpha=0,05$	v										
	m	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	161,448	19,000	9,277	6,388	5,050	4,284	3,787	3,438	3,179	2,978	
2	18,513	6,944	4,757	3,838	3,326	2,996	2,764	2,591	2,456	2,348	
3	10,128	5,143	3,863	3,259	2,901	2,661	2,488	2,355	2,250	2,165	
4	7,709	4,459	3,490	3,007	2,711	2,508	2,359	2,244	2,153	2,077	
5	6,608	4,103	3,287	2,866	2,603	2,421	2,285	2,180	2,096	2,026	
6	5,987	3,885	3,160	2,776	2,534	2,364	2,237	2,138	2,059	1,993	
7	5,591	3,739	3,072	2,714	2,485	2,324	2,203	2,109	2,032	1,969	
8	5,318	3,634	3,009	2,668	2,449	2,295	2,178	2,087	2,013	1,951	
9	5,117	3,555	2,960	2,634	2,422	2,272	2,159	2,070	1,998	1,938	
10	4,965	3,493	2,922	2,606	2,400	2,254	2,143	2,056	1,986	1,927	
11	4,844	3,443	2,892	2,584	2,383	2,239	2,131	2,045	1,976	1,918	
12	4,747	3,403	2,866	2,565	2,368	2,227	2,121	2,036	1,968	1,910	
13	4,667	3,369	2,845	2,550	2,356	2,217	2,112	2,029	1,961	1,904	
14	4,600	3,340	2,827	2,537	2,346	2,209	2,104	2,022	1,955	1,899	
15	4,543	3,316	2,812	2,525	2,337	2,201	2,098	2,016	1,950	1,894	
16	4,494	3,295	2,798	2,515	2,329	2,195	2,092	2,011	1,945	1,890	
17	4,451	3,276	2,786	2,507	2,322	2,189	2,087	2,007	1,942	1,887	
18	4,414	3,259	2,776	2,499	2,316	2,184	2,083	2,003	1,938	1,884	
19	4,381	3,245	2,766	2,492	2,310	2,179	2,079	2,000	1,935	1,881	
20	4,351	3,232	2,758	2,486	2,305	2,175	2,076	1,997	1,932	1,878	
30	4,171	3,150	2,706	2,447	2,274	2,149	2,053	1,977	1,915	1,862	
40	4,085	3,111	2,680	2,428	2,259	2,136	2,042	1,967	1,906	1,854	
50	4,034	3,087	2,665	2,417	2,250	2,129	2,036	1,962	1,901	1,850	
60	4,001	3,072	2,655	2,409	2,244	2,124	2,031	1,958	1,897	1,846	
70	3,978	3,061	2,648	2,404	2,240	2,120	2,028	1,955	1,895	1,844	
80	3,960	3,053	2,642	2,400	2,237	2,117	2,026	1,953	1,893	1,843	
90	3,947	3,046	2,638	2,397	2,234	2,115	2,024	1,951	1,891	1,841	
100	3,936	3,041	2,635	2,394	2,232	2,114	2,023	1,950	1,890	1,840	
$\infty$	3,841	2,996	2,605	2,372	2,214	2,099	2,010	1,938	1,880	1,831	



Tabla E.2 Valores críticos de la *t* de “Student” con  $\alpha = 0,05$ .

G.L	Valor Crítico	G.L	Valor Crítico	G.L	Valor Crítico	G.L	Valor Crítico	G.L	Valor Crítico
1	12,706	11	2,201	21	2,080	31	2,04	41	2,020
2	4,303	12	2,179	22	2,074	32	2,037	42	2,018
3	3,182	13	2,160	23	2,069	33	2,035	43	2,017
4	2,776	14	2,145	24	2,064	34	2,032	44	2,015
5	2,571	15	2,131	25	2,060	35	2,03	45	2,014
6	2,447	16	2,120	26	2,056	36	2,028	46	2,013
7	2,365	17	2,110	27	2,052	37	2,026	47	2,012
8	2,306	18	2,101	28	2,048	38	2,024	48	2,011
9	2,262	19	2,093	29	2,045	39	2,023	49	2,010
10	2,228	20	2,086	30	2,042	40	2,021	50	2,009

## F. Proceso para el cálculo del valor de masa y su validación estadística mediante las pruebas *t* y *F*

En este anexo se presenta un ejemplo de las tablas de donde se obtienen los resultados de masa para un juego de pesas, ya que hay que recordar que en la calibración de masa participan 2 muestras, el patrón de referencia y el patrón de verificación.

Cada tabla representa una serie evaluada. Ahí se encuentran los valores de masa con sus respectivas incertidumbres. Se muestran los valores obtenidos para la densidad del aire, dada la importancia de este valor durante la calibración.

Para la obtención de cada uno de esos valores, se toma en cuenta el valor de masa del patrón de referencia con su incertidumbre. Se consideran los valores del volumen de cada una de las 4 pesas que participan en la medición y las respectivas incertidumbres del volumen.

El resultado de cada una de las tablas que se están presentando deberá ser validado a través de las pruebas estadísticas *t* y *F* como se ha planteado en el Anexo A.8. En caso de que alguno de



los datos no cumpla cualquiera de las dos pruebas, esa serie debe eliminarse del promedio final que se obtiene para el resultado del valor de masa.

Cabe mencionar que este ejemplo es como se evalúa la magnitud de masa tanto inicial como una vez que fueron sometidas las pesas a los gases contaminantes.

### F.1 Tablas de los resultados de masa para un juego de pesas

Cada tabla representa una serie de calibración realizada.

2006 04 10 pesa 3 y 10 serie 1						
	mg	mg		kg/m <sup>3</sup>	kg/m <sup>3</sup>	
	D m	S	1/s <sup>2</sup>	ρAIRE	u AIRE	t °C
y1	-7,906	0,0110	8264,46281	0,95924	0,0009	21,3
y2	6,257	0,0020	250000	0,95879	0,0009	21,47
y3	1,304	0,0030	111111,1111	0,95853	0,0009	21,58
y4	14,183	0,0200	2500	0,95842	0,0009	21,63
y5	9,236	0,0020	250000	0,95838	0,0009	21,66
y6	-4,936	0,0090	12345,67901	0,95832	0,0009	21,68
		SUMA	634221,2529	0,95861	0,0009	
		SIGMA2	1,57674E-06			
		SIGMA	0,001255682			
		<i>mx</i>		<i>U (k=2)</i>		
<b>Troemner 51431</b>	N	1,680mg		0,016mg		
<b>Pesa No. 3</b>	1	-6,915mg		0,020mg		
<b>Pesa No. 10</b>	2	7,273mg		0,019mg		
<b>Troemner 51429</b>	3	2,998mg		0,019mg		
		0,0012mg				





**2006 04 10 pesa 3 y 10 serie 2**

	mg D m	mg s	1/s <sup>2</sup>	kg/m <sup>3</sup> ρAIRE	kg/m <sup>3</sup> u AIRE	t °C
y1	-7,938	0,0010	1000000	0,95829	0,0009	21,68
y2	6,234	0,0030	111111,1111	0,95828	0,0009	21,69
y3	1,304	0,0030	111111,1111	0,95822	0,0009	21,71
y4	14,178	0,0180	3086,419753	0,95825	0,0009	21,72
y5	9,239	0,0010	1000000	0,95824	0,0009	21,73
y6	-4,932	0,0110	8264,46281	0,95820	0,0009	21,75
	SUMA		2233573,105	0,95825	0,0009	
	SIGMA2		4,47713E-07			
	SIGMA		0,000669114			

	mx	U (k=2)
Troemner 51431	N 1,680 mg	0,016 mg
Pesa No. 3	1 -6,925 mg	0,019 mg
Pesa No. 10	2 7,251 mg	0,019 mg
Troemner 51429	3 2,992 mg	0,019 mg

0,0002mg

**2006 04 10 pesa 3 y 10 serie 3**

	mg D m	mg s	1/s <sup>2</sup>	kg/m <sup>3</sup> ρAIRE	kg/m <sup>3</sup> u AIRE	t °C
y1	-7,937	0,0010	1000000	0,95820	0,0009	21,75
y2	6,230	0,0020	250000	0,95823	0,0009	21,75
y3	1,302	0,0040	62500	0,95825	0,0009	21,76
y4	14,176	0,0190	2770,083102	0,95822	0,0009	21,78
y5	9,238	0,0010	1000000	0,95824	0,0009	21,76
y6	-4,931	0,0110	8264,46281	0,95822	0,0009	21,76
	SUMA		2323534,546	0,95823	0,0009	
	SIGMA2		4,30379E-07			
	SIGMA		0,000656033			

	mx	U (k=2)
Troemner 51431	N 1,680 mg	0,016 mg
Pesa No. 3	1 -6,924 mg	0,019 mg
Pesa No. 10	2 7,247 mg	0,019 mg
Troemner 51429	3 2,992 mg	0,019 mg

0,0001mg



2006 04 12 pesa 3 y 10 serie 1						
	mg	mg		kg/m <sup>3</sup>	kg/m <sup>3</sup>	t °C
	D m	s	1/s <sup>2</sup>	ρAIRE	u AIRE	
y1	-7,939	0,0010	1000000	0,95886	0,0009	21,4
y2	6,228	0,0020	250000	0,95854	0,0009	21,55
y3	1,304	0,0050	40000	0,95835	0,0009	21,64
y4	14,174	0,0160	3906,25	0,95832	0,0009	21,67
y5	9,239	0,0010	1000000	0,95826	0,0009	21,68
y6	-4,933	0,0120	6944,444444	0,95824	0,0009	21,69
	SUMA		2300850,694	0,95843	0,0009	
	SIGMA2		4,34622E-07			
	SIGMA		0,000659259			
	<i>mx</i>		<i>U (k=2)</i>			
Troemner 51431	N	1,680	mg	0,016	mg	
Pesa No. 3	1	-6,926	mg	0,019	mg	
Pesa No. 10	2	7,245	mg	0,019	mg	
Troemner 51429	3	2,991	mg	0,019	mg	
			0,0002	mg		

2006 04 12 pesa 3 y 10 serie 2						
	mg	mg		kg/m <sup>3</sup>	kg/m <sup>3</sup>	t °C
	D m	s	1/s <sup>2</sup>	ρAIRE	u AIRE	
y1	-7,936	0,0010	1000000	0,95823	0,0009	21,69
y2	6,231	0,0010	1000000	0,95823	0,0009	21,69
y3	1,302	0,0020	250000	0,95820	0,0009	21,71
y4	14,175	0,0180	3086,419753	0,95819	0,0009	21,71
y5	9,237	0,0030	111111,1111	0,95821	0,0009	21,71
y6	-4,932	0,0120	6944,444444	0,95820	0,0009	21,71
	SUMA		2371141,975	0,95821	0,0009	
	SIGMA2		4,21738E-07			
	SIGMA		0,000649413			
	<i>mx</i>		<i>U (k=2)</i>			
Troemner 51431	N	1,680	mg	0,016	mg	
Pesa No. 3	1	-6,923	mg	0,019	mg	
Pesa No. 10	2	7,248	mg	0,019	mg	
Troemner 51429	3	2,992	mg	0,019	mg	
			0,0001	mg		



**2006 04 12 pesa 3 y 10 serie 3**

	mg D m	mg s	1/s <sup>2</sup>	kg/m <sup>3</sup> ρAIRE	kg/m <sup>3</sup> u AIRE	t °C
y1	-7,936	0,0010	1000000	0,95821	0,0009	21,7
y2	6,231	0,0020	250000	0,95820	0,0009	21,71
y3	1,301	0,0020	250000	0,95819	0,0009	21,71
y4	14,176	0,0150	4444,444444	0,95818	0,0009	21,72
y5	9,237	0,0020	250000	0,95822	0,0009	21,72
y6	-4,932	0,0140	5102,040816	0,95823	0,0009	21,72
	SUMA		1759546,485	0,95821	0,0009	
	SIGMA2		5,68328E-07			
	SIGMA		0,000753875			
	<i>mx</i>			<i>U (k=2)</i>		
Troemner 51431	N	1,680 mg		0,016 mg		
Pesa No. 3	1	-6,923 mg		0,019 mg		
Pesa No. 10	2	7,248 mg		0,019 mg		
Troemner 51429	3	2,992 mg		0,019 mg		
	0,0002mg					

**2006 04 12 pesa 3 y 10 serie 4**

	mg D m	mg s	1/s <sup>2</sup>	kg/m <sup>3</sup> ρAIRE	kg/m <sup>3</sup> u AIRE	t °C
y1	-7,935	0,0020	250000	0,95825	0,0009	21,72
y2	6,233	0,0020	250000	0,95823	0,0009	21,74
y3	1,300	0,0030	111111,1111	0,95826	0,0009	21,75
y4	14,176	0,0160	3906,25	0,95821	0,0009	21,77
y5	9,236	0,0020	250000	0,95821	0,0009	21,76
y6	-4,932	0,0140	5102,040816	0,95820	0,0009	21,76
	SUMA		870119,4019	0,95823	0,0009	
	SIGMA2		1,14927E-06			
	SIGMA		0,001072039			
	<i>mx</i>			<i>U (k=2)</i>		
Troemner 51431	N	1,680 mg		0,016 mg		
Pesa No. 3	1	-6,922 mg		0,019 mg		
Pesa No. 10	2	7,250 mg		0,019 mg		
Troemner 51429	3	2,991 mg		0,019 mg		
	0,0002mg					



2006 04 12 pesa 3 y 10 serie 5						
	mg	mg		kg/m <sup>3</sup>	kg/m <sup>3</sup>	
	D m	s	1/s <sup>2</sup>	ρAIRE	u AIRE	t °C
y1	-7,936	0,0020	250000	0,95820	0,0009	21,76
y2	6,234	0,0020	250000	0,95820	0,0009	21,76
y3	1,301	0,0050	40000	0,95820	0,0009	21,76
y4	14,178	0,0180	3086,419753	0,95817	0,0009	21,77
y5	9,235	0,0020	250000	0,95817	0,0009	21,76
y6	-4,932	0,0120	6944,444444	0,95819	0,0009	21,76
	SUMA		800030,8642	0,95819	0,0009	
	SIGMA2		1,24995E-06			
	SIGMA		0,001118012			
	<i>mx</i>		<i>U (k=2)</i>			
Troemner 51431	N	1,680	mg	0,016	mg	
Pesa No. 3	1	-6,923	mg	0,019	mg	
Pesa No. 10	2	7,251	mg	0,019	mg	
Troemner 51429	3	2,990	mg	0,019	mg	
	0,0002mg					

2006 04 12 pesa 3 y 10 serie 6						
	mg	mg		kg/m <sup>3</sup>	kg/m <sup>3</sup>	
	D m	s	1/s <sup>2</sup>	ρAIRE	u AIRE	t °C
y1	-7,935	0,0010	1000000	0,95818	0,0009	21,75
y2	6,235	0,0010	1000000	0,95819	0,0009	21,75
y3	1,301	0,0020	250000	0,95819	0,0009	21,75
y4	14,179	0,0150	4444,444444	0,95818	0,0009	21,75
y5	9,235	0,0020	250000	0,95819	0,0009	21,74
y6	-4,932	0,0140	5102,040816	0,95822	0,0009	21,73
	SUMA		2509546,485	0,95819	0,0009	
	SIGMA2		3,98478E-07			
	SIGMA		0,000631251			
	<i>mx</i>		<i>U (k=2)</i>			
Troemner 51431	N	1,680	mg	0,016	mg	
Pesa No. 3	1	-6,922	mg	0,019	mg	
Pesa No. 10	2	7,252	mg	0,019	mg	
Troemner 51429	3	2,991	mg	0,019	mg	
	0,0002mg					



## F.2 Validación estadística de los resultados de masa

Tabla F.1 Resultados de la prueba estadística t.

HISTORICO	3, 4, 5, 6, 7, 10, 11 y 12			1 y 2	T-51429
	PV hist.		Valor Tabla	Pv calb.	t
1	2,991	1,23632E-05	12,706	2,998	3,674319321
2	2,989	2,29865E-06	4,303	2,992	1,577928543
3	2,987	2,34131E-07	3,182	2,992	1,577928543
4	2,986	2,20187E-06	2,776	2,991	1,22853008
5	2,988	2,66389E-07	2,571	2,992	1,577928543
6	2,988	2,66389E-07	2,447	2,992	1,577928543
7	2,987	2,34131E-07	2,365	2,991	1,22853008
8	2,985	6,16961E-06	2,306	2,990	0,879131617
9	2,988	2,66389E-07	2,262	2,991	1,22853008
10	2,992	2,03954E-05	2,228		
11	2,992	2,03954E-05	2,201		
12	2,993	3,04277E-05	2,179		
13	2,987	2,34131E-07	2,160		
14	2,987	2,34131E-07	2,145		
15	2,990	6,33091E-06	2,131		
16	2,987	2,34131E-07	2,120		
17	2,985	6,16961E-06	2,110		
18	2,987	2,34131E-07	2,101		
19	2,990	6,33091E-06	2,093		
20	2,986	2,20187E-06	2,086		
21	2,985	6,16961E-06	2,080		
22	2,984	1,21374E-05	2,074		
23	2,984	1,21374E-05	2,069		
24	2,986	2,20187E-06	2,064		
25	2,983	2,01051E-05	2,060		
26	2,986	2,20187E-06	2,056		
27	2,984	1,21374E-05	2,052		
28	2,983	2,01051E-05	2,048		
29	2,988	2,66389E-07	2,045		
30	2,992	2,03954E-05	2,042		
31	2,992	2,03954E-05	2,040		
			<b>t</b>		
		0,000245742			
<b>Promedio</b>	2,987		<b>1,616750594</b>	2,992	
<b>Desv Est.e</b>	0,002862062				
<b>Desv Est.f</b>	0,002862062				



Tabla F.2 Resultados de la prueba estadística F.

	8, 9, 1, 2, 3, 4, 7 y 10	1 y 2					
	DE hist.	DE new	$S_i^2$		con 5 grados de libertad	$Ss^2$	F
1	0,0006	0,0012	3,600E-07		5,050	0,00000144	4,7531
2	0,0004	0,0002	1,600E-07		3,326	0,00000004	0,1320
3	0,0004	0,0001	1,600E-07		2,901	0,00000001	0,0330
4	0,0004	0,0002	1,600E-07		2,711	0,00000004	0,1320
5	0,0003	0,0001	9,000E-08		2,603	0,00000001	0,0330
6	0,0003	0,0002	9,000E-08		2,534	0,00000004	0,1320
7	0,0008	0,0002	6,400E-07		2,485	0,00000004	0,1320
8	0,0007	0,0002	4,900E-07		2,449	0,00000004	0,1320
9	0,0003	0,0002	9,000E-08		2,422	0,00000004	0,1320
10	0,0006		3,600E-07		2,400		
11	0,0005		2,500E-07		2,383		
12	0,0006		3,600E-07		2,368		
13	0,0006		3,600E-07		2,356		
14	0,0003		9,000E-08		2,346		
15	0,0007		4,900E-07		2,337		
16	0,0007		4,900E-07		2,329		
17	0,0003		9,000E-08		2,322		
18	0,0005		2,601E-07		2,316		
19	0,0003		9,000E-08		2,310		
20	0,0005		2,500E-07		2,305		
21	0,0006		3,721E-07		2,274	30	
22	0,0004		1,600E-07		2,259	40	
23	0,0003		9,000E-08		2,250	50	
24	0,0007		4,900E-07		2,244	60	
25	0,0006		3,600E-07				
26	0,0004		1,600E-07				
27	0,0006		3,600E-07				
28	0,0007		4,900E-07				
29	0,0006		3,600E-07				
30	0,0005		2,500E-07				
31	0,0007		4,900E-07				
32	0,0007		4,900E-07				
33	0,0003		9,000E-08				
34	0,0002		4,000E-08				
35	0,0008		6,400E-07				
36	0,0008		6,400E-07				
37	0,0008		6,400E-07				
38	0,0002		4,000E-08				
39	0,0008		6,400E-07				
40	0,0005		2,500E-07				



Tabla F.2 Continuación...

41	0,0005		2,500E-07				
42	0,0003		9,000E-08				
43	0,0004		1,600E-07				
44	0,0005		2,500E-07				
45	0,0005		2,500E-07				
46	0,0004		1,600E-07				
47	0,0007		4,900E-07				
48	0,0005		2,500E-07				
49	0,0004		1,600E-07				
50	0,0001		1,000E-08				
51	0,0003		9,000E-08				
<b>Suma</b>			1,454E-05				
			<b>S<sub>p</sub></b>				
<b>Promedio</b>	0,00050	0,00031	<b>0,00055042</b>				
				<b>F</b>			
<b>Ss al cuadrado</b>		0,00000010	0,00000030	<b>0,3260</b>			

Tabla F.3 Resultados promediados para la magnitud de masa (Todos los valores están en mg).

	<b>Pesa 3</b>	<b>Incert.</b>	<b>Pesa 10</b>	<b>Incert.</b>	<b>PV</b>	<b>Incert.</b>
	-6,925	0,019	7,251	0,019	2,992	0,019
	-6,924	0,019	7,247	0,019	2,992	0,019
	-6,926	0,019	7,245	0,019	2,991	0,019
	-6,923	0,019	7,248	0,019	2,992	0,019
	-6,923	0,019	7,248	0,019	2,992	0,019
	-6,922	0,019	7,25	0,019	2,991	0,019
	-6,923	0,019	7,251	0,019	2,99	0,019
	-6,922	0,019	7,252	0,019	2,991	0,019
<b>Valor final</b>	<b>-6,924</b>	<b>0,019</b>	<b>7,249</b>	<b>0,019</b>	<b>2,991</b>	<b>0,019</b>

Así como se mostró en este anexo, se realiza el cálculo de masa para cada una de las 12 pesas; como ya se mencionó, esta calibración se realiza en la etapa inicial y una vez ya expuestas las pesas a los contaminantes. Dado el número de mediciones y de cálculos realizados, la cantidad de información obtenida demasiada, por lo que solo se muestra un ejemplo.



## G. Gráficas de los resultados de reflectancia espectral

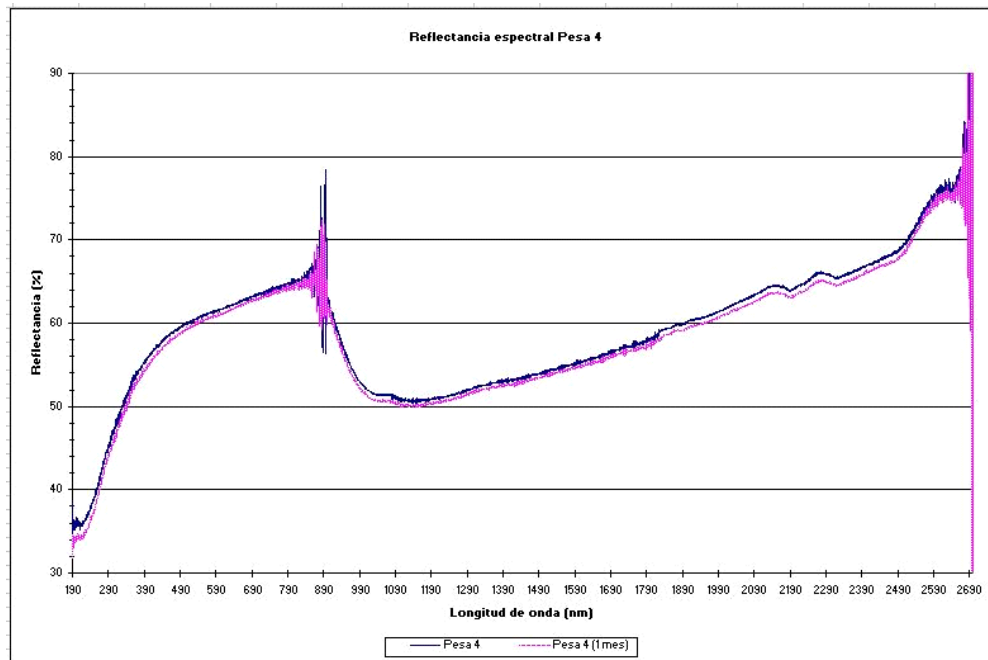


Figura G.1 Resultados de la reflectancia espectral para la Pesa 4.

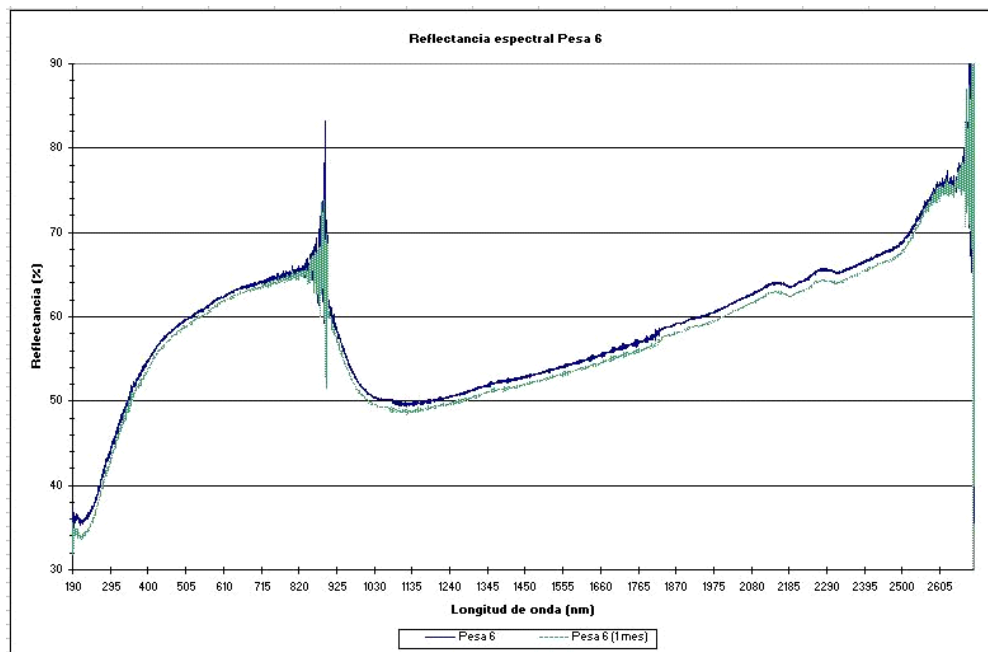


Figura G.2 Resultados de la reflectancia espectral para la Pesa 6.



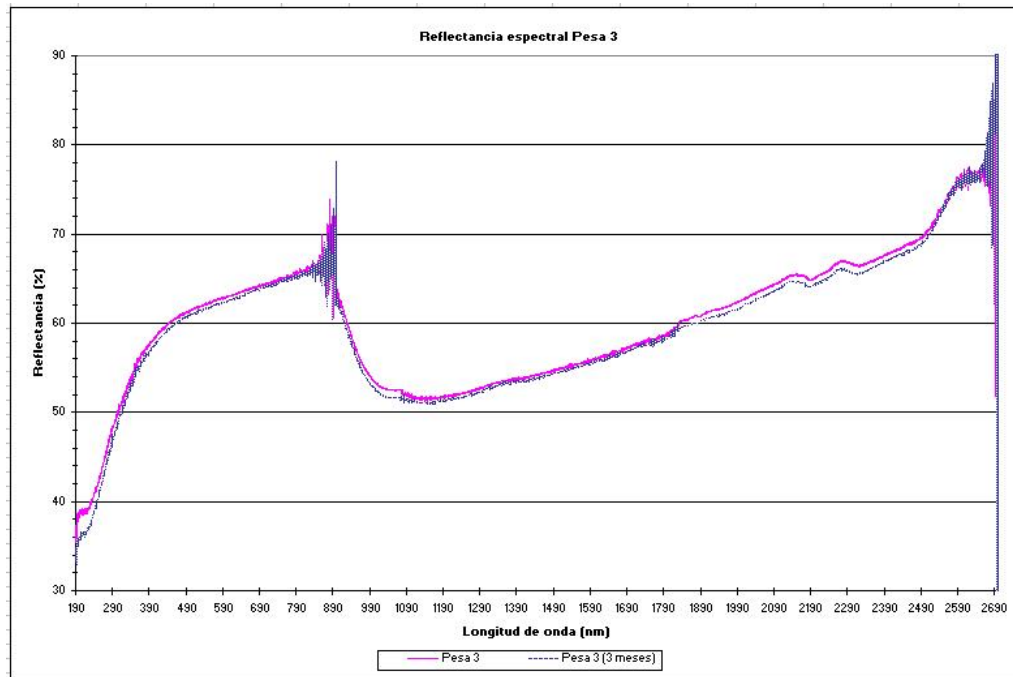


Figura G.3 Resultados de la reflectancia espectral para la Pesa 3.

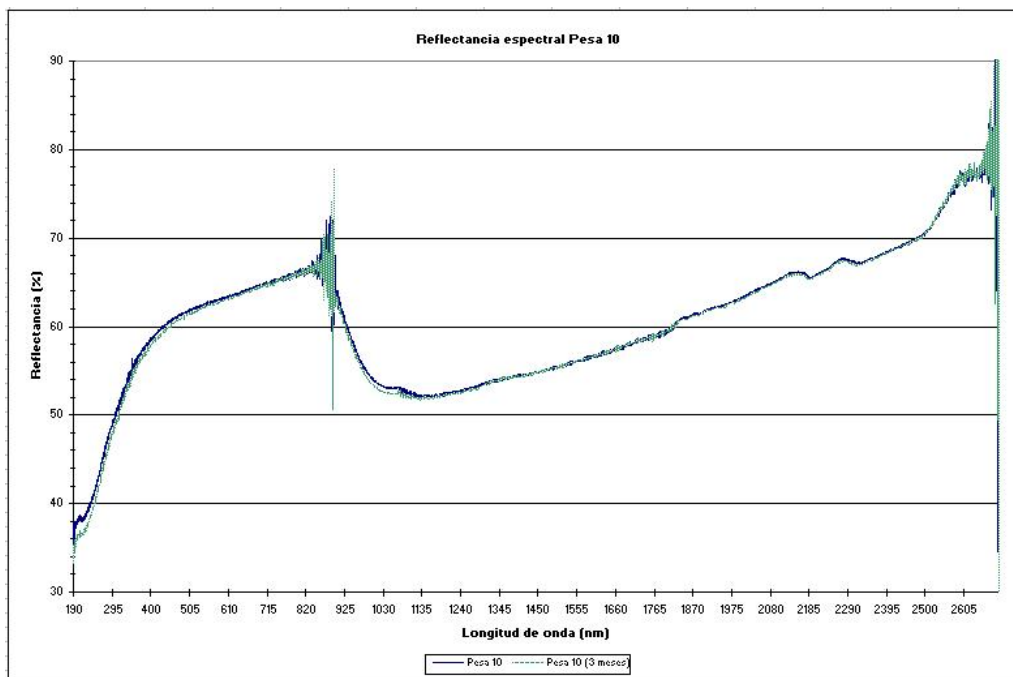


Figura G.4 Resultados de la reflectancia espectral para la Pesa 10.

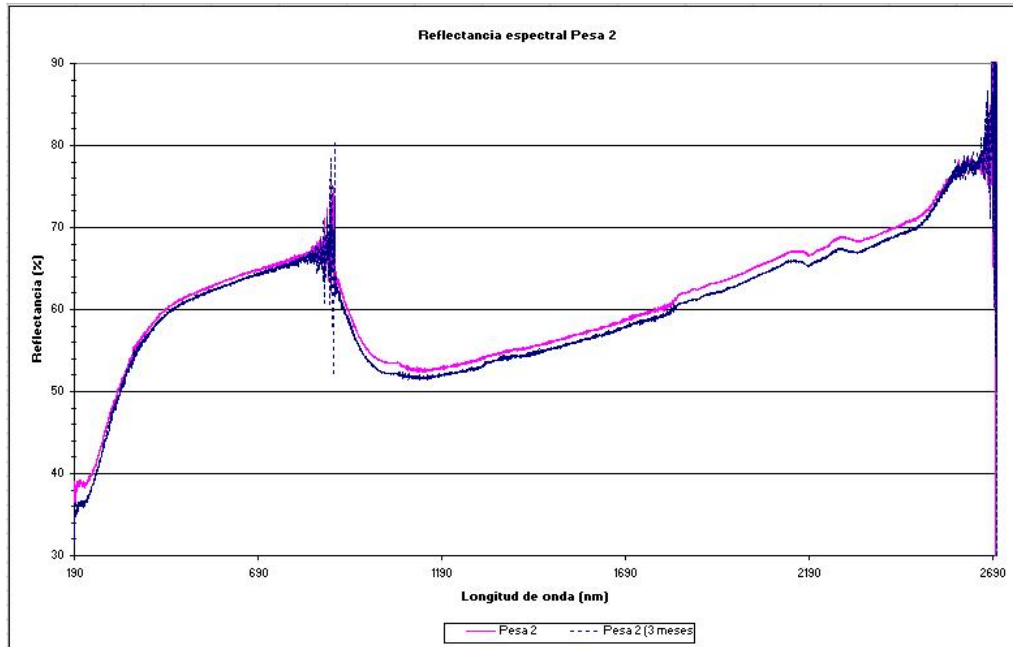


Figura G.5 Resultados de la reflectancia espectral para la Pesa 2.

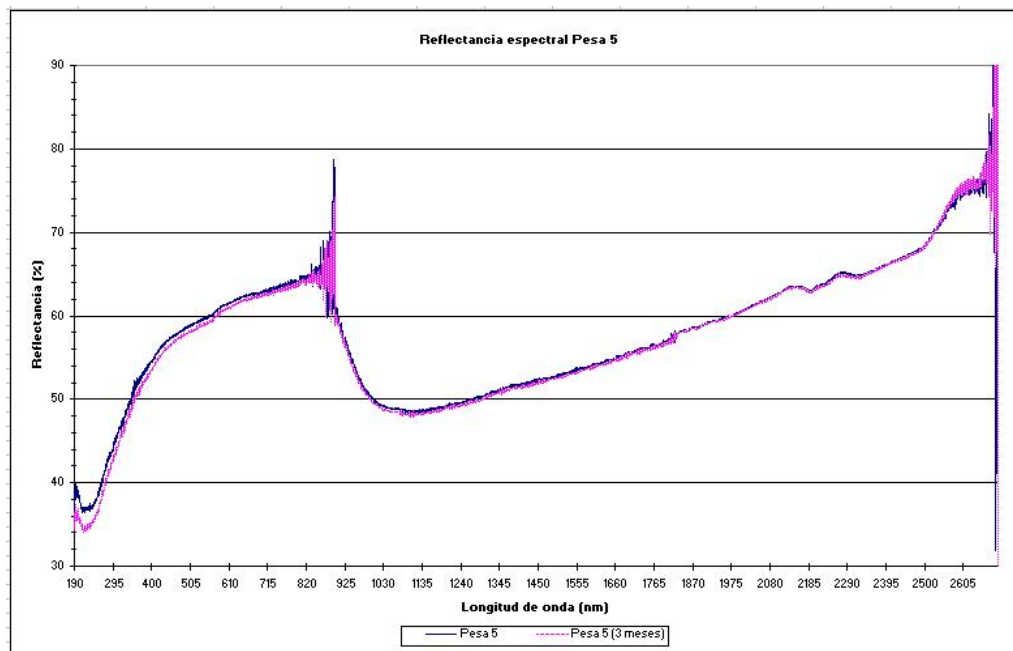


Figura G.6 Resultados de la reflectancia espectral para la Pesa 5.

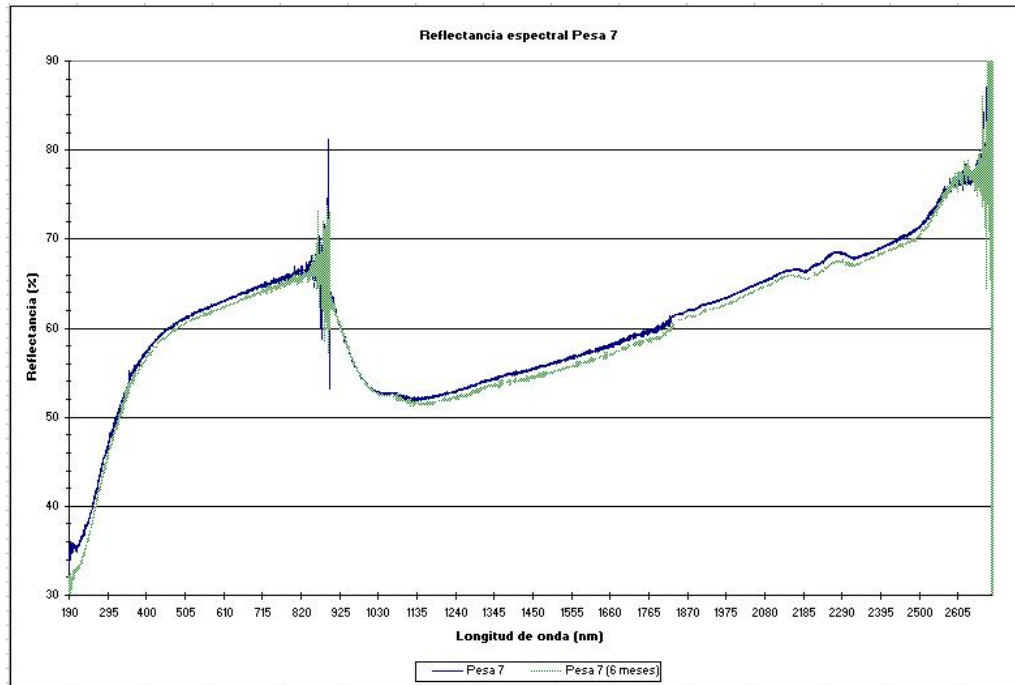


Figura G.7 Resultados de la reflectancia espectral para la Pesa 7.

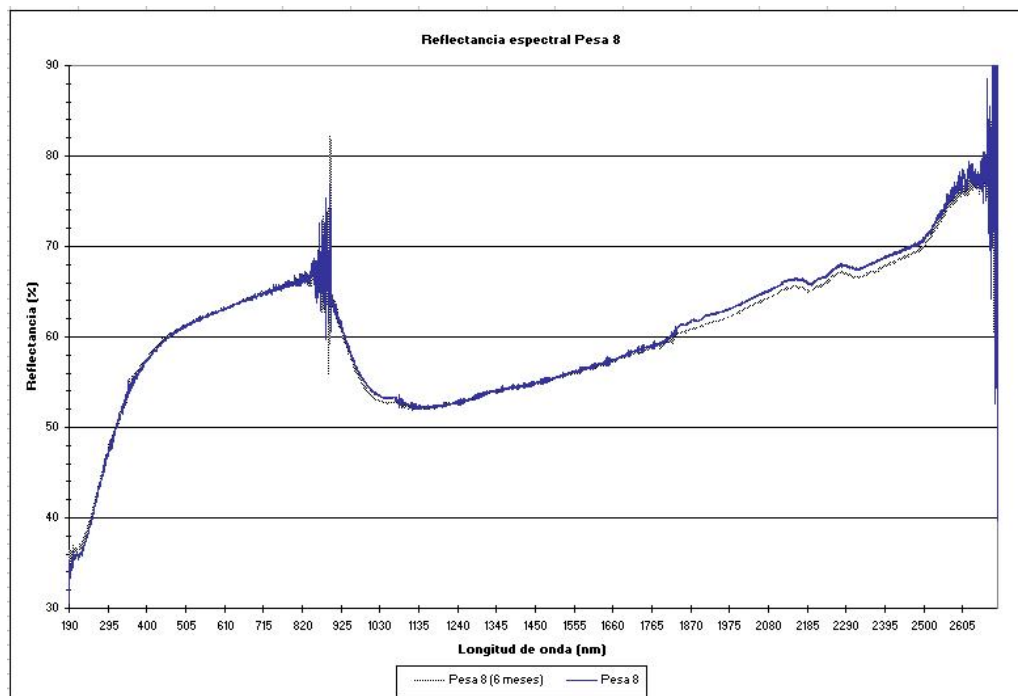


Figura G.8 Resultados de la reflectancia espectral para la Pesa 8.

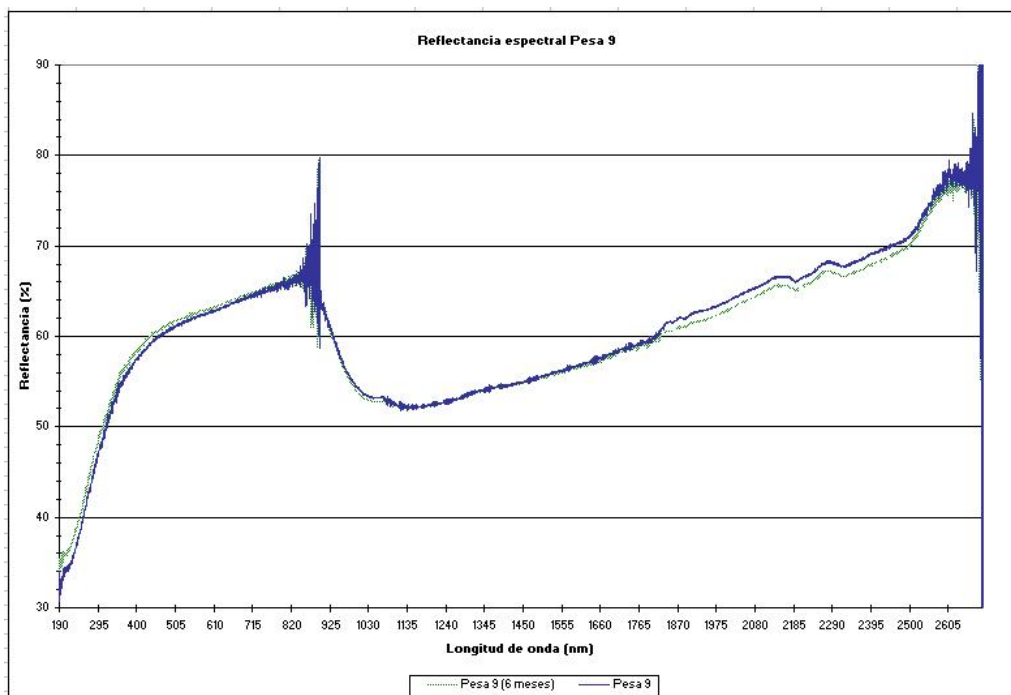


Figura G.9 Resultados de la reflectancia espectral para la Pesa 9.

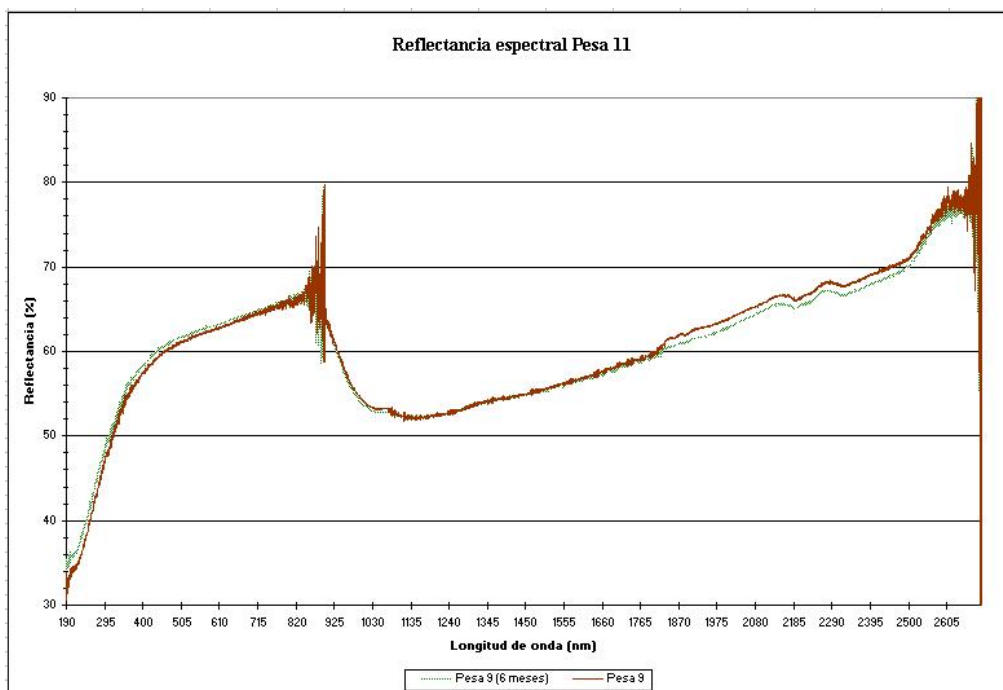


Figura G.10 Resultados de la reflectancia espectral para la Pesa 11.