COMPARACIÓN INTERLABORATORIO EN LA MEDICIÓN DEL VOLUMEN DE UN PATRÓN DE 20 dm^3 Y UN MATRAZ DE 100 cm^3. REGIÓN CAMET Y JAMAICA.

Edgar Sánchez Molina[1], Gilberto Arce Rodríguez[2], Epifania Riley Sáenz[3], Mario Alberto Monge Ramos[4], Efraín Antonio Paz Calderón[5], Mainor Ortega Ortiz[6], Jerry Butter[7].

[1] Oficina Nacional de Normas y Unidades de Medida (ONNUM). Laboratorio Nacional de Metrología. Costa Rica.
[2] Refinadora Costarricense de Petróleo S.A.. Laboratorio Nacional de Grandes Masas y Grandes Volúmenes. Costa Rica.
[3] Laboratorio Primario de Metrología. CEI. Universidad Tecnológica de Panamá. Panamá.
[4] Laboratorio Nacional de Metrología Legal (CONACYT/UES). El Salvador.
[5] Laboratorio Nacional de Metrología. Secretaría de Industria y Comercio. Dirección General de Producción y Consumo. Honduras.
[6] Laboratorio Nacional de Metrología (LANAMET), Nicaragua.
[7] Jamaica Bureau of Standard (JBS). Jamaica.

Resumen

Se realizó en el marco del Sistema Interamericano de Metrología (SIM) la comparación en la calibración de dos patrones volumétricos (20 dm^3 y 100 cm^3) con la participación de los laboratorios nacionales de metrología de Panamá, Costa Rica, Nicaragua, El Salvador, Honduras y Jamaica, siendo Costa Rica el país piloto (organizador y país que aportó los patrones). Para el transporte de los patrones se utilizó el método circular. Los resultados obtenidos muestran que no existen diferencias significativas entre los países participantes en la calibración del recipiente volumétrico de 20 dm^3, a un nivel de incertidumbre (k=2; 95%) de 0,015 % el valor medido. En la calibración del matraz de 100 cm^3 se muestran diferencias muy importantes entre los países participantes, lo que obliga a realizar un estudio exhaustivo de las causas, de modo que se logren eliminar esas diferencias.

Introducción:

Las medidas de volumen han tenido importancia para la humanidad desde sus inicios, especialmente las utilizadas en transacciones comerciales como por ejemplo en el comercio de combustibles. Otro campo importante de las mediciones volumétricas en la actualidad es el campo de los análisis físico-químicos, en donde estos equipos son utilizados en la preparación de disoluciones patrón, o medición de cantidades de sustancias de concentración conocidas (valorantes por ejemplo). Cabe señalar, que los equipos volumétricos utilizados en los análisis afectan los resultados de áreas tan importantes como la salud, el ambiente y la investigación, de ahí que sea necesario garantizar los niveles de exactitud de estos equipos.

El presente estudio se planteó en dos capacidades (20 dm^3 y 100 cm^3) con el objetivo de cubrir los equipos utilizados como patrones para la evaluación de máquinas expendedoras de combustible

(Metrología Legal) y los equipos volumétricos utilizados en los laboratorios de ensayo físico-químico.

Organización de la actividad:

La organización de la actividad estuvo a cargo de la Oficina Nacional de Normas y Unidades de Medida (ONNUM) y constó de tres etapas: Una reunión inicial, la toma de datos y una reunión final para discusión de los resultados y firma del informe final. La actividad en su totalidad fue financiada por el Phisikalisch Technische Bundesanstalt (PTB).

Durante la **reunión inicial**, se definió el procedimiento para realizar la calibración y la forma de expresar la incertidumbre. Ambos patrones fueron calibrados para contener. El método de calibración utilizado fue el método gravimétrico. La determinación de la masa de agua contenida se realizó por el método de doble sustitución. El modelo matemático utilizado para la calibración de volumen fue:

$$V_{20} = (M_2 - M_1) \cdot \left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_s}\right) \cdot \left(\frac{1}{\rho_w - \rho_a}\right) \cdot [1 - \alpha \cdot (t - 20)]$$

La simbología utilizada para el modelo y la forma para su cálculo fue:

Símbolo	Significado	Forma de medición o cálculo
V_{20}	Volumen en cm^3 correspondiente al equipo calibrado	De acuerdo con el modelo matemático mostrado.
M_2	Masa del recipiente volumétrico con agua	Comparación a patrones de masa por el método de sustitución doble en un instrumento de pesaje.
M_1	Masa del recipiente volumétrico seco	Comparación a patrones de masa por el método de sustitución doble en un instrumento de pesaje.
ρ_a	Densidad del aire en g/cm^3	A partir de la medición de temperatura, humedad y presión atmosférica.
ρ_s	Densidad de las pesas patrón en g/cm^3	A partir del tipo de material de la masa patrón y de su fabricante.
ρ_w	Densidad del agua en g/cm^3	A partir de la medición de la temperatura del agua destilada. Ecuación de G.S. Kell.
t	Temperatura del agua en °C	Medida con un termómetro.
α	Coeficiente cúbico de dilatación térmica	Obtenido a partir de la información del fabricante, para el tipo de material.

La información de los patrones calibrados es:

Información	Patrón 1	Patrón 2
Capacidad volumétrica	20 dm^3	100 cm^3
División de escala	5 cm^3	Una sola marca
Material	Acero Inoxidable	Vidrio de borosilicato
Marca	Seraphin	Kimax
Serie	97-3110-02	1882
Coeficiente cúbico de dilatación térmica	0,000 0477 $°C^{-1}$	0,000 010 $°C^{-1}$

En el Anexo 2 se muestra la fotografía de los patrones intercomparados.

La toma de datos se realizó en cada laboratorio nacional de metrología. El método de circulación de los patrones fue el "método circular" en el siguiente orden:

Costa Rica -> Nicaragua -> Panamá -> El Salvador -> Honduras -> Jamaica -> Costa Rica

El transporte y custodia de los patrones fue realizado por un funcionario del Laboratorio Nacional de Metrología de Costa Rica y entregado a cada laboratorio participante. El período de toma de datos fue de cinco días por país.

Se realizó una **reunión final** en Costa Rica para discutir los resultados de la intercomparación y aprobar el informe final de esta. Nuevamente se contó con la participación de representantes de cada laboratorio.

Resultados:

Los resultados obtenidos en la calibración del recipiente volumétrico de 20 dm^3 y las respectivas incertidumbres son mostrados en la Tabla 1,

Tabla 1: Resultados en calibración del patrón de 20 dm^3.

País	Resultado cm^3	Incertidumbre cm^3
Costa Rica	20 000,9	3,0
Nicaragua	19 999,7	3,1
Panamá	19 998,0	3,2
El Salvador	19 999,5	4,2
Jamaica	20 001,9	3,3
Costa Rica	20 001,5	3,0

La incertidumbre reportada corresponde a la incertidumbre expandida (k=2 ; 95%).

El laboratorio Nacional de Metrología de Honduras no participó en la comparación en 20 dm^3 por falta de algunos equipos necesarios, pero si lo hizo en 100 cm^3.

Los resultados en la calibración del matraz de 100 cm^3 son mostrados en la Tabla 2. Por motivos que se discutirán más adelante, no se muestran los nombres de los laboratorios. El orden en que son mostrados los datos corresponde a un orden aleatorio y no guarda relación alguna con el mostrado en la Tabla 1.

Tabla 2: Resultados en calibración del patrón de 100 cm^3.

País Código	Resultado Cm^3	Incertidumbre cm^3
1	99,909	0,012
2	99,968	0,017
3	99,985	0,012
4	99,935	0,010
5	99,980	0,010
6	100,037	0,013

La incertidumbre reportada corresponde a la incertidumbre expandida (k=2 ; 95%).

En esta comparación participaron: Costa Rica, Nicaragua, Panamá, El Salvador, Honduras y Jamaica. Los resultados mostrados en la Tabla 2 tampoco corresponden a este orden.

Discusión de los resultados y recomendaciones:

1. Patrón de 20 dm^3

La diferencia máxima entre dos laboratorios en la calibración del patrón de 20 dm^3 es de 3,9 cm^3, teniendo cada valor reportado una incertidumbre de al menos 3,2 cm^3. Para determinar si esos valores son estadísticamente diferentes se calculó el parámetro "E_n" definido en la Guía ISO 43 Comparaciones Interlaboratorio como:

$$E_n = \frac{|X_1 - X_2|}{\left[U_1^2 + U_2^2\right]^{1/2}} \; ;$$ para valores menores de 1, no existe diferencia significativa.

Donde lo valores de Xi son los valores reportados por los laboratorio que se están comparando y las Ui corresponden a sus respectivas incertidumbres expandidas (k=2 ; 95%).

En la presente comparación el valor de E_n para los valores extremos (máximo y mínimo) fue de 0,86, con lo que se demuestra que no existe diferencia estadística entre los valores reportados por los laboratorios participantes a un nivel de incertidumbre de 0,015 % en valor medido y un 95 % de confianza (k=2; 95%).

2. Patrón de 100 cm^3

Tal como se muestra en la tabla 2 y en la gráfica correspondiente del Anexo 1, existen importantes diferencias entre los valores reportados por los laboratorios participantes. Esas diferencias son significativas al nivel de incertidumbre reportada.

De la gráfica correspondiente al patrón de 100 cm^3 se puede deducir que únicamente tres de seis laboratorios tienen resultados similares entre sí, sin que se pueda afirmar tampoco que corresponden al valor estadísticamente correcto. Es por ello, que se decidió durante la reunión final presentar los resultados de la intercomparación con código y no con el respectivo nombre de los laboratorios.

Se considera que estas diferencias podrían ser consecuencia de problemas de limpieza del equipo volumétrico, calidad del agua utilizada en la calibración o idiosincrasia del operador en el ajuste del menisco a la hora de la calibración. Otras causas asignables pueden ser la calibración de los equipos de medición, calentamiento del agua en la manipulación y el tiempo de estabilización de la temperatura del matraz con agua.

Los resultados obtenidos muestran que existen problemas a nivel regional en la calibración de equipo de vidrio de baja capacidad y que por tanto se requieren acciones inmediatas para resolver esas diferencias. Se ha planteado entre los participantes que para determinar las causas de los desvíos, se utilizará como referencia un patrón calibrado en un Laboratorio Nacional de Metrología externo a la región con reconocimiento internacional. Con este patrón se realizarán prácticas y pruebas hasta encontrar los errores experimentales que provocan los desvíos entre los laboratorios.

Referencias:

1. Guía ISO 43: Ensayos de aptitud por comparaciones interlaboratorios.

2. The Calibration of Small Volumetric Laboratory GLASSWARE. Josephine. Lembeck. NBSIR 74-461, (1974)

3. Handbook for the Quality Assurance of Metrological Measurements. John K Taylor and Henry V. Oppermann. NBS Handbook 145 (1986)

4. ITS-90 Density of Water Formulation for Volumetric Standards Calibration. Journal of Research of National Institute of Standards and Technology. Volumen 97, Numero 3, Mayo-Junio (1992).

5. BS 1583 1986 (1993) Specification for one mark pipettes.

Reconocimientos

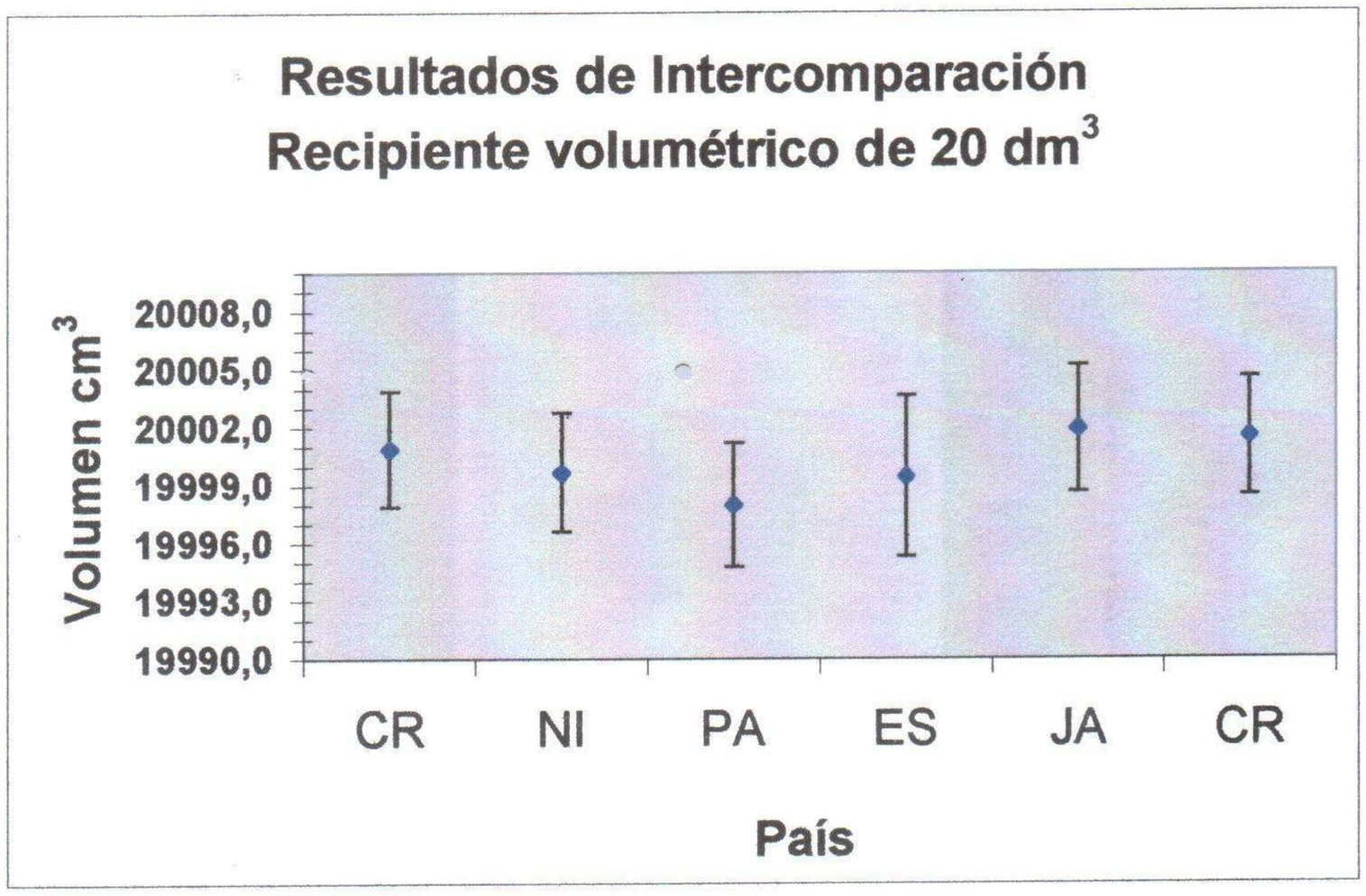
La realización de esta actividad fue posible gracias al financiamiento del Phisikalisch Technische Bundesanstalt (PTB).

Se agradece también la colaboración de:

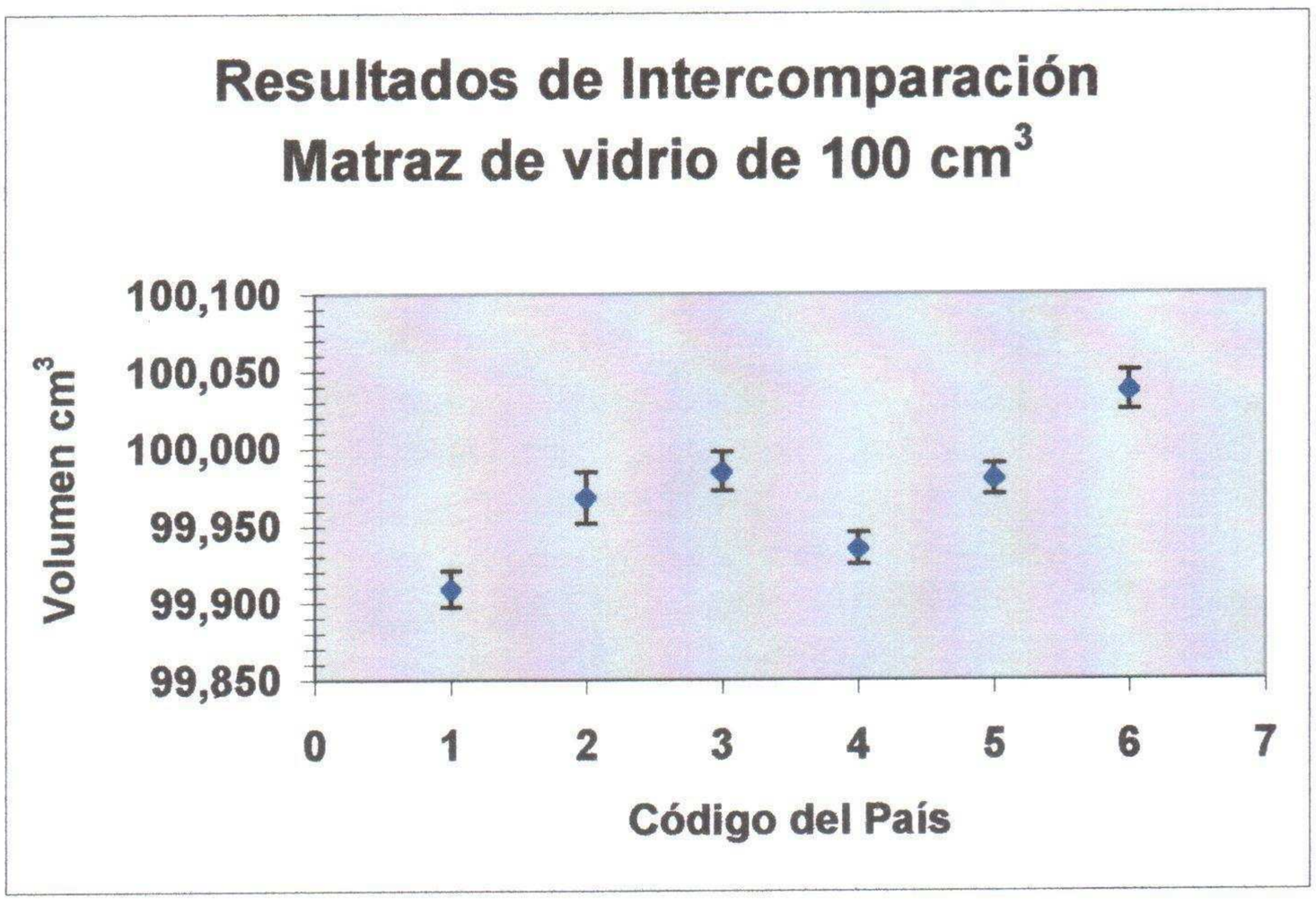
- Centro Nacional de Metrología (CENAM) y el Ing. Manuel Maldonado Razo por la asesoría y capacitación que brindo durante la reunión inicial de la Intercomparación.
- Refinadora Costarricense de Petróleo y el Sr. Gilberto Arce Rodríguez por el traslado y custodia de los patrones durante el proceso de toma de datos.

ANEXO 1
Gráfico de los resultados

A. Resultados de la comparación del patrón de 20 dm^3



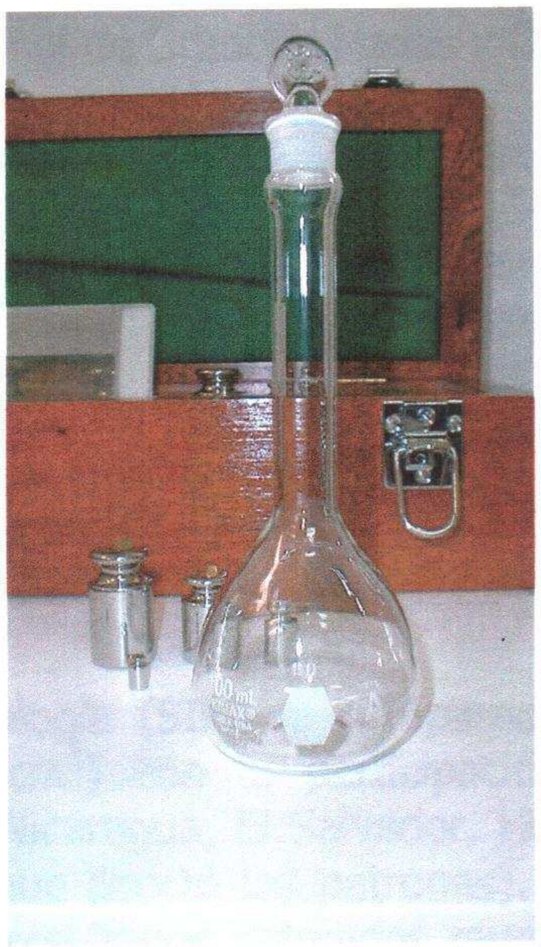
B. Resultados de la comparación del patrón de 100cm^3



Anexo 2

Fotografía de los patrones comprados

Patrón volumétrico de 20 dm^3



Matraz de 100 cm^3