

Comparación Bilateral de Volumen en 100 μ l y 100

Elisa Santalla Maydana¹, Romer Larico Laura¹, Sonia Trujillo Juárez²

¹Instituto Boliviano de Metrología Av. Camacho N° 1488 La Paz, Bolivia
esantalla@ibmetro.gob.bo; rlarico@ibmetro.gob.bo

²Centro Nacional de Metrología km 4,5 Carretera a Los Cués,
Querétaro, México, 76246 strujill@cenam.mx

RESUMEN

CENAM e IBMETRO realizaron esta comparación bilateral en volumen de líquidos utilizando dos matraces aforados de cuello estrecho de 100 ml y una pipeta de pistón de 100 μ l como parte del programa de aseguramiento de las mediciones de ambos laboratorios. La determinación del volumen se realizó por el método gravimétrico y la incertidumbre se estima aplicando la Guía para la expresión de la Incertidumbre de las Mediciones (GUM).

PALABRAS CLAVES:

comparación bilateral, IBMETRO, CENAM, volumen de líquidos

ABSTRACT

CENAM and IBMETRO performed this bilateral comparison in volume of liquids using two 100 ml narrow-neck grinding flasks and a 100 μ l piston pipette as part of the measurement assurance program of both laboratories. The volume determination was performed by gravimetric method and uncertainty is estimated by applying the Guide for the expression of the uncertainty of measurements (GUM).

KEY WORDS:

bilateral comparison, IBMETRO, CENAM, volume of liquids

INTRODUCCIÓN

En el marco del Acuerdo de Reconocimiento Mutuo del CIPM, la realización de intercomparaciones permite a los participantes conocer el grado de equivalencia entre laboratorios, y puede servir de soporte para sustentar los servicios de calibración que se ofrecen.

El objetivo principal de esta comparación bilateral fue determinar la equivalencia entre ambas instituciones en la calibración de matraces aforados y pipetas de pistón utilizando el método gravimétrico. Por tanto, IBMETRO estará en posibilidades de usar los resultados de esta comparación como un elemento de soporte de sus Capacidades de Medición y Calibración. Finalmente, y en beneficio mutuo, los resultados de esta comparación permiten garantizar la trazabilidad en la diseminación de la unidad de volumen.

CONDICIONES DE LA COMPARACION

Los laboratorios participantes determinaron el volumen de agua contenido en los matraces, así como el volumen dispensado por la pipeta de pistón a una temperatura de 20 °C.

Al arribo de cada material volumétrico en cada institución, se hizo una inspección para comprobar el estado de los mismos.

PROGRAMA DE PARTICIPACION

IBMETRO eligió los patrones de comparación en acuerdo con CENAM, según la necesidad del Sistema de Gestión del Laboratorio de volumen de IBMETRO.

IBMETRO realizó medidas al inicio y al final de la comparación de acuerdo al programa detallado en la tabla 1, en coordinación con CENAM, fue responsable del traslado de los matraces aforados y de la pipeta de pistón al CENAM y de regreso al laboratorio de volumen de IBMETRO.

Tabla 1. Participantes y fechas de participación.

Institución	Fecha de participación
IBMETRO, Bolivia	Julio 2016
CENAM, México	Julio 2016
IBMETRO, Bolivia	Octubre 2016

INSTRUMENTOS DE COMPARACION

Dos matraces aforados de cuello estrecho fabricados de Borosilicato, Fig. 1.
Una pipeta de pistón de volumen fijo tipo A (desplazamiento de aire), Fig. 2

Especificaciones matraces aforados:

Marca: LMS
Modelo: NS 12/21
Identificación: VC01 y VC02

Características Volumétricas:

Capacidad: 100 ml
Clase: A
Coef. de dilatación:
 $(9,9 \pm 1,0) \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$

Especificaciones de la pipeta de pistón:

Marca: Eppendorf
Identificación: 153607 A

Características Volumétricas:

Alcance: 100 μL
Tipo: A
Coef. de dilatación:
 $(2,4 \pm 0,24) \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$



Fig. 1. Fotografía de los matraces utilizados en la comparación.



Fig. 2. Fotografía de la pipeta de pistón utilizada en la comparación.

MÉTODO DE CALIBRACIÓN

Los dos laboratorios utilizaron el método gravimétrico en el modo de pesada directa para determinar el volumen de agua a una temperatura de referencia de 20 °C. Cada laboratorio realizó mediciones con la pipeta de pistón, añadiendo a las mismas el cambio de volumen, por tratarse de una comparación entre laboratorios de ubicaciones diferentes (La Paz, Bolivia y Querétaro, México).

La densidad del agua utilizada en la determinación del volumen se calculó en función de la temperatura del agua usando el modelo matemático propuesto por Tanaka [1].

AGUA

El CENAM utilizó agua tipo I según clasificación ASTM. Como una forma de garantizar el estado de pureza del agua, se midió la resistividad del agua al momento de la salida del equipo de purificación. Dicho equipo consta de un filtro de lecho profundo, intercambiador iónico, filtro de carbón activado, osmosis inversa, micro filtración y filtro bacteriológico.

El laboratorio de IBMETRO utilizó agua grado 3 según clasificación ISO 3696:1987 [2] y la produce con un sistema de purificación, el cual consta de un suavizador de agua, filtros de carbón activado y osmosis inversa.

MODELO MATEMATICO

El modelo matemático empleado para determinar el volumen contenido en los matraces a la temperatura de 20 °C por pesada directa es el siguiente:

$$V_{20\text{ }^{\circ}\text{C}} = (m_2 - m_1) \cdot \left(\frac{1}{\rho_{\text{agua}} - \rho_{\text{aire}}} \right) \cdot \left(1 - \frac{\rho_{\text{aire}}}{\rho_{\text{pesas}}} \right) \cdot [1 - \gamma \cdot (T_d - 20)] \quad (1)$$

Donde m_2 es la lectura de la balanza del recipiente con agua, en g, m_1 es la lectura de la balanza del recipiente vacío, en g, ρ_{aire} es la densidad del aire a las condiciones de temperatura, presión atmosférica y humedad prevalecientes en el desarrollo de las pruebas, en g/cm³, ρ_{pesas} es la densidad de las pesas empleadas para realizar el ajuste de la balanza utilizada en las mediciones, en g/cm³, ρ_{agua} es la densidad del agua, determinada a partir de la medición de temperatura del agua al momento de las mediciones, en g/cm³, γ es el coeficiente de dilatación cúbica de los instrumentos volumétricos, en °C⁻¹, T_d es la temperatura del instrumento volumétrico, en °C.

La temperatura del patrón volumétrico T_d es considerada igual a la temperatura del agua T_w y se mide con un sensor de temperatura.

En la siguiente tabla se muestra la estabilidad de temperatura de los laboratorios.

Tabla 2. Diferencias de temperatura en el laboratorio.
 T_a representa la temperatura ambiente.

Mediciones en °C

VC01			
Diferencias de temperaturas	IBMETRO 1	CENAM	IBMETRO 2
$T_d - 20$	0,33	1,01	0,28
$T_w - T_a$	-0,32	-0,50	0,28
VC02			
Diferencias de temperaturas	IBMETRO 1	CENAM	IBMETRO 2
$T_d - 20$	0,48	1,30	0,61
$T_w - T_a$	0,28	-0,42	0,55
Pipeta de pistón			
Diferencias de temperaturas	IBMETRO 1	CENAM	IBMETRO 2
$T_d - 20$	0,03	2,02	-0,22
$T_w - T_a$	-0,07	-0,30	-0,07

El modelo matemático empleado para determinar el volumen entregado por la pipeta de pistón a la temperatura de 20 °C es el siguiente:

$$V_{20\text{ }^{\circ}\text{C}} = (m_2 - m_1) \cdot \left(\frac{1}{\rho_{\text{agua}} - \rho_{\text{aire}}} \right) \cdot \left(1 - \frac{\rho_{\text{aire}}}{\rho_{\text{pesas}}} \right) \cdot [1 - \gamma \cdot (T_d - 20)] + \Delta V \quad (2)$$

Donde se considera la misma expresión del modelo matemático (1) añadiendo ΔV , que es la corrección por cambio de volumen, en μL .

Para establecer una comparación en los resultados de la pipeta de pistón, se añadió ΔV debida a la diferencia de alturas existente entre los laboratorios de IBMETRO y CENAM.

ΔV es el cambio de volumen en μL que resulta de la calibración en una ubicación X_1 (con presión atmosférica $P_{L,x1}$) sobre una ubicación X_2 (con presión atmosférica $P_{L,x2}$), determinada por la siguiente ecuación [6]:

$$\Delta V = -V_T \cdot \rho_{\text{agua}} \cdot g \cdot h_w \cdot \left(\frac{1}{P_{Lx2} - \rho_{\text{agua}} \cdot g \cdot h_w} - \frac{1}{P_{Lx1} - \rho_{\text{agua}} \cdot g \cdot h_w} \right) \quad (3)$$

Donde V_T es el volumen de la cámara o volumen muerto proporcionado por el fabricante, en μL , g es la aceleración de caída libre, en m/s^2 , h_w es la altura de la columna del líquido en la punta de la pipeta proporcionado por el fabricante, en cm , P es la presión de aire, en hPa , $Lx1$ es el lugar 1 de calibración (presión normalizada de referencia a nivel del mar de 1013,25 hPa), $Lx2$ es el lugar 2 de calibración.

En la Tabla 3 se muestra el cambio de volumen empleado por cada laboratorio.

Tabla 3. Cambio de volumen

	IBMETRO 1	CENAM	IBMETRO 2
$\Delta V, \mu\text{L}$	0,6838	0,3088	0,6698

En la medición de volumen es importante la estabilidad de la temperatura ambiente con respecto a la temperatura de referencia (20 °C) y a la temperatura del agua.

RESULTADOS

Los resultados de IBMETRO 1, CENAM, e IBMETRO 2 se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4. Volumen reportado a 20 °C.

MATRAZ VC-01			
Laboratorio	IBMETRO 1	CENAM	IBMETRO 2
Volumen a 20 °C / ml	99,9732	100,0108	99,9886
Repetibilidad* / ml	0,004 22	0,004 24	0,001 29
Número de mediciones	4	5	4
Incertidumbre $k=2$ [3]	0,040	0,018	0,039
MATRAZ VC-02			
Laboratorio	IBMETRO 1	CENAM	IBMETRO 2
Volumen a 20 °C / ml	99,9804	100,0113	99,983 1
Repetibilidad* / ml	0,000 98	0,004 97	0,004 77
Número de mediciones	4	5	4
Incertidumbre $k=2$ [3]	0,039	0,019	0,040
PIPETA DE PISTÓN			
Laboratorio	IBMETRO 1	CENAM	IBMETRO 2
Volumen a 20 °C / μL [5]	99,4272	99,8005	99,5008
Repetibilidad* / μL	0,0207	0,0659	0,0687
Número de mediciones	10	10	10
Incertidumbre $k=2$ [3]	0,514	0,446	0,516

*Se consideró como medida de dispersión para el cálculo de la repetibilidad la desviación típica.

ERROR NORMALIZADO

Los resultados obtenidos por cada laboratorio se compararon entre sí para encontrar las diferencias entre ellos. Para calificar la significancia de las diferencias se utiliza el error normalizado. Para ello se usó el siguiente modelo matemático:

$$E_n = \frac{|CENAM - IBMETRO|}{\sqrt{U_{CENAM}^2 + U_{IBMETRO}^2}} \quad (4)$$

Donde CENAM representa el volumen a 20 °C reportado por CENAM, IBMETRO el volumen a 20 °C reportado por IBMETRO, U_{CENAM} es la incertidumbre expandida a un nivel de confianza del 95,5 % aproximadamente reportada por CENAM, y $U_{IBMETRO}$ es la incertidumbre expandida a un nivel de confianza del 95,5 % aproximadamente reportada por IBMETRO.

Tabla 5. Comparación de resultados

MATRAZ VC-01		
Laboratorio	Diferencias ml	Error Normalizado
IBMETRO 1 CENAM	-0,0376	0,86
IBMETRO 2 CENAM	-0,0222	0,52
MATRAZ VC-02		
Laboratorio	Diferencias ml	Error Normalizado
IBMETRO 1 CENAM	-0,0309	0,71
IBMETRO 2 CENAM	-0,0282	0,64
PIPETA DE PISTÓN		
Laboratorio	Diferencias μ L	Error Normalizado
IBMETRO 1 CENAM	-0,3733	0,55
IBMETRO 2 CENAM	-0,2997	0,44

Los resultados consistentes son aquellos cuyo error normalizado E_n , es menor que la unidad.

Errores normalizados mayores que uno implican diferencias significativas, para las cuales se requiere de una investigación de las posibles causas, la gravedad de las mismas y la determinación de las acciones correctivas por ejecutar. La Tabla 5 muestra los errores encontrados en esta comparación, mientras que los resultados se presentan en las Fig. 3, Fig. 4 y Fig. 5.

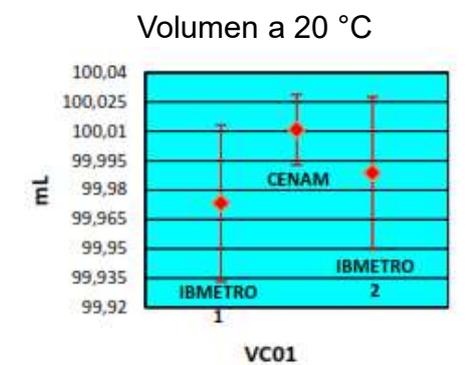


Fig. 3. Volumen reportado matraz VC01

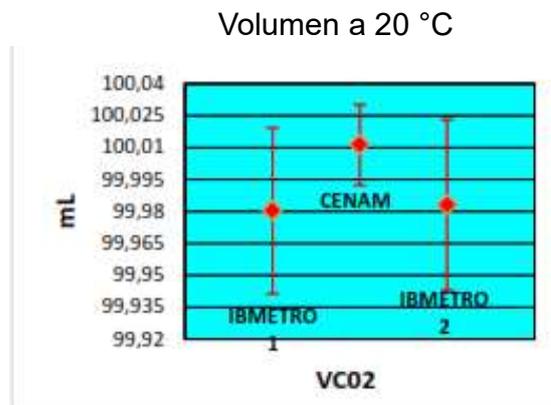


Fig. 4. Volumen reportado matraz VC02

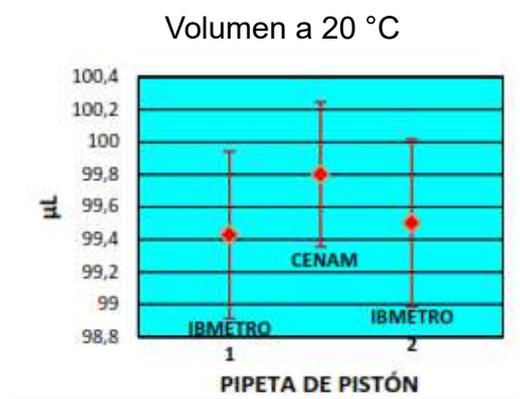


Fig. 5. Volumen reportado pipeta de pistón

DISCUSION

Para la estimación de la incertidumbre se despreciaron los efectos por correlación en las variables de entrada del modelo mostrado en la Ec. (1) y (2).

Se observa en la tabla 6, en los valores de repetibilidad de IBMETRO, que:

- En matraces, la repetibilidad se vio afectada por la diferencia de la temperatura inicial T_o del agua y la temperatura final T_f durante el proceso de medición.

Tabla 6. Repetibilidad en matraces

Medición	IBMETRO 1 VC-01	IBMETRO 1 VC-02	IBMETRO 2 VC-01	IBMETRO 2 VC-02
$ T_o - T_f / ^\circ\text{C}$	0,5	0,2	0,2	0,5
Repetibilidad / ml	0,004 22	0,000 98	0,001 29	0,004 77

- En la pipeta de pistón se puede observar que al tener una menor diferencia de la temperatura inicial T_o del agua y la temperatura final T_f del agua, la repetibilidad se vio afectada directamente por la desviación típica de la toma del peso del volumen dispensado.

Tabla 7. Repetibilidad en la pipeta de pistón

Medición	IBMETRO 1	IBMETRO 2
$ T_o - T_f / ^\circ\text{C}$	0,0	0,1
Desv. Típica Pesada / g	$2,359\ 38 \times 10^{-05}$	$6,799\ 51 \times 10^{-05}$
Repetibilidad / μL	0,0207	0,0687

CONCLUSIONES

En las tablas 6 y 7 se observa, que la repetibilidad se ve afectada por la variación en la temperatura del agua; así mismo siendo esta variación controlada o reducida; la repetibilidad depende directamente de la dispersión de los datos registrados en la medición de la masa, del líquido dispensado por la pipeta de pistón.

El principal objetivo de la comparación fue determinar una equivalencia de las mediciones en volumen entre IBMETRO y CENAM, usando dos matraces de 100 ml y una pipeta de pistón de 100 μL .

En la tabla 5 se puede apreciar que los valores del error normalizado de los patrones utilizados en la comparación (dos matraces y una pipeta de pistón) son menores a uno en todos los casos, por lo que se puede concluir que los resultados entre IBMETRO y CENAM son consistentes y traslapados.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece al CENAM en especial a la Q. en A. Sonia Trujillo Juárez por la amable predisposición y colaboración en la realización de esta comparación bilateral.

REFERENCIAS

- [1] Tanaka, M., et. al; Recommended table for the density of water between 0 °C and 40 °C based on recent experimental reports, Metrologia, 2001, Vol.38, 301-309.
- [2] ISO 3696:1987 Water for analytical laboratory use -- Specification and test methods.
- [3] BIMP, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP, OIML; Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM), Geneva, 1995
- [4] ISO 4787:2010; Laboratory glassware - Volumetric glassware – Methods for use and testing of capacity.
- [5] ISO 8655-6: 2002, Piston-operated volumetric apparatus. Part 6: Gravimetric methods for the determination of measurement error.
- [6] Guideline DKD-R 8-1 Calibration of piston operated pipettes with air cushions.