

## 4. CALIBRACIÓN DE MATERIAL VOLUMÉTRICO

### 1.- OBJETIVO

Realizar la calibración de material volumétrico por el método gravimétrico, para calcular el volumen, estimar la incertidumbre asociada y la trazabilidad de la medida, aplicar los criterios de la evaluación de la conformidad y asegurar así una medición confiable.

### 2.- MENSURANDO

En la calibración de material volumétrico, la magnitud sujeta a medición es el volumen del líquido que el recipiente contiene o entrega (de acuerdo a la modalidad que tenga) a la temperatura de referencia establecida para la calibración (20 °C).

### 3.- ANTECEDENTES

Mediante la calibración de cada recipiente volumétrico, se definen valores de incertidumbre como característica metrológica que permite evaluar la confiabilidad que se puede tener al usar el recipiente, como se describe en la Tabla 1.

Tabla 1. Incertidumbres típicas en la calibración de recipientes volumétricos por el método gravimétrico. (Son consideradas como referencia).

Matraces volumétricos de vidrio para contener.

Servicio	Alcance	$u(V_{20}), k=2$
Calibración de matraces volumétricos	1 mL	0.70%
	5 mL	0.07%
	10 mL	0.05%
	20 mL	0.015%
	25 mL	0.015%
	50 mL	0.015%
	100 mL	0.011%
	200 mL	0.007%
	250 mL	0.007%
500 mL	0.007%	

Para materiales volumétricos con volúmenes nominales intermedios entre los volúmenes especificados en la Tabla 1, se aplicarán los valores de incertidumbre que corresponden al próximo volumen nominal mayor.

Los valores *típicos* de la incertidumbre se describen en la Tabla 1.

**Ejemplo:** Considérese un matraz cuyo volumen nominal es de 100 mL. Entonces el volumen de un líquido contenido en el matraz volumétrico puede tener como especificación una incertidumbre típica expandida de 0.011 %, con la que se comparan los resultados estimados en la práctica.

#### 4.- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El Método Gravimétrico es el método de medición aplicable a la calibración de materiales volumétricos. Con este método se mide el volumen del material volumétrico, a través de la masa del agua destilada contenida en el recipiente, y que se obtiene de la diferencia de la masa del recipiente con agua y la masa del recipiente vacío. La calibración puede ser en la modalidad para entregar o para contener, en el primer caso se requiere un recipiente que es el que se pesa vacío y lleno y se requiere considerar los tiempos de entrega; la modalidad para contener es en el mismo recipiente que se pesa lleno y vacío, cuando está vacío debe estar completamente seco. Además como parte de las mediciones se registran la temperatura ambiental, la temperatura del agua, la presión atmosférica y la humedad relativa. La densidad del agua destilada se conoce en función de la temperatura del agua.

El procedimiento de medición aplicable al método gravimétrico se resume a continuación:

1. Limpiar y secar el recipiente volumétrico que se pretende calibrar.
2. Acondicionar el sistema de medición a la temperatura de prueba del recipiente y de los equipos, a la temperatura del laboratorio donde se realiza la calibración, para tener un sistema de medición en equilibrio.
3. Llenar con agua destilada y ajuste del menisco.
4. Determinar la masa de agua, midiendo la masa del recipiente vacío y lleno, por el método de medición directa (colocar el objeto en el platillo y leer directamente en el instrumento).
5. Registrar la temperatura del agua.
6. Registrar las condiciones ambientales: la temperatura ambiental, la temperatura del agua, la presión atmosférica y la humedad relativa.
7. Calcular el volumen.
8. Informar resultados de la medición y la estimación de incertidumbre.

El procedimiento es general para otros instrumentos volumétricos (vidrio, plástico y metal). Los requisitos mínimos que deben cumplir los equipos e instalaciones, que se utilizan para realizar la calibración, se muestran en la Tabla 2. En general todos los equipos e instrumentos deben contar con un informe de calibración emitido por un laboratorio acreditado.

Tabla 2. Requisitos mínimos de los equipos e instalaciones durante la calibración de recipientes volumétricos por el método gravimétrico.

Equipo Instalación	Requisito
Balanza	Con una resolución de al menos 1/10 de la tolerancia del instrumento. En esta práctica.
Termómetro	Su incertidumbre de medición debe ser menor o igual que 1 °C.
Barómetro	Su incertidumbre de medición debe ser menor o igual que 100 Pa.
Higrómetro	Su incertidumbre de medición debe ser menor o igual que 10%.
Agua	Destilada o des-ionizada (grado 3), según la Norma ISO-3696.
Instalaciones	Con sistema de control de temperatura adecuado, tal que garantice una estabilidad de temperatura de ± 0.5 °C en una hora (para volúmenes desde 1 µL hasta 5 L). Para volúmenes de 5 L en adelante, la estabilidad de la temperatura debe ser de ±1 °C en dos horas

## 5. CÁLCULO DEL VOLUMEN

La fórmula para el cálculo del volumen a la temperatura de referencia (20 °C) es la siguiente

$$V_{20} = (M) \cdot \left( \frac{1}{\rho_A - \rho_a} \right) \cdot \left( 1 - \frac{\rho_a}{\rho_B} \right) \cdot [1 - \alpha(t_r - 20)] + C_{rep} + C_{res} \quad (1)$$

En donde

$M$ : Masa aparente del agua contenida o entregada por el recipiente que se calibra; esta masa es la que se obtiene de la diferencia entre la medición de la masa del recipiente lleno ( $M_2$ ) y la masa del recipiente vacío ( $M_1$ ).

$V_{20}$ : Volumen de agua contenido en recipiente a la temperatura de referencia de 20 °C, en  $\text{cm}^3$ .

$\rho_a$ : Densidad del aire a las condiciones ambientales del laboratorio, en  $\text{g cm}^{-3}$ .

$\rho_A$ : Densidad del agua a la temperatura de medición, en  $\text{g cm}^{-3}$ .

$\rho_B$ : Densidad de las pesas con las cuales se calibró la balanza ( $8 \text{ g cm}^{-3}$ ).

$\alpha$ : Coeficiente de dilatación cúbica del recipiente, en  $^{\circ}\text{C}^{-1}$ .

$t_r$ : Temperatura del agua medida durante la calibración, en  $^{\circ}\text{C}$ .

$C_{rep}$ : Corrección por repetibilidad del proceso de calibración, en  $\text{cm}^3$ .

$C_{res}$ : Corrección por resolución en el ajuste del menisco del instrumento bajo calibración, en  $\text{cm}^3$ .

La densidad del agua es función de la temperatura, y la densidad del aire lo es de la temperatura,

presión atmosférica y humedad relativa. Los modelos matemáticos asociados con cada una de estas densidades se describen a continuación; así como del modelo empleado para la obtención de la masa aparente contenida en el recipiente.

#### Masa de agua (M)

$$M = M_2 - M_1 \quad (2)$$

#### Densidad del aire ( $\rho_a$ )

Este modelo es adecuado para la calibración de volúmenes por el método gravimétrico.

$$\rho_a = \frac{k_1 \cdot P_a + \varphi \cdot (k_2 \cdot t_a + k_3)}{t_a + 273.15} + C_{m_{pa}} \quad (3)$$

En donde:

$P_a$ : Presión atmosférica, en hPa.

$\varphi$ : Humedad relativa, expresada en valor porcentual.

$t_a$ : Temperatura del aire, en °C.

$k_1$ : = 0,348 44 (kg K)/(m<sup>3</sup> Pa).

$k_2$ : = - 0,002 52 (kg K)/(m<sup>3</sup> °C).

$k_3$ : = 0,020 582 (kg K)/m<sup>3</sup>.

$C_{m_{pa}}$ : Corrección por modelo matemático para el cálculo de la densidad del aire. El valor estimado de esta variable aleatoria es cero, más no así su incertidumbre.

Tanto  $P_a$  como  $\varphi$ , van corregidos de acuerdo a los respectivos informes de calibración.

#### Densidad del agua ( $\rho_A$ )

Este modelo es válido para un intervalo de temperaturas entre 0 °C y 40 °C, este no considera correcciones por presión y si considera el uso de agua corriente en el proceso de purificación del agua.

$$\rho_A = a_5 \left[ 1 - \frac{(t_A - a_1)^2 \cdot (t_A + a_2)}{a_3 \cdot (t_A + a_4)} \right] + C_{m_{pA}} \quad (4)$$

En donde:

$t_A$ : temperatura del agua, en °C.

$a_1$  = (-3,983 035 °C ± 0,000 67) °C.

$a_2$  = 301,797 °C.

$a_3$  = 522 528,9 °C<sup>2</sup>.

$a_4$  = 69,348 81 °C.

$a_5$  = (999,974 950 ± 0,000 84) kg m<sup>-3</sup>.

$C_{mpA}$ : Corrección por modelo matemático para el cálculo de la densidad del agua. El valor estimado de esta variable aleatoria es cero, más no así su incertidumbre.

También es posible calcular la densidad del agua mediante la ecuación de Kell modificada.

$$\rho_A = \left[ \frac{999.85308 + 6.32693 \times 10^{-2} T - 8.523829 \times 10^{-3} T^2 +}{6.943248 \times 10^{-5} T^3 - 3.821216 \times 10^{-7} T^4} \right] \quad (5)$$

## 6. ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE DE LA MEDICIÓN

La incertidumbre estándar del volumen se obtiene aplicando la ley de propagación de incertidumbres al modelo matemático expresado en la ecuación 1.

$$u_{V_{20}} = \sqrt{\left[ \left( \frac{\partial V_{20}}{\partial M} \right) \cdot u_M \right]^2 + \left[ \left( \frac{\partial V_{20}}{\partial \rho_a} \right) \cdot u_{\rho_a} \right]^2 + \left[ \left( \frac{\partial V_{20}}{\partial \rho_A} \right) \cdot u_{\rho_A} \right]^2 + \left[ \left( \frac{\partial V_{20}}{\partial \rho_B} \right) \cdot u_{\rho_B} \right]^2 + \left[ \left( \frac{\partial V_{20}}{\partial \alpha} \right) \cdot u_\alpha \right]^2 + \left[ \left( \frac{\partial V_{20}}{\partial t_r} \right) \cdot u_{t_r} \right]^2 + \left[ \left( \frac{\partial V_{20}}{\partial C_{rep}} \right) \cdot u_{C_{rep}} \right]^2 + \left[ \left( \frac{\partial V_{20}}{\partial C_{res}} \right) \cdot u_{C_{res}} \right]^2} \quad (6)$$

Los resultados obtenidos después de desarrollar las derivadas parciales de la ecuación 1, se indican en la referencia [1].

A continuación se muestra la estimación de la incertidumbre de cada variable de influencia.

### Incetidumbre de la masa de agua ( $u_M$ )

Esta incertidumbre tiene una forma de evaluación tipo B y considera la incertidumbre del recipiente vacío y lleno, en cada una de éstas deben considerarse las contribuciones por:

- a) Resolución ( $u_R$ ).
- b) Calibración ( $u_C$ ).
- c) Excentricidad ( $u_E$ ).

La combinación de estas contribuciones para el recipiente vacío y lleno (Ec. 6) es para estimar la incertidumbre de la masa de agua (Ec. 7).

$$u_{M_i} = \sqrt{u_R^2 + u_C^2 + u_E^2} \quad (7)$$

$$\underline{u_M} (\text{masa del recipiente vacío}) = \underline{u_M} \text{ masa del recipiente lleno.}$$

$$u_M = \sqrt{u_{M_2}^2 + u_{M_1}^2} \quad (8)$$

### Incetidumbre de la densidad del aire ( $u_{\rho_a}$ )

Es una evaluación de la incertidumbre tipo B, tiene por contribuciones la incertidumbre del modelo matemático usado para el cálculo de la misma, la incertidumbre en las mediciones de la temperatura

del aire, la humedad del aire y la presión atmosférica. En la estimación de la incertidumbre de cada una de las contribuciones deben considerarse contribuciones por calibración, gradiente y resolución. La siguiente dirección electrónica se puede consultar para la evaluación de la densidad del aire.

<http://www.cenam.mx/publicaciones/cdensidad.aspx>

#### Incertidumbre de la densidad del agua ( $u_{\rho A}$ )

Es una evaluación de la incertidumbre tipo B, está compuesta por la contribución de la incertidumbre del modelo matemático utilizado para calcular la densidad del agua y de la incertidumbre de la temperatura del agua. La incertidumbre de la temperatura del agua tiene contribuciones por calibración, gradientes y resolución; la contribución debida a los gradientes térmicos se incluye debido a que la temperatura se mide en un punto específico del recipiente contenedor, y que además se considera que la temperatura de éste es la misma que la temperatura del agua contenida en el recipiente a calibrar.

$$u_{\rho A} = \sqrt{\left[ \left( \frac{\partial \rho_A}{\partial t_A} \right) \cdot u_{t_A} \right]^2 + \left[ \left( \frac{\partial \rho_A}{\partial C_{m\rho A}} \right) \cdot u_{C_{m\rho A}} \right]^2} \quad (9)$$

El coeficiente de sensibilidad de la temperatura respecto de la densidad del agua, se obtiene del modelo presentado en la Ec. (4).

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial T_A} = \frac{a_5}{a_3} \cdot \left[ \frac{(t_A - a_1)^2}{(t_A + a_4)} - \frac{2 \cdot (t_A - a_1) \cdot (t_A + a_2)}{(t_A + a_4)} - \frac{(t_A - a_1)^2 \cdot (t_A + a_2)}{(t_A + a_4)^2} \right] \quad (10)$$

La incertidumbre estándar de la temperatura del agua se calcula empleando la siguiente expresión,

$$u_{t_A} = \sqrt{\left( \frac{\Delta t}{\sqrt{12}} \right)^2 + u_R^2 + u_C^2} \quad (11)$$

En donde:

$\Delta t$ : Gradiente de temperatura.

$u(R)$ : Resolución del termómetro utilizado en la medición de temperatura del agua.

$u(C)$ : Incertidumbre estándar del termómetro, informada en el certificado de calibración.

$u(C_{m\rho A})$ : representa la incertidumbre estándar asociada al modelo matemático empleado. Se establece un valor de  $8,3 \times 10^{-7} \text{ g cm}^{-3}$ , con un factor de cobertura  $k = 2$ .

#### Incertidumbre de la densidad de las pesas ( $u_{\rho B}$ )

Es una evaluación de la incertidumbre tipo B, puede ser consultada con el laboratorio que da el servicio de calibración de la balanza que se en la calibración del material volumétrico. En caso de no obtenerlo, por este medio, se puede utilizar como un valor aceptable el que informa la recomendación OIML R111 que es de 3 % del valor de densidad de la masa usada, considerada como una distribución rectangular. La guía de trazabilidad para material volumétrico, considera también, que

esta contribución puede omitirse cuando el método de pesado, realizado durante la calibración en por medición directa en la balanza, y esta balanza este calibrada.

Incertidumbre del coeficiente de dilatación cúbica ( $u_{\alpha}$ )

Es una evaluación de la incertidumbre tipo B, que generalmente se toma de la información del fabricante del recipiente, una incertidumbre aceptable en este tipo de coeficientes es considerar una variación del  $\pm 10\%$  del valor del coeficiente con una distribución rectangular.

$$u_{\alpha} = \frac{\alpha \cdot 0.2}{\sqrt{12}} \quad (12)$$

Incertidumbre de la temperatura del recipiente ( $u_T$ )

Es una evaluación de la incertidumbre tipo B, en la cual deben incluirse contribuciones por calibración ( $u_C$ ), gradiente ( $u_{\Delta T}$ ) y resolución ( $u_R$ ). Se considera que la temperatura del recipiente es la misma que la temperatura del agua; sin embargo, en la estimación de la incertidumbre por gradiente ( $u_{\Delta T}$ ) deben tomarse en cuenta los siguientes aspectos:

- 1 La temperatura que se le registra del recipiente bajo calibración es la temperatura del agua y ésta, se mide en el recipiente contenedor donde se almacena el agua que se usa para realizar la calibración.
2. La temperatura del aire en el laboratorio no es la misma que la del agua. Por lo que a pesar de que el valor de temperatura del agua y del recipiente bajo calibración puede ser la misma, su incertidumbre no lo es.

Incertidumbre por resolución en el ajuste del menisco ( $u_{Cres}$ )

Es una evaluación de la incertidumbre tipo B, ésta incertidumbre tiene su origen al ajustar el menisco en la marca de aforo. El valor que toma esta variable aleatoria es cero y su incertidumbre estándar se evaluará atribuyéndole una forma de distribución uniforme. Los límites superior e inferior de la distribución uniforme dependen de las características geométricas del cuello (Tabla 3).

Tabla 3. Estimación por resolución en el ajuste del menisco.

Error en el ajuste $\pm$ mm	Diámetro del cuello mm	$u_{Cres}$ $cm^3$
0.05	13	0.003 8
0.1	13	0.007 6
0.2	13	0.015 00
0.05	1	0.000 022
0.1	1	0.000 045

0.2	1	0.000 090
-----	---	-----------

### *Incertidumbre por repetibilidad del proceso de calibración ( $u_{Crep}$ )*

El valor que toma esta variable aleatoria es cero, y la incertidumbre tiene una forma de evaluación tipo A; su incertidumbre estándar se estima con base en los volúmenes a 20 °C calculados en cada una de las pruebas realizadas durante el proceso de calibración del recipiente, para ello debe calcularse la desviación estándar de los volúmenes referidos a 20 °C y tener en cuenta el número de mediciones realizadas de acuerdo con la siguiente ecuación.

$$u_{Crep} = \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (13)$$

Donde  $s$  es la desviación estándar de las mediciones y  $n$  es el número de mediciones realizadas.

## **7. DISCUSIÓN DE RESULTADOS**

Los alumnos reportarán el informe de la práctica considerando que deben incluir el procedimiento de cálculo, deberán hacer énfasis en la estimación de la incertidumbre del mensurando. Considere importante discutir o aclarar lo más relevante de estos resultados e interpretar la magnitud de la incertidumbre en el resultado.

## **8. CUESTIONARIO**

1. ¿En qué consiste el método gravimétrico?
2. ¿Cuáles son los requisitos técnicos de las instalaciones para realizar la calibración de material volumétrico?
3. ¿Cuáles son las condiciones ambientales necesarias para realizar la calibración de material volumétrico?
4. Menciona qué fuentes de incertidumbre influyen durante la calibración del material de vidrio. (Revisa el modelo matemático propuesto).

## **9. BIBLIOGRAFÍA**

1. <http://www.cenam.mx/publicaciones/cdensidad.aspx>
2. Guía técnica sobre trazabilidad e incertidumbre en los servicios de calibración de recipientes volumétricos por el método gravimétrico. CENAM, ema. México 2009.