

MEDICIONES EN LA CÁMARA SELLADA DEL PATRÓN NACIONAL DE MASA

Luis Omar Becerra, Jorge Nava
 Centro Nacional de Metrología, División de Metrología de Masa y Densidad
 km 4,5 Carretera a los Cués, Mpio. El Marqués
 (442) 2 11 05 00, (442) 2 15 39 04, lbecerra@cenam.mx, jnava@cenam.mx

Resumen: En el CENAM se diseño y construyo una cámara sellada para la balanza HK1000MC en la cual se pueden realizar mediciones de masa en un medio ambiente cuya densidad del aire es constante.

En el presente trabajo se presentan resultados de la calibración de los Patrones de Referencia del CENAM calibrados contra el Patrón Nacional de Masa k21.

1. INTRODUCCIÓN

Es responsabilidad del Centro Nacional de Metrología el mantenimiento y conservación de los patrones nacionales de medición, y derivado de esta obligación, el alcanzar los mejores valores posibles en los patrones de referencia nacionales.

En el laboratorio del Patrón Nacional de Masa la transferencia de la exactitud del kilogramo No. 21 hacia los patrones fabricados en acero inoxidable es una de las actividades que mayor dificultad representa debido a los niveles de incertidumbre que se deben alcanzar. En la primera transferencia del kilogramo No. 21 hacia patrones de acero inoxidable se alcanzaron incertidumbres estándar de entre 12 y 14 microgramos.

Reducir la incertidumbre en la transferencia representa mejorar el valor estimado de los patrones de referencia y con ello los valores trazables a éstos. Esta exactitud transferida a las mediciones que se realizan en el ámbito industrial, científico, y legal permite por ejemplo, en algunas industrias: elevar la calidad de los productos, reducir pérdidas por falta de calidad en las mediciones, reducir riesgos relacionados con multas debidas a incumplimiento de normas, elevar el nivel de credibilidad hacia los clientes nacionales e internacionales, etc.

2. MODELO DE MEDICIÓN

El modelo de la medición para la calibración de pesas por comparación es (pesa desconocida vs. k21),

$$m_x = m_p - \rho_a [V_p(1 + \alpha_p(t - t_0)) - V_x(1 + \alpha_x(t - t_0))] + \Delta m S_b + \frac{m_p}{g} \frac{\partial g}{\partial h} \Delta h \tag{1}$$

donde,

- m_x, m_p son los valores de masa de la pesa desconocida y del k21
- ρ_a es la densidad del aire
- V_p, V_x son los valores de los volúmenes tanto del k21 como de la pesa desconocida, fabricados en platino iridio y acero inoxidable respectivamente, a la temperatura de referencia ($t_0 = 20\text{ °C}$)
- α_p, α_x coeficiente de expansión volumétrico del platino iridio y del acero inoxidable
- t, t_0 temperatura de medición y temperatura de referencia
- Δm diferencia aparente en masa entre el k21 y la pesa desconocida
- S_b inversa de la sensibilidad de la balanza
- g aceleración de la gravedad local al nivel del centro de gravedad del k21
- $\frac{\partial g}{\partial h}$ valor del gradiente de gravedad en el laboratorio
- Δh diferencia de alturas entre los centros de gravedad del k21 y la pesa desconocida

Una de las mayores contribuciones a la incertidumbre de la transferencia de la exactitud es la debida a la desviación estándar de la balanza y esta es debida entre otras razones a la variación natural de la densidad del aire que es a su vez una función de la presión atmosférica, la temperatura del aire y la humedad relativa (o punto de rocío del aire) [1], [2] y [3].

La corrección por empuje del aire en la calibración de una pesa de acero inoxidable contra el k21 es de aproximadamente 75,5 mg para la densidad del aire promedio del CENAM ($0,956 \text{ kg/m}^3$) y esta corrección varía principalmente en función de la densidad del aire.

3. CONTROL DE LA DENSIDAD DEL AIRE

Con la finalidad de reducir la variabilidad que se presenta en la transferencia de exactitud del Patrón Nacional hacia las pesas de acero inoxidable se diseñó una cámara sellada en la cual se pudiera mantener la densidad del aire constante, ver fig. 1.

La densidad del aire se mantiene constante debido a que al ser un recipiente cerrado, la relación masa – volumen del aire interno no cambia.

Si se presenta algún cambio en la presión atmosférica en el interior del laboratorio (fuera de la cámara) no afecta a la presión interna de la cámara, y por otro lado la cámara amortigua las variaciones en la temperatura del aire que se presentan en el laboratorio, y como es un sistema cerrado, una variación de la temperatura en el interior de la cámara ocasiona una variación de la presión también del aire en el interior de la misma de tal forma que se mantiene constante la densidad del aire.



Figura 1.- Cámara Sellada para la Balanza Comparadora Marca Mettler, modelo HK1000MC. En la imagen se presenta abierta para mostrar la balanza.

La cámara fue fabricada en acero inoxidable AISI 304 con propiedades no magnéticas con la finalidad de que no presente ningún efecto magnético sobre la balanza. La intensidad del campo magnético producido por la cámara fue medida y su valor es despreciable.

Mediciones de temperatura, presión y punto de rocío fueron realizadas dentro y fuera de la cámara sellada con la finalidad de evaluar el comportamiento de la densidad del aire dentro y fuera de la cámara sellada en el mismo período.

Los sensores utilizados y su resolución fueron:
 Temperatura: resistencia de platino, $d = 0,001 \text{ }^\circ\text{C}$
 Presión: sensor de cuarzo, $d = 1 \text{ Pa}$
 Punto de Rocío: sensor de espejo, $d = 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$

En la figura 2 se presenta la gráfica de la densidad del aire en el laboratorio y en la figura 3 la densidad del aire en el interior de la cámara sellada.

En ambas gráficas se representa mediante líneas rectas el valor promedio de la densidad del aire (línea central) acompañado del intervalo de incertidumbre propia del ajuste de la fórmula del CIPM para la determinación de la densidad del aire con un factor de cobertura $k = 2$, (2×10^{-4} inc. relativa). El periodo graficado es de 15h.

En la figura 3 se puede apreciar que la densidad del aire dentro de la cámara sellada se mantiene dentro de la incertidumbre propia del ajuste de la fórmula del CIPM [2] [3]

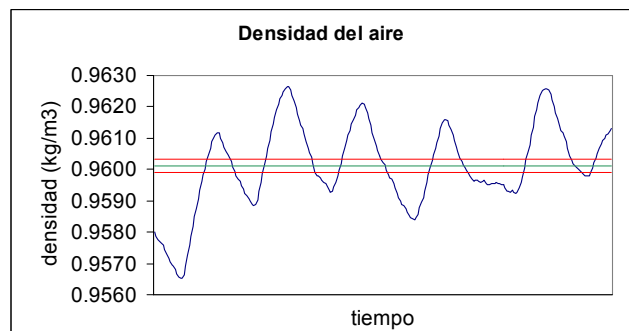


Figura 2.- Densidad del aire en el laboratorio, fuera de la cámara sellada. El periodo graficado es 15 h.

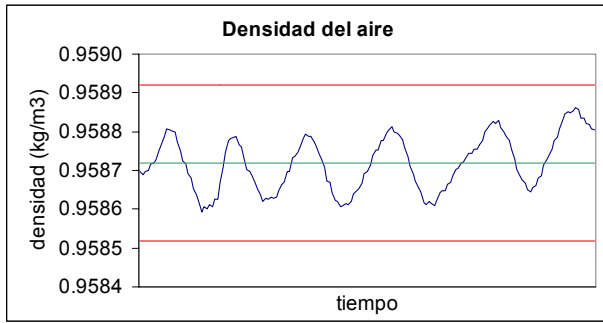


Figura 3.- Densidad del aire en el interior de la cámara sellada. El periodo graficado es 15 h.

4. RESULTADOS EN LA TRANSFERENCIA

En la transferencia de la exactitud del Patrón Nacional de Masa hacia los patrones de acero inoxidable se utiliza un esquema de comparaciones donde se introduce como referencia el Patrón Nacional Masa, dos patrones en calibración y uno mas como patrón de verificación. En el esquema de comparaciones se realizan todas las comparaciones posibles entre todos los patrones de masa.

El esquema de comparaciones utilizado es el siguiente, ver tabla 1,

k21	P1	P2	PV
-1	1	0	0
-1	0	1	0
-1	0	0	1
0	-1	1	0
0	-1	0	1
0	0	-1	1

Tabla 1.- Esquema de comparaciones en la transferencia de exactitud del k21 hacia patrones de acero inoxidable.

Donde cada uno de los renglones de la tabla representa una comparación regida por el modelo matemático de la fórmula (1).

Este esquema de comparaciones se puede representar en forma matricial de la siguiente manera,

$$Y = X\beta + e \tag{2}$$

donde,

- Y es el vector de las observaciones
- X es la matriz del diseño de comparaciones
- β es el vector de los valores de masa
- e es el vector de los "errores"

La solución a este sistema de ecuaciones sobre determinado ha sido estudiada mediante diferentes métodos, entre otros Mínimos Cuadrados Ordinarios (MCO), Gauss-Markov (GM), el estimado de Mínima Varianza (MV) [5], o Multiplicadores de Lagrange (ML) [6] etc.

Comparando resultados obtenidos en una calibración de tres patrones de acero inoxidable (LPN-00-02, LPN-00-05 y LPN-00-07) contra el k21 mediante MCO, GM y MV se obtuvieron los resultados que se presentan en la tabla 2.

El patrón LPN-00-07 se utilizó como una referencia adicional (2R) y como patrón de verificación (1R) para los tres métodos analizados. En la última columna se presentan los valores del error normalizado (En) [8] con respecto al valor certificado del patrón LPN-00-07 (de su última calibración) para un nivel de confianza de aprox. 68,26%.

	k21	Inc.	P1		P2		PV		En
			LPN-00-02	Inc.	LPN-00-05	Inc.	LPN-00-07	Inc.	
			Corrección	k=1	Corrección	k=1	Corrección	k=1	
	mg	mg	mg	mg	Mg	mg	mg	mg	k=1≈ 68,26%
Certificado	0,094	± 0,005					0,430	± 0,013	
GM (2R)	0,095	± 0,005	0,543	± 0,008	0,586	± 0,008	0,425	± 0,009	0,29
MV (2R)	0,094	± 0,003	0,543	± 0,007	0,585	± 0,007	0,425	± 0,007	0,37
MCO (2R)	0,097	± 0,005*	0,544	± 0,006*	0,589	± 0,006*	0,427	± 0,005*	0,51
MCO (1R)	0,094	± 0,004*	0,541	± 0,005*	0,585	± 0,005*	0,423	± 0,005*	0,51
GM (1R)	0,094	± 0,005	0,542	± 0,008	0,585	± 0,008	0,422	± 0,008	0,53
MV(1R)	0,094	± 0,004	0,542	± 0,007	0,585	± 0,007	0,422	± 0,007	0,54

Tabla 2.- Resultados obtenidos en un ejercicio de comparación en la transferencia de exactitud del k21 hacia patrones de acero inoxidable.

* La incertidumbre asociada a los resultados obtenidos mediante MCO contiene únicamente la incertidumbre debida al ajuste de los Mínimos Cuadrados.

En este ejercicio de comparación se obtuvieron en promedio incertidumbres debidas a las diferencias de masa entre los patrones de 1,3 µg. Esta incertidumbre es baja considerando que se están comparando pesas de 1 kg con un valor de densidad muy diferente (21 000 kg/m³ y 8 000 kg/m³ aprox.), y para disminuir el efecto de la no linealidad de la balanza comparadora se utilizaron pesas de compensación fabricadas en acero inoxidable especialmente para este propósito cuyo valor nominal es de 75 mg.

Con relación a la incertidumbre asociada a la densidad del aire de cada comparación, la componente dominante es la incertidumbre propia de la ecuación (1x10⁻⁴ relativa).

Por otro lado, los valores de covarianza resultantes de los métodos de evaluación de GM y MV con una y con dos referencias se presentan en las matrices que se presentan a continuación.

Para todos los valores presentados en las matrices de covarianza, la matriz es simétrica, por lo tanto los elementos por debajo de la diagonal principal no fueron escritos.

GM (2R)

	k21	LPN-00-02	LPN-00-05	LPN-00-07
	g ²	g ²	g ²	g ²
k21	2,4E-11	2,2E-11	2,2E-11	1,7E-11
LPN-00-02		5,8E-11	5,6E-11	3,7E-11
LPN-00-05			5,8E-11	3,7E-11
LPN-00-07				7,6E-11

MV (2R)

	k21	LPN-00-02	LPN-00-05	LPN-00-07
	g ²	g ²	g ²	g ²
k21	1,2E-11	1,0E-11	1,0E-11	6,3E-11
LPN-00-02		4,5E-11	4,3E-11	2,1E-11
LPN-00-05			4,5E-11	2,1E-11
LPN-00-07				5,0E-11

GM (1R)

	k21	LPN-00-02	LPN-00-05	LPN-00-07
	g ²	g ²	g ²	g ²
k21	2,6E-11	2,6E-11	2,6E-11	2,6E-11
LPN-00-02		5,8E-11	5,6E-11	5,5E-11
LPN-00-05			5,8E-11	5,6E-11
LPN-00-07				5,9E-11

MV (1R)

	k21	LPN-00-02	LPN-00-05	LPN-00-07
	g ²	g ²	g ²	g ²
k21	1,3E-11	1,3E-11	1,3E-11	1,3E-11
LPN-00-02		4,5E-11	4,3E-11	4,2E-11
LPN-00-05			4,5E-11	4,3E-11
LPN-00-07				4,6E-11

5. VALIDACIÓN DE LA EVALUACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE

Con la finalidad de validar los resultados de incertidumbre obtenidos mediante estos métodos se realizó una simulación mediante el método de Monte Carlo [7] utilizando para ello una herramienta comercial para el programa de cómputo Microsoft Excel llamada @RISK 4.5.

En él se introdujeron las variables de entrada como distribuciones de probabilidad con sus parámetros característicos, p.e media y desviación estándar para una distribución de probabilidad normal.

El modelo utilizado para esta simulación fue MCO para una y para las dos referencias. Para cada variable de entrada se simularon 10 000 valores provenientes de las distribuciones establecidas para cada una de ellas y con estos valores se estimaron 10 000 valores para cada una de las variables de salida. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 3,

	Media	Desv. Est.
	mg	Mg
k21 (1R)	0,094	± 0,005
k21 (2R)	0,097	± 0,006
LPN-00-02 (1R)	0,541	± 0,007
LPN-00-02 (2R)	0,544	± 0,008
LPN-00-05 (1R)	0,585	± 0,007
LPN-00-05 (2R)	0,589	± 0,008
LPN-00-07 (1R)	0,423	± 0,007
LPN-00-07 (2R)	0,427	± 0,008

Tabla 3.- Resultados obtenidos por simulación numérica mediante el método de Monte Carlo.

Las matrices de covarianza estadística obtenida de los valores resultantes de la simulación son los siguientes:

MCO (2R)

	k21	LPN-00-02	LPN-00-05	LPN-00-07
	g^2	g^2	g^2	g^2
k21	4,1E-11	3,9E-11	3,9E-11	4,3E-11
LPN-00-02		6,1E-11	5,6E-11	5,9E-11
LPN-00-05			6,0E-11	5,9E-11
LPN-00-07				6,9E-11

MCO (1R)

	k21	LPN-00-02	LPN-00-05	LPN-00-07
	g^2	g^2	g^2	g^2
k21	2,6E-11	2,6E-11	2,6E-11	2,6E-11
LPN-00-02		5,1E-11	4,6E-11	4,5E-11
LPN-00-05			5,0E-11	4,5E-11
LPN-00-07				5,1E-11

Al realizar la comparación de los valores resultantes de las diferentes estimaciones para cada pesa, se puede ver que todas las diferencias se encuentran dentro del intervalo de la incertidumbre de la diferencia, es decir cumplen con el criterio del En [8].

6. CONCLUSIONES

Con la utilización de la Cámara Sellada fue posible mejorar la estabilidad de las mediciones al reducir la variabilidad de la densidad del aire, las variaciones actuales están dentro del intervalo de incertidumbre de su medición.

Es necesario evaluar la velocidad de respuesta de los sensores utilizados para medir las condiciones ambientales dentro de la cámara sellada ya que las variaciones que se presentan en la densidad del aire dentro de la Cámara puedan deberse a que la velocidad de respuesta de los tres instrumentos principales (para temperatura, presión y temperatura de punto de rocío) no reaccionen a los cambios con la misma velocidad de respuesta.

Al ser un sistema cerrado dentro de la cámara sellada, la correlación entre las magnitudes de entrada para la determinación de la densidad del aire se vuelve más fuerte, lo cual debe ser considerado en la evaluación de la incertidumbre de ésta [4].

Con esta mejora se logró reducir la incertidumbre de la transferencia del k21 de entre 12 μg y 14 μg a entre 7 μg y 8 μg .

Se validó la evaluación de la incertidumbre en la transferencia de exactitud del k21 hacia patrones de

acero inoxidable utilizando diferentes modelos de medición con una y dos referencias mediante el método de Monte Carlo.

REFERENCIAS

- [1] BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP, OIML “**Guide to the expression of Uncertainty on measurement**” Reprinted on 1995.
- [2] P. Giacomo, “**Equation for the determination of the density of moist air**” METROLOGIA 18, 33-40 (1982)
- [3] R. S. Davis, “**Equation for the determination of the density of moist air**”, (1981/91) METROLOGIA 1992, 29, 67-70
- [4] L. O. Becerra, I. Hernández, M. E. Guardado, “**Estimación de la incertidumbre de la determinación de la densidad del aire**” Simposio de Metrología 2002, Querétaro, México
- [5] W. Bich, “**Variations, Covariances and Restraints in Mass Metrology**” Metrologia 27, 111- 116 (1990)
- [6] Lars Nielsen, “**Least Squares Estimation using Lagrange Multipliers**” Danish Institute of Fundamental Metrology, Building 307, Anker Engelsevej 1, DK-2800 Lyngby, Denmark
- [7] ISO/TC 213 N659 “**Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM) – Supplement 1: Numerical methods for the propagation of distribution**” (2004)
- [8] Wolfgang Wöger -**Remarks on the E_n - Criterion used in Measurement Comparison**, PTB-Mitteilungen 109 1/99, Internationale Zusammenarbeit