



Guía SIM para la calibración de densímetros de tipo oscilatorio



FEMCIDI Fondo de Cooperación Solidaria
Construyendo Desarrollo Integral en las Américas

SIM MWG7/cg-02/v.00

La publicación de este documento como Guía SIM ha sido con el apoyo económico de la OEA dentro del proyecto “Strengthening National Metrology Institutes in the Hemisphere, an essential element in the development of National Quality Infrastructure”.

Las opiniones expresadas en este documento no son necesariamente opiniones de la OEA/FEMCIDI, sus organismos, o del personal de sus estados miembros.

Guía SIM para la calibración de densímetros de tipo oscilatorio

1ª Edición, Mayo de 2016

ISBN: 978-607-97187-6-3

© Centro Nacional de Metrología
Carretera a los Cués km 4.5
Mpio. El Marqués, Querétaro, México
<http://www.cenam.mx>

Libro electrónico editado por el Centro Nacional de Metrología.

La reproducción parcial o total de este documento está prohibida sin la expresa autorización por escrito del titular del copyright.

PROPÓSITO

Esta publicación ha sido discutida por el Grupo de Trabajo de Masa y Unidades Relacionadas del SIM (SIM-MWG7) con la intención de armonizar los métodos para la calibración de los instrumentos para la medición de densidad de tipo oscilatorio entre los países del SIM.

Este documento ofrece una guía a las entidades nacionales de acreditación sobre los requerimientos mínimos para la calibración de los densímetros de tipo oscilatorio, y por otro lado, propone procedimientos prácticos para los laboratorios de calibración.

El documento contiene ejemplos detallados de la estimación de la incertidumbre de las mediciones.

IDIOMA OFICIAL

La versión en idioma Inglés del presente documento es considerada como oficial, sin embargo la versión en idioma español es una referencia apegada lo más posible a la versión oficial.

INFORMACIÓN ADICIONAL

Para mayor información sobre la presente publicación, Ud. puede contactar al miembro del SIM MWG7 del Instituto Nacional de Metrología de su país.

<http://www.science.oas.org/SIM/default.htm> <http://www.sim-metrologia.org.br/>

ÍNDICE

1	PROPÓSITO DE LA GUÍA	7
2	ALCANCE DE LA GUÍA	7
3	DEFINICIONES	8
3.1	AJUSTE DE UN SISTEMA DE MEDIDA	8
3.2	CALIBRACIÓN	8
3.3	CALIBRACIÓN (DE UN DENSÍMETRO DE TIPO OSCILATORIO)	8
3.4	PUNTOS DE RESONANCIA	8
3.5	PRE-AJUSTE	8
3.6	CALIBRACIÓN EN LABORATORIO	8
3.7	CALIBRACIÓN IN-SITU	9
3.8	MATERIAL DE REFERENCIA (MR)	9
3.9	MATERIAL DE REFERENCIA CERTIFICADO (MRC)	9
3.10	CERTIFICADO DE UN MATERIAL DE REFERENCIA	9
3.11	TRAZABILIDAD METROLÓGICA	9
3.12	CERTIFICACIÓN DE UN MATERIAL DE REFERENCIA	9
3.13	VERIFICACIÓN	9
4	CLASE DE EXACTITUD DE LOS DENSÍMETROS DE TIPO OSCILATORIO	10
4.1	ERRORES MÁXIMOS PERMITIDOS EN LOS DENSÍMETROS DE TIPO OSCILATORIO DE LABORATORIO	11
4.2	EXACTITUD DE DENSÍMETROS DE TIPO OSCILATORIO DE PROCESO PARA LÍQUIDOS HOMOGÉNEOS	12
5	ASPECTOS GENERALES DE LA CALIBRACIÓN	12
5.1	REQUISITOS PREVIOS A LA CALIBRACIÓN	12
5.2	VALORES NOMINALES PARA LA CALIBRACIÓN	13
5.3	INCERTIDUMBRE REQUERIDA EN LA CALIBRACIÓN	14
5.4	PROCEDIMIENTO GENERAL PARA LA CALIBRACIÓN	15
5.5	EQUIPOS, INSTRUMENTOS DE MEDICIÓN E INSTALACIONES	17
6	CÁLCULO DEL ERROR DE INDICACIÓN	18
6.1	MÉTODO DE MEDICIÓN	18
6.2	MODELO DE MEDICIÓN	18
6.3	DENSIDAD DE REFERENCIA	19
6.3.1	<i>Cálculo del factor de corrección de la densidad debido a un cambio de temperatura</i>	19
6.3.2	<i>Cálculo del factor de corrección de la densidad debido a un cambio en el valor de la presión</i>	20
6.4	EL MEJOR ESTIMADO DE LA INDICACIÓN DEL INSTRUMENTO	20
6.4.1	<i>Promedio de las indicaciones del instrumento</i>	21
6.4.2	<i>Error debido a la resolución finita del instrumento</i>	21
6.4.3	<i>Error debido a la reproducibilidad del instrumento</i>	21
6.4.4	<i>Error debido a la viscosidad del fluido</i>	21
7	INCERTIDUMBRE ASOCIADA AL ERROR DE INDICACIÓN	22
7.1	INCERTIDUMBRE DEBIDA AL VALOR DE DENSIDAD DE REFERENCIA	22
7.2	INCERTIDUMBRE DEBIDA AL ERROR DE ESTABILIDAD DEL VALOR DE DENSIDAD DE REFERENCIA	22
7.3	INCERTIDUMBRE DEBIDA AL FACTOR DE CORRECCIÓN POR CAMBIO EN LA TEMPERATURA DEL VALOR DE DENSIDAD DE REFERENCIA	22
7.4	INCERTIDUMBRE DEBIDA AL FACTOR DE CORRECCIÓN POR CAMBIO EN LA PRESIÓN DEL LÍQUIDO DE REFERENCIA	23
7.5	INCERTIDUMBRE DEBIDA AL ERROR DE RESOLUCIÓN DEL DENSÍMETRO	23
7.6	INCERTIDUMBRE DEBIDA AL ERROR DE REPETIBILIDAD DE LAS INDICACIONES DEL DENSÍMETRO	24

7.7	INCERTIDUMBRE DEBIDA AL ERROR DE REPRODUCIBILIDAD DE LAS MEDICIONES DEL DENSÍMETRO	24
7.8	INCERTIDUMBRE DEBIDA A LA VISCOSIDAD DEL FLUIDO BAJO MEDICIÓN	24
7.9	INCERTIDUMBRE DEBIDA AL ERROR DE INDICACIÓN	24
7.10	TABLA DEL PRESUPUESTO DE INCERTIDUMBRES	26
8	VALORES DE DENSIDAD OBTENIDOS EN EL USO DEL INSTRUMENTO	27
8.1	MANEJO DEL DENSÍMETRO DE TIPO OSCILATORIO, Y LA INCERTIDUMBRE ASOCIADA AL MISMO ..	27
8.1.1	<i>Interpolación</i>	27
8.1.2	<i>Aproximación</i>	29
8.1.2.1	<i>Aproximación por polinomios</i>	29
8.2	CÁLCULO DEL VALOR DE DENSIDAD CON EL DENSÍMETRO CALIBRADO	31
9	CONTENIDO DEL CERTIFICADO DE CALIBRACIÓN	33
9.1	INFORMACIÓN GENERAL	33
9.2	INFORMACIÓN ACERCA DEL PROCEDIMIENTO DE CALIBRACIÓN	33
9.3	RESULTADOS DE MEDICIÓN	34
9.4	INFORMACIÓN ADICIONAL	34
10	RECOMENDACIONES GENERALES PARA LA CALIBRACIÓN DE DENSÍMETROS DE TIPO OSCILATORIO	36
10.1	SOBRE LOS MATERIALES DE REFERENCIA	36
10.2	DENSÍMETROS DE TIPO OSCILATORIO BAJO PRUEBA	37
10.3	EQUIPOS	37
10.4	ACCESORIOS	38
11	CONFIRMACIÓN METROLÓGICA DE LOS DENSÍMETROS DE TIPO OSCILATORIO ..	39
11.1	INTERVALOS DE CONFIRMACIÓN METROLÓGICA	39
12	TRAZABILIDAD DE LAS MEDICIONES	40
12.1	ELEMENTOS DE TRAZABILIDAD EN LA CALIBRACIÓN	40
13	BUENAS PRACTICAS DE MEDICIÓN	41
14	REFERENCIAS	42
	ANEXO A. TRAZABILIDAD	44
	ANEXO B. SUGERENCIAS PARA LA ESTIMACIÓN DE LA DENSIDAD DE AIRE Y DE AGUA	45
B.1	ECUACIÓN PARA EL CÁLCULO DE LA DENSIDAD DE AIRE	45
B.1.1	<i>Versión simplificada de la ecuación CIPM-2007, versión exponencial</i>	45
B.1.2	<i>Versión simplificada de la ecuación CIPM-2007, versión normal</i>	46
B.2	ECUACIÓN PARA LA DENSIDAD DE AGUA	47
B.2.1	<i>Ecuación alternativa para la densidad de agua, polinomio de cuarto grado</i>	47
	ANEXO C. FACTOR DE COBERTURA K PARA LA INCERTIDUMBRE EXPANDIDA DE LA MEDICIÓN	49
C.1	OBJETIVO	49
C.2	CONDICIONES BÁSICAS PARA LA APLICACIÓN DE $K = 2$	49
C.3	DETERMINANDO K PARA OTROS CASOS	49
C.3.1	<i>Distribución asumida como normal</i>	49
C.3.2	<i>Distribución no normal</i>	50
	ANEXO D. EJEMPLOS	52
D1	CALIBRACIÓN DE DENSÍMETRO TIPO OSCILATORIO DE LABORATORIO POR COMPARACIÓN CONTRA MRCs EN DENSIDAD	52
D1.1	<i>Características del instrumento bajo prueba</i>	52
D1.2	<i>Patrones de Medición</i>	53
D1.2.1	Características de los MRCs certificados en densidad, utilizados en la calibración	53
D1.2.2	Equipos para la medición de la temperatura y presión de las muestras	54
D1.3	<i>Mediciones</i>	54
D1.3.1	Diferencia máxima de temperatura	54
D1.3.2	Indicaciones del Instrumento bajo prueba para los MRCs	55

<i>D1.4 Cálculos del error de indicación e incertidumbre asociada</i>	58
D1.4.1 MRC 1, Pentadecano	58
D1.4.2 MRC 2, Polialfaolefina	60
D1.4.3 MRC 3, Agua	62
D1.4.4 MRC 4, Etilenglicol	64
<i>D1.5 Resultados de la calibración</i>	66
D1.5.1 Aproximación por polinomios	66
<i>D1.6 Medición de la densidad de un líquido con el instrumento calibrado</i>	70
D2 CALIBRACIÓN DE DENSÍMETRO TIPO OSCILATORIO DE PROCESO	72
<i>D2.1 Características del instrumento bajo prueba</i>	72
<i>D2.2 Patrones de Medición</i>	73
D2.2.1 Densímetro de tipo oscilatorio de laboratorio	73
D2.2.2 Equipos auxiliares para verificar la temperatura y presión de las indicaciones de los medidores integrados	74
<i>D2.3 Mediciones</i>	74
<i>D2.4 Valor de referencia</i>	75
<i>D2.5 Cálculos del error de indicación e incertidumbre asociada</i>	76
D2.5.1 Diésel	76
D2.5.2 Factor de corrección por temperatura	77
D2.5.3 Factor de corrección por presión	77
<i>D2.6 Resultados de la calibración</i>	78

1 PROPÓSITO DE LA GUÍA

Establecer los criterios específicos que deben cumplir los procedimientos que sirven de base técnica para la realización de los servicios de calibración de densímetros de tipo oscilatorio, así como la homologación en la estimación de la incertidumbre de medición y la evaluación de la trazabilidad en los mismos.

Lograr consistencia y uniformidad en la presentación de los presupuestos de incertidumbre de las mediciones en estos servicios de calibración, así como establecer los requisitos necesarios para la evaluación de los servicios de calibración de densímetros de tipo oscilatorio.

2 ALCANCE DE LA GUÍA

Esta guía aplica para la calibración de densímetros de tipo oscilatorio fabricados con alcance de medición hasta de 3000 kg m^{-3} . La incertidumbre expandida de calibración ($k=2$) puede ser hasta de 0.02 kg m^{-3} , en función de las características propias del instrumento bajo calibración y para un valor de temperatura de $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$. El alcance de calibración puede variar en función de la disponibilidad de los materiales de referencia.

La presente Guía Técnica establece los requisitos mínimos para la calibración de densímetros de tipo oscilatorio por el método de comparación contra patrones de medida, para garantizar la uniformidad en la estimación de incertidumbre de calibración y la evaluación de la trazabilidad de los patrones de medición de laboratorios en la calibración.

Es responsabilidad del laboratorio de calibración y del cliente acordar previo a la calibración, el intervalo o valores de densidad en que se calibrará al instrumento de medición de acuerdo al uso del densímetro de tipo oscilatorio, así como el costo de la calibración.

El objetivo de esta Guía es proporcionar recomendaciones generales para el establecimiento de los procedimientos de calibración y no el de presentar uno o varios procedimientos uniformes cuyo uso sea obligatorio.

3 DEFINICIONES

Para el propósito de ésta Guía, se aplican las siguientes definiciones:

3.1 Ajuste de un sistema de medida

Conjunto de operaciones realizadas sobre un sistema de medida para que proporcione indicaciones prescritas, correspondientes a valores dados de la magnitud a medir.

Notas:

- *Diversos tipos de ajuste de un sistema de medida son: ajuste de cero, ajuste del offset y ajuste de la amplitud de escala.*
- *No debe confundirse el ajuste de un sistema de medida con su propia calibración.*
- *Después de su ajuste, generalmente un sistema de medida debe ser calibrado nuevamente.*

3.2 Calibración

Operación que bajo condiciones especificadas establece, en una primera etapa, una relación entre los valores y sus incertidumbres de medida asociadas obtenidas a partir de los patrones de medida, y las correspondientes indicaciones con sus incertidumbres asociadas y, en una segunda etapa, utiliza esta información para establecer una relación que permita obtener un resultado de medida a partir de una indicación.

3.3 Calibración (de un densímetro de tipo oscilatorio)

Conjunto de operaciones que establece la relación entre los patrones de referencia en densidad y las correspondientes indicaciones de densidad del instrumento.

3.4 Puntos de resonancia

Son aquellas frecuencias de oscilación a las cuales la frecuencia natural del sensor de densidad se ve afectada por las oscilaciones del “contador de masa” comprometiendo al resto del instrumento.

3.5 Pre-ajuste

Ajuste realizado en condiciones de laboratorio antes de la instalación.

3.6 Calibración en laboratorio

Calibración aplicada al intervalo completo de trabajo del instrumento, realizada en condiciones de laboratorio antes de la instalación.

3.7 Calibración in-situ

Calibración del instrumento bajo las condiciones actuales de trabajo en su medio de operación.

3.8 Material de referencia (MR)

Material o sustancia para el cual el valor de una o de varias de sus propiedades es lo suficientemente homogéneo y bien establecido para ser usado en la calibración de un instrumento, la evaluación de un método de medición o para la asignación de valores a los materiales.

3.9 Material de Referencia Certificado (MRC)

Material de referencia, acompañado de un certificado, para el cual el valor de una (o de varias) de sus propiedades se ha certificado por medio de un procedimiento que establece su trazabilidad a una realización exacta de la unidad en que se expresan los valores de la propiedad y en el que cada valor certificado se acompaña de una incertidumbre con un nivel de confianza declarado.

3.10 Certificado de un material de referencia

Es el documento que acompaña a un material de referencia certificado, donde se declaran uno o varios valores de la propiedad y sus incertidumbres y confirma que se llevaron a cabo los procedimientos necesarios para asegurar su validez y su trazabilidad.

3.11 Trazabilidad metrológica

Propiedad de un resultado de medida por la cual el resultado puede relacionarse con una referencia mediante una cadena ininterrumpida y documentada de calibraciones, cada una de las cuales contribuye a la incertidumbre de medida.

3.12 Certificación de un material de referencia

Procedimiento que establece el (los) valor (es) de una o varias propiedades de un material o sustancia, por un proceso que asegura la trazabilidad a una realización exacta de las unidades en las cuales se expresan los valores de las propiedades, y que lleva a la emisión de un certificado.

3.13 Verificación

Aportación de evidencia objetiva de que un elemento satisface los requisitos especificados.

Notas:

- *Cuando sea necesario, es conveniente tener en cuenta la incertidumbre de medida.*
- *No debe confundirse la verificación con la calibración. No toda verificación es una validación.*

4 CLASE DE EXACTITUD DE LOS DENSÍMETROS DE TIPO OSCILATORIO

De acuerdo a la norma internacional ISO 15212 (*Oscillation-type density meters*) [2, 3], existen dos tipos de densímetros de tipo oscilatorio que pueden ser identificados con claridad:

- Instrumentos de laboratorio
- Instrumentos de proceso para líquidos homogéneos

Dentro de la categoría de instrumentos de proceso para materiales homogéneos, se encuentran los siguientes:

- Densímetros de proceso en laboratorio
- Densímetros de proceso en campo

Debido a que los usuarios de los densímetros de tipo oscilatorio, frecuentemente los utilizan con base a la clase de exactitud y a sus errores máximos permitidos (declarados por los fabricantes o establecidos en normas), es conveniente que los instrumentos estén calibrados y que se verifique que sus errores de indicación sean menores a los máximos permitidos, de acuerdo a la resolución y al factor del instrumento (ver tabla 4-1 y 4-2).

La evaluación de la conformidad en instrumentos de medición consiste en la confirmación mediante la calibración de la siguiente expresión [11]:

$$|E \pm U(E)| \leq emp \quad (4.1)$$

En donde el error de indicación del instrumento E en conjunto con su incertidumbre asociada $U(E)$ deben tener un valor menor o igual al error máximo permitido emp correspondiente a su factor y resolución, como se muestra en la Figura 4.1.

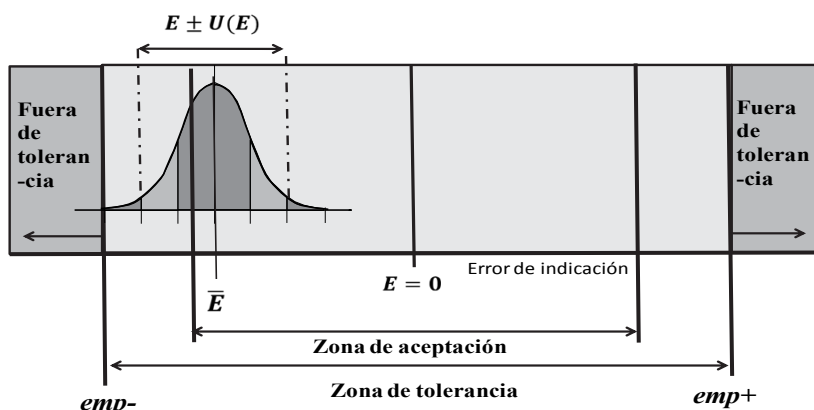


Figura 4.1 Criterio para evaluar la calibración del instrumento.

4.1 Errores máximos permitidos en los densímetros de tipo oscilatorio de laboratorio

De acuerdo a la norma ISO 15212-1 [2], los errores máximos permitidos de los densímetros de tipo oscilatorio de laboratorio se encuentran listados en la Tabla 4-1

Tabla 4-1 Errores máximos permitidos para los densímetros de tipo oscilatorio de laboratorio de acuerdo a la ISO 15212-1:1998

Error máximo permitido (emp) $kg\ m^{-3}$	Resolución $kg\ m^{-3}$	Factor
1.0	0.1	1/10
0.5	0.1	1/5
0.20	0.01	1/20
0.10	0.01	1/10
0.05	0.01	1/5

Existen densímetros de tipo oscilatorio para aplicaciones especiales (p.ej. investigación científica) que podrían tener una resolución de la densidad en pantalla de $0.001\ kg\ m^{-3}$, siempre y cuando el error máximo del instrumento no excede de $0.1\ kg\ m^{-3}$, y si los dígitos menos significativos estén marcados sin ambigüedad.

4.2 Exactitud de densímetros de tipo oscilatorio de proceso para líquidos homogéneos

De acuerdo a la norma ISO 15212-2 [3], los errores máximos permitidos de los densímetros de tipo oscilatorio de proceso se encuentran listados en la Tabla 4-2.

Tabla 4-2 Errores máximos permitidos para los densímetros de tipo oscilatorio de proceso para líquidos homogéneos de acuerdo a la ISO 15212-2:2002.

Error Máximo Permitido (<i>emp</i>) kg m ⁻³	Resolución kg m ⁻³	Factor
1.0	0.1	1/10
0.5	0.1	1/5
0.20	0.01	1/20
0.10	0.01	1/10

5 ASPECTOS GENERALES DE LA CALIBRACIÓN

5.1 Requisitos previos a la calibración

El laboratorio de calibración debe contar con los MRCs en densidad¹ necesarios para llevar a cabo la calibración con la exactitud requerida, así como contar con procedimientos para el manejo, control y almacenaje de los MRCs o (los líquidos de medición según sea el caso) con la intención de mantener el valor de densidad de los MRCs sin alteraciones.

El valor de densidad de los fluidos, y la indicación de los densímetros de tipo oscilatorio dependen del valor de temperatura y de presión, por tal motivo el metrologo debe comprobar que las indicaciones de temperatura y/o presión del instrumento (ya sea que éstas se desplieguen directamente en el mismo instrumento o en instrumentos separados), no tengan cambios significativos con relación a la incertidumbre requerida para la calibración.

La variación del valor de densidad del fluido ($\Delta\rho$), debido a un incremento o decremento de temperatura (Δt), es función del coeficiente de expansión térmico específico del fluido (α). Por otro lado, la variación en densidad debida a un cambio de presión (Δp), depende del coeficiente de compresibilidad específico del fluido (β).

¹ Para el objetivo de esta Guía, los Materiales de Referencia Certificados en densidad, en adelante se les referirá únicamente como MRCs en plural o MRC en singular.

Los fabricantes recomiendan a los usuarios de los densímetros de tipo oscilatorio realizar el ajuste de usuario regularmente a los instrumentos previo a su uso, debido a ellos la calibración debe realizarse después de haber aplicado este tipo de ajuste al instrumento.

Los densímetros deben ser ajustados de acuerdo a las instrucciones de los fabricantes. El ajuste se realiza para determinar y fijar las constantes de funcionamiento del instrumento. Usualmente, los fabricantes recomiendan que los instrumentos se ajusten con aire y agua pura (como mínimo agua destilada) o con otros líquidos cuya densidad sea conocida con la exactitud necesaria. El ajuste debe ser realizado a la temperatura de medición pretendida [2].

Debido a que el funcionamiento de los densímetros de tipo oscilatorio depende de las constantes del mismo, es necesario que en aquellos instrumentos cuyas constantes estén disponibles para la lectura o el cambio por el usuario (o por el metrólogo), estas constantes deben ser registradas por el metrólogo durante la calibración. Cuando aplique, la calibración del densímetro de tipo oscilatorio se realizará en el modo de operación del densímetro que el usuario utiliza normalmente; este modo debe registrarse durante la calibración (p. ej. el modo de corrección de viscosidad, entre otros).

En densímetros de tipo oscilatorio de laboratorio, las impurezas o suciedad de la celda pueden ocasionar errores de indicación, debido a ello es muy importante que el laboratorio tenga procedimientos apropiados para la limpieza y la revisión de la colocación apropiada de todas las partes del instrumento, p.ej. las boquillas.

En instrumentos en los que es posible ajustar la temperatura del líquido para su medición, si el usuario no solicita un valor de temperatura diferente, la calibración se debe realizar a 20 °C.

5.2 Valores nominales para la calibración

La calibración en general consiste en la comparación de la indicación del instrumento contra el valor certificado de densidad de un material de referencia, o el valor de densidad con trazabilidad demostrable a las unidades del SI, con una incertidumbre apropiada de acuerdo a la incertidumbre requerida de la calibración, en función de la clase de exactitud del instrumento a calibrar.

En densímetros de tipo oscilatorio de laboratorio, la calibración debe incluir pruebas en la mayor cantidad de valores nominales posibles, buscando cubrir los siguientes tres valores nominales de densidad: la densidad del agua, un valor de densidad por debajo de la densidad del agua y un valor de densidad por arriba de la densidad del agua. Siempre que sea posible, se deben elegir valores de densidad que estén lo más próximo posibles al intervalo de medición de interés del

usuario, tanto por arriba como por debajo del valor o intervalo de densidad de interés del usuario con la intención de cubrir las necesidades del usuario.

En densímetros de tipo oscilatorio de proceso para líquidos homogéneos e instalados en línea, la calibración se realiza en los valores de densidad de los líquidos donde usualmente se desempeña, a la temperatura y presión de trabajo, pudiendo ser este únicamente un valor de densidad (cuando el densímetro trabaja únicamente con un líquido).

5.3 Incertidumbre requerida en la calibración

Con excepción de los instrumentos factor 1/5 con resolución de 0.01 kg m^{-3} , y a menos de que el usuario lo solicite explícitamente al laboratorio de calibración una incertidumbre de calibración diferente, la incertidumbre expandida ($k=2$) asociada a los errores de indicación que resulten de la calibración del densímetro de tipo oscilatorio no deberá exceder a un tercio del *emp* de la clase de exactitud correspondiente al instrumento de medición.

$$U_{req}(E) \leq \frac{1}{3} emp \quad (5.1)$$

Para los instrumentos factor 1/5 y resolución de 0.01 kg m^{-3} , la incertidumbre máxima de la calibración es

$$U_{req}(E) \leq \frac{1}{2} emp \quad (5.2)$$

Las incertidumbres máximas requeridas en la calibración de los densímetros de tipo oscilatorio se encuentran listados en la tabla 5-1 [11]:

Tabla 5-1 Incertidumbre máxima requerida en calibración de los densímetros de tipo oscilatorio en función del *emp*, tanto para instrumentos de laboratorio como de proceso.

Error Máximo Permitido (<i>emp</i>) kg m^{-3}	Resolución kg m^{-3}	Factor	Inc. máx. requerida en calibración, U_{req} , $k=2$ kg m^{-3}
1.0	0.1	1/10	0.33
0.5	0.1	1/5	0.17
0.20	0.01	1/20	0.067
0.10	0.01	1/10	0.033
0.05	0.01	1/5	0.025

5.4 Procedimiento general para la calibración

Los densímetros de tipo oscilatorio de laboratorio pueden ser calibrados tanto en las instalaciones del usuario como en las instalaciones del proveedor del servicio de calibración, por su parte los densímetros de tipo oscilatorio de proceso, pueden ser calibrados en campo, instalados en la línea, o en laboratorio en instalaciones especiales que simulen condiciones de operación en cuanto a flujo, temperatura, presión, y si es el caso viscosidad, etc.

Para la calibración en campo de los densímetros de tipo oscilatorio de proceso, en general estos se calibran instalados en sus condiciones normales de trabajo, midiendo el líquido de trabajo, a la temperatura y presión correspondiente.

El procedimiento de calibración de los densímetros de laboratorio incluye la comparación de las indicaciones del densímetro contra los valores de densidad de referencia (valores de los MRCs, o medidos por un densímetro de características superiores). La calibración en general se realiza a 20 °C y a presión atmosférica, a excepción de que el usuario acuerde una o varias temperaturas diferentes.

La calibración del densímetro de tipo oscilatorio se realiza a presión atmosférica. En caso de que el valor de la presión atmosférica durante la calibración sea diferente del valor de presión al cual se certificó el MRC se debe aplicar la corrección debida a la diferencia de presión y a la compresibilidad del líquido.

En el procedimiento de medición se debe indicar el tipo de instrumentos de medición y equipos que sean adecuados para utilizarse en el servicio de calibración, como son los MRCs, termómetro, barómetro e higo-termómetro (si es necesario), así como el material y accesorios a utilizar para el manejo de los líquidos.

Como parte del procedimiento de calibración de los densímetros de tipo oscilatorio, los laboratorios de calibración deberán definir los pasos a seguir para determinar el tiempo y número de mediciones necesarias para obtener resultados estables; en densímetros de tipo oscilatorio de laboratorio, previo a las mediciones finales, deben realizarse repeticiones para evaluar el comportamiento de la estabilidad del instrumento, ver anexo D.

El procedimiento de calibración debe incluir el proceso de limpieza de la celda de medición, considerando las indicaciones del fabricante y de las características del líquido introducido en la celda.

El procedimiento de calibración, debe incluir el número mínimo de repeticiones (mediciones) que se realizarán en la calibración, lo cual dependerá de las condiciones del instrumento bajo calibración e incluso del fluido bajo medición. Se

recomienda realizar al menos cinco repeticiones para densímetros de tipo oscilatorio de laboratorio y, al menos tres repeticiones para densímetros de tipo oscilatorio de proceso.

El metrólogo debe tener en cuenta que un mayor número de mediciones aumenta la confiabilidad de la calibración, sin embargo también aumenta el costo de la misma, por lo que se debe buscar el balance apropiado entre la exactitud y el costo del servicio.

Nota: Existe una gran variedad de instrumentos en el mercado que funcionan con el principio de frecuencia, entre los cuales, algunos que pueden tener una forma especial de conexión en sistemas de transferencia de producto, lo que implica que el laboratorio debe adecuar la toma de lecturas del mismo en función de las características del medidor.

El procedimiento de calibración del laboratorio debe incluir los siguientes elementos:

- Elección de los MRCs a utilizar en función del intervalo de interés del usuario.
- Elección apropiada del tipo y material de las jeringas y así como de los accesorios necesarios (como vasos de precipitado) para que no reaccionen químicamente con el(los) MRC(s).
- Registrar los datos del equipo a calibrar, marca, modelo número de serie, temperatura de calibración, el flujo, la presión de trabajo y la presión atmosférica de calibración.
- Si la exactitud del densímetro lo requiere, la evaluación de las indicaciones de temperatura y presión del instrumento, contra instrumentos calibrados y certificados propios del laboratorio de calibración.
- Registrar las constantes del instrumento (cuando aplique).
- Para los equipos que cuenten con control de temperatura interno, se procede a fijar la temperatura a la que se realizará la calibración, lo que será indicado por el usuario. En caso que el densímetro a calibrar no cuente con el controlador de temperatura, la calibración se realizará registrando la temperatura que indique el instrumento.
- Evitar la formación de burbujas en la celda de medición.
- Inspección de las condiciones del instrumento.
- Limpieza del instrumento de acuerdo a las instrucciones del fabricante.
- Utilizar adecuadamente el método de comparación para determinar la desviación entre el instrumento y los MRCs.
- Evaluación de las correcciones y sus incertidumbres asociadas.

5.5 Equipos, instrumentos de medición e instalaciones

El laboratorio de calibración debe contar con los MRCs necesarios (tanto en cantidad como en exactitud) para la calibración.

Los certificados de los MRCs y del resto de los instrumentos deben estar vigentes al momento de realizar la calibración. EL laboratorio debe garantizar que el manejo de los MRCs no pone en riesgo su trazabilidad.

En función de la incertidumbre requerida para la calibración (ver sección 6.3), el laboratorio debe contar con instrumentos de medición adecuados para registrar los valores de las condiciones ambientales (temperatura, presión y humedad relativa cuando esta se requiera en función de la incertidumbre requerida en la densidad del aire), dichos instrumentos deben estar calibrados.

Para la calibración en campo de los densímetros de proceso, el laboratorio debe contar con instrumentos de medición de densidad previamente caracterizados y calibrados y métodos apropiados para obtener el valor de la densidad del fluido de trabajo trazable al Sistema Internacional y con la exactitud requerida en la calibración.

Nota: Es responsabilidad del laboratorio de calibración demostrar que las contribuciones de la incertidumbre debida a los instrumentos de medición son consistentes con las incertidumbres requeridas. Esta demostración puede realizarse mediante la tabla de presupuestos de incertidumbre.

6 CÁLCULO DEL ERROR DE INDICACIÓN

6.1 Método de medición

El método de medición utilizado en la calibración de los densímetros de tipo oscilatorio de laboratorio es por comparación directa contra materiales de referencia certificados. Con este método se determina el error de indicación del instrumento de medición bajo prueba.

El método por comparación, consiste en, para cada valor de densidad a calibrar, introducir repetidamente un MRC en la celda del densímetro de tipo oscilatorio con el fin de registrar los valores en densidad indicados por el instrumento posteriormente, se calcula el promedio de las lecturas en densidad y obtiene la desviación entre la indicación del densímetro y el valor de referencia de densidad aplicando las correcciones correspondientes.

Para la calibración en campo de los densímetros de tipo oscilatorio de proceso, se toman muestras del fluido de trabajo (circulando por el densímetro) y simultáneamente se registran las indicaciones correspondientes de densidad, temperatura y presión de la línea de trabajo. Posteriormente se comparan las indicaciones de la densidad del líquido en un instrumento calibrado y caracterizado en densidad, para calcular el error de indicación del instrumento.

6.2 Modelo de medición

Para obtener la corrección de la indicación del densímetro se calcula el promedio de las indicaciones registradas durante la calibración y se calcula la corrección del instrumento según el siguiente modelo matemático:

$$E = I - \rho_{ref} \quad (6.1)$$

Donde,

E	es el error de indicación del densímetro de tipo oscilatorio, kg m^{-3}
I	es el mejor estimado de la indicación del instrumento, kg m^{-3}
ρ_{ref}	es el valor de referencia de densidad a la temperatura t_x y presión p_x de medición, kg m^{-3}

La unidad de medida es el kilogramo por metro cúbico kg m^{-3} , sin embargo pueden ser utilizados los múltiplos o submúltiplos de la unidad de densidad p.ej. gramo por centímetro cúbico, g cm^{-3} .

6.3 Densidad de referencia

El valor de la densidad de referencia puede provenir del valor certificado del MRC, o de la medición con un instrumento de características metrológicas superiores². Sea cual sea el origen del valor de densidad de referencia, este debe ser capaz de alcanzar la exactitud requerida.

El valor de referencia en densidad, debe ser calculado a la temperatura t_x y presión p_x de medición.

El valor de densidad de los MRCs generalmente viene referido a temperatura t_{Ref} y presión p_{Ref} de referencia, por lo que es necesario calcular el valor de densidad a la temperatura t_x y presión p_x de medición. La densidad a las condiciones de medición se calcula con la siguiente expresión,

$$\rho_x = \rho_{Cert} f_t^{-1} f_p^{-1} - \varepsilon_{est} \quad (6.2)$$

En donde,

ρ_x	es el valor en densidad a una temperatura t_x y presión p_x , kg m^{-3}
ρ_{Cert}	es el valor de densidad de referencia a las condiciones de referencia, a la temperatura T y a la presión P , unidades en kg m^{-3}
f_t	es el factor de corrección de la densidad debido a un cambio de temperatura Δt , adimensional
f_p	es el factor de corrección de la densidad debido a un cambio de presión Δp , adimensional
ε_{est}	es un error de densidad debido a la (falta de) estabilidad del valor de densidad de referencia

6.3.1 Cálculo del factor de corrección de la densidad debido a un cambio de temperatura

El factor de corrección, para corregir el valor de densidad de referencia debido a un cambio en temperatura ($\Delta t = t_x - t_{Ref}$), se calcula con la siguiente expresión,

$$f_t = 1 + \alpha_{vol}(t_x - t_{Ref}) \quad (6.3)$$

En donde

f_t	es el factor de corrección por temperatura, adimensional
α_{vol}	es el coeficiente de expansión volumétrico del fluido, $^{\circ}\text{C}^{-1}$

² El laboratorio debe contar con el procedimiento formalizado en su sistema de calidad para la medición de la densidad de líquidos utilizando un densímetro de tipo oscilatorio u otro instrumento, capaz de lograr la exactitud requerida (incertidumbre de medición).

t_x es la temperatura x , a la que se desea conocer la densidad del fluido, °C
 t_{Ref} es la temperatura de referencia de la densidad del fluido, °C

Nota: El coeficiente de expansión volumétrico del fluido α_{vol} puede expresarse de diferentes formas: en otras unidades (p. ej. en $\text{kg m}^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) o como una función de la temperatura, (p. ej. como un polinomio $\alpha_{vol}(t) = a_0 + a_1t + \dots + a_nt^n$). En estos casos, el modelo matemático del factor f_t podría ser diferente al propuesto.

6.3.2 Cálculo del factor de corrección de la densidad debido a un cambio en el valor de la presión

El factor de corrección para corregir la densidad de referencia debido a un cambio en presión ($\Delta p = p_x - p_{Ref}$), se calcula con la siguiente expresión,

$$f_p = 1 - \beta(p_x - p_{Ref}) \quad (6.4)$$

En donde

f_p es el factor de corrección por presión, adimensional
 β es el coeficiente de compresibilidad isotérmico del fluido, Pa^{-1}
 p_x presión x , a la que se desea conocer la densidad del fluido, Pa
 p_{Ref} presión de referencia a la que se conoce la densidad del fluido, Pa

Nota: El coeficiente de compresibilidad isotérmico del fluido β puede expresarse de diferentes formas: en otras unidades (p. ej. en $\text{kg m}^{-3} \text{ Pa}^{-1}$) o como una función de la presión, (p. ej. como un polinomio $\beta(p) = b_0 + b_1p + \dots + b_np^n$). En estos casos, el modelo matemático del factor f_p podría ser diferente al propuesto.

6.4 El mejor estimado de la indicación del instrumento

El mejor estimado de la indicación del instrumento se obtiene de la siguiente ecuación:

$$I = \bar{I} - \varepsilon_{res} - \varepsilon_{reprod} - \varepsilon_{visc} \quad (6.5)$$

Donde,

$\bar{I}$ es el promedio de las indicaciones del instrumento, kg m^{-3}
 ε_{res} es el error debido a la resolución finita del instrumento, kg m^{-3}
 ε_{reprod} es el error debido a la reproducibilidad del instrumento, kg m^{-3}
 ε_{visc} es el error debido a la viscosidad del líquido, kg m^{-3}

6.4.1 Promedio de las indicaciones del instrumento.

El promedio de las indicaciones del instrumento, se calcula de la siguiente manera,

$$\bar{I} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n I_i \quad (6.6)$$

Donde,

I_i es la indicación i -ésima del instrumento, kg m^{-3}
 n es el número total de mediciones realizadas.

Es importante señalar que estas indicaciones deben ser independientes, por lo tanto es necesario que la muestra del fluido sea diferente (que se renueve antes de registrar cada medición).

6.4.2 Error debido a la resolución finita del instrumento

El error debido a la resolución finita del instrumento tiene valor medio cero, no así su contribución de incertidumbre, $E(\varepsilon_{res}) = 0$, $\sigma(\varepsilon_{res})$.

6.4.3 Error debido a la reproducibilidad del instrumento

El error debido a la reproducibilidad del instrumento tiene valor medio cero, no así su contribución de incertidumbre, $E(\varepsilon_{reprod}) = 0$, $\sigma(\varepsilon_{reprod})$.

6.4.4 Error debido a la viscosidad del fluido

En los instrumentos de tipo oscilatorio, la muestra de fluido tiene un efecto de amortiguamiento de la vibración. Este amortiguamiento está en función de la viscosidad del fluido. La viscosidad del fluido también tiene el efecto de mover ligeramente los nodos de oscilación, estos dos efectos combinados producen un error k en kg m^{-3} del orden de $k \approx 0.05\sqrt{\eta}$, en donde η es la viscosidad en mPa s .

El error debido a la viscosidad del líquido, puede estimarse con media cero, pero la incertidumbre asociada de este error se calculará en función de la viscosidad del líquido, $E(\varepsilon_{visc}) = 0$, $\sigma(\varepsilon_{visc})$.

Algunos instrumentos de alta exactitud tienen la posibilidad de corregir la viscosidad del fluido bajo medición, y por tanto su contribución a la incertidumbre se considera despreciable.

7 INCERTIDUMBRE ASOCIADA AL ERROR DE INDICACIÓN

Para la estimación de la incertidumbre del error de indicación, es necesario utilizar el modelo de medición lo más completo posible, de ello depende que la estimación de incertidumbre sea lo más apegada posible a la realidad. Para la estimación de incertidumbre del mensurado (error de indicación), es necesario estimar los valores de incertidumbre de todas las magnitudes de entrada del modelo de medición, así como calcular los coeficientes de sensibilidad correspondientes, para finalmente combinar sus contribuciones en el cálculo de la incertidumbre estándar combinada asociada al error de indicación del instrumento bajo calibración. La incertidumbre asociada al error de indicación, usualmente se informa como una incertidumbre expandida a un nivel de confianza de aproximadamente 95 %.

7.1 Incertidumbre debida al valor de densidad de referencia

La contribución de la incertidumbre estándar de la densidad certificada $u(\rho_{Cert})$, se obtiene como la razón de la incertidumbre expandida $U(\rho_{Cert})$, dividida entre el factor de cobertura asociado al nivel de confianza k ,

$$u(\rho_{Cert}) = \frac{U(\rho_{Cert})}{k} \quad (7.1)$$

7.2 Incertidumbre debida al error de estabilidad del valor de densidad de referencia

La incertidumbre estándar debida a la estabilidad del valor de densidad, puede estimarse considerando un valor máximo de variación (D) y considerar este valor máximo como un medio intervalo de probabilidad uniforme,

$$u(\varepsilon_{est}) = \frac{D}{\sqrt{3}} \quad (7.2)$$

7.3 Incertidumbre debida al factor de corrección por cambio en la temperatura del valor de densidad de referencia

La incertidumbre del factor de corrección por temperatura se calcula de la siguiente forma (tomando en cuenta los coeficientes de sensibilidad para las variables de influencia):

$$u(f_t) = \sqrt{\left(\frac{\partial f_t}{\partial t_x} u(t_x)\right)^2 + \left(\frac{\partial f_t}{\partial \alpha_{vol}} u(\alpha_{vol})\right)^2} \quad (7.3)$$

Donde,

$\frac{\partial f_t}{\partial t_x} = \alpha_{vol}$ es el coeficiente de sensibilidad debido a la temperatura, $^{\circ}\text{C}^{-1}$

$\frac{\partial f_t}{\partial \alpha_{vol}} = t_x - t_{Ref}$	es el coeficiente de sensibilidad debido al coeficiente de expansión, °C
$u(t_x)$	es la incertidumbre estándar debida a la medición de la temperatura, °C
$u(\alpha_{vol})$	es la incertidumbre estándar debida al coeficiente de expansión volumétrica del fluido, °C ⁻¹

La incertidumbre de la temperatura debe incluir al menos las contribuciones debidas a la calibración y resolución del instrumento de medición de temperatura así como a la estabilidad del valor de la temperatura del líquido de referencia.

7.4 Incertidumbre debida al factor de corrección por cambio en la presión del líquido de referencia

La incertidumbre del factor de corrección por presión se calcula de la siguiente forma (tomando en cuenta los coeficientes de sensibilidad para las variables de influencia).

$$u_{f_p} = \sqrt{\left(\frac{\partial f_p}{\partial p_x} u(p_x)\right)^2 + \left(\frac{\partial f_p}{\partial \beta} u(\beta)\right)^2} \quad (7.4)$$

donde,

$\frac{\partial f_p}{\partial p_x} = -\beta$	es el coeficiente de sensibilidad debido a la presión, Pa ⁻¹
$\frac{\partial f_p}{\partial \beta} = p_{Ref} - p_x$	es el coeficiente de sensibilidad debido al coeficiente de compresibilidad, Pa
$u(p_x)$	es la incertidumbre estándar debida a la medición de la presión del líquido de referencia, Pa
$u(\beta)$	es la incertidumbre estándar debida al coeficiente de compresibilidad del líquido de referencia, Pa ⁻¹

La incertidumbre de la presión debe incluir al menos, las contribuciones debidas a la calibración y la resolución del instrumento para la medición de presión, y la estabilidad del valor de presión.

7.5 Incertidumbre debida al error de resolución del densímetro

La incertidumbre debida al error de resolución del densímetro (d) se calcula de la siguiente manera,

$$u(\varepsilon_{res}) = \frac{d}{\sqrt{12}} \quad (7.5)$$

7.6 Incertidumbre debida al error de repetibilidad de las indicaciones del densímetro

La incertidumbre debida al error de repetibilidad de las indicaciones se calcula como la desviación estándar de la media de las indicaciones,

$$u(I) = \frac{s(I)}{\sqrt{n}}; \quad u(I) = \frac{1}{\sqrt{n}} \sqrt{\frac{\sum (I_i - \bar{I})^2}{n-1}} \quad (7.6)$$

7.7 Incertidumbre debida al error de reproducibilidad de las mediciones del densímetro

Esta contribución se debe a la dispersión de las indicaciones del densímetro motivada por la variación de uno o más factores como algunos propios al densímetro, el metrólogo, el método, el patrón de densidad, la temperatura, la presión, el termómetro, entre otros.

Una forma de evaluar esta fuente de incertidumbre sería realizando un análisis de varianza (ANOVA³), sin embargo es conveniente que el metrólogo evalúe la complejidad de la(s) prueba(s) a realizar en función de la incertidumbre requerida.

$$u(\varepsilon_{reprod}) = \sqrt{s^2} \quad (7.7)$$

7.8 Incertidumbre debida a la viscosidad del fluido bajo medición

Esta contribución se debe al error de indicación debido a la viscosidad del fluido bajo medición.

$$u(\varepsilon_{visc}) = \frac{0.05\sqrt{\eta}}{\sqrt{3}} \quad (7.8)$$

7.9 Incertidumbre debida al error de indicación

La incertidumbre debida al error de indicación se calcula del modelo de medición completo,

$$E = \bar{I} - \varepsilon_{res} - \varepsilon_{reprod} - \varepsilon_{visc} - \rho_{Cert} f_t^{-1} f_p^{-1} - \varepsilon_{est} \quad (7.9)$$

La incertidumbre estándar combinada asociada al error de indicación del instrumento se calcula de la siguiente fórmula,

³ ANOVA – Análisis de Varianza, por sus siglas en inglés.

$$u(E) = \sqrt{\left(\frac{\partial E}{\partial \bar{I}} u(\bar{I})\right)^2 + \left(\frac{\partial E}{\partial \varepsilon_{res}} u(\varepsilon_{res})\right)^2 + \left(\frac{\partial E}{\partial \varepsilon_{reprod}} u(\varepsilon_{reprod})\right)^2 + \left(\frac{\partial E}{\partial \varepsilon_{visc}} u(\varepsilon_{visc})\right)^2 + \left(\frac{\partial E}{\partial \rho_{Cert}} u(\rho_{Cert})\right)^2 + \left(\frac{\partial E}{\partial f_t} u(f_t)\right)^2 + \left(\frac{\partial E}{\partial f_p} u(f_p)\right)^2 + \left(\frac{\partial E}{\partial \varepsilon_{est}} u(\varepsilon_{est})\right)^2} \quad (7.10)$$

Donde,

$$\frac{\partial E}{\partial \bar{I}} = 1$$

es el coeficiente de sensibilidad debido al promedio de indicaciones, adimensional

$$\frac{\partial E}{\partial \varepsilon_{res}} = -1$$

es el coeficiente de sensibilidad debido al error de resolución del instrumento, adimensional

$$\frac{\partial E}{\partial \varepsilon_{reprod}} = -1$$

es el coeficiente de sensibilidad debido al error de reproducibilidad del instrumento, adimensional

$$\frac{\partial E}{\partial \varepsilon_{visc}} = -1$$

es el coeficiente de sensibilidad debido al error de viscosidad del fluido, adimensional

$$\frac{\partial E}{\partial \rho_{Cert}} = f_t^{-1} f_p^{-1}$$

es el coeficiente de sensibilidad debido al valor de densidad certificado, adimensional

$$\frac{\partial E}{\partial f_t} = \rho_{Cert} f_t^{-2} f_p^{-1}$$

es el coeficiente de sensibilidad debido al factor de corrección debido a la temperatura, kg m^{-3}

$$\frac{\partial E}{\partial f_p} = \rho_{Cert} f_t^{-1} f_p^{-2}$$

es el coeficiente de sensibilidad debido al factor de corrección debido a la presión, kg m^{-3}

$$\frac{\partial E}{\partial \varepsilon_{est}} = -1$$

es el coeficiente de sensibilidad debido al error de estabilidad del valor de referencia en densidad, adimensional

La incertidumbre expandida asociada al error de indicación se calcula con (7.11), en donde el valor de k, usualmente es tomado como igual a 2, para obtener un nivel de confianza de aproximadamente igual al 95 % (con base en el teorema del límite central).

$$U(E) = k \cdot u(E) \quad (7.11)$$

Nota: Para mayor información sobre el factor de cobertura k, refiérase al anexo C.

7.10 Tabla del presupuesto de incertidumbres

Con la intención de mantener organizada la información, es conveniente llenar la tabla de presupuesto de incertidumbre para cada valor nominal de densidad bajo calibración, como la que se presenta a continuación,

Tabla 7-1 Tabla de presupuesto de incertidumbre

	Fuente	Valor ⁴	Variabilidad ⁵	Distribución ⁶	Incertidumbre estándar	Grados de Libertad	Coefficiente de sensibilidad	Contribución
1	Indicación				$u(I)$		$\frac{\partial E}{\partial I}$	$\frac{\partial E}{\partial I} u(I)$
2	Resolución				$u(\varepsilon_{res})$		$\frac{\partial E}{\partial \varepsilon_{res}}$	$\frac{\partial E}{\partial \varepsilon_{res}} u(\varepsilon_{res})$
3	Reproducibilidad				$u(\varepsilon_{reprod})$		$\frac{\partial E}{\partial \varepsilon_{reprod}}$	$\frac{\partial E}{\partial \varepsilon_{reprod}} u(\varepsilon_{reprod})$
4	viscosidad				$u(\varepsilon_{visc})$		$\frac{\partial E}{\partial \varepsilon_{visc}}$	$\frac{\partial E}{\partial \varepsilon_{visc}} u(\varepsilon_{visc})$
5	Densidad certificada				$u(\rho_{cert})$		$\frac{\partial E}{\partial \rho_{cert}}$	$\frac{\partial E}{\partial \rho_{cert}} u(\rho_{cert})$
6	Factor de corrección por temperatura				$u(f_t)$		$\frac{\partial E}{\partial f_t}$	$\frac{\partial E}{\partial f_t} u(f_t)$
7	Factor de corrección por presión				$u(f_p)$		$\frac{\partial E}{\partial f_p}$	$\frac{\partial E}{\partial f_p} u(f_p)$
8	Error de estabilidad del valor de densidad				$u(\varepsilon_{est})$		$\frac{\partial E}{\partial \varepsilon_{est}}$	$\frac{\partial E}{\partial \varepsilon_{est}} u(\varepsilon_{est})$
							Incertidumbre estándar combinada	$u(E)$
							Grados efectivos de libertad	
							Factor de cobertura	
	Error de indicación⁷						Incertidumbre expandida, $U = k \times u(E)$	$U(E)$

⁴ Se debe registrar el mejor estimado de la magnitud de entrada

⁵ Se debe registrar el valor de la variabilidad de donde el metrólogo puede obtener el valor de la incertidumbre estándar asociada a la magnitud de entrada.

⁶ Se debe registrar el tipo de distribución asociado a la fuente de incertidumbre original.

⁷ Se debe registrar el mejor estimado del error de indicación encontrado durante la calibración.

8 VALORES DE DENSIDAD OBTENIDOS EN EL USO DEL INSTRUMENTO

El usuario de un instrumento debería estar consciente del hecho de que en el uso normal de un instrumento que ha sido calibrado, en algunos casos, si no en todos, las condiciones son diferentes de aquellas que se presentaron durante la calibración, en los siguientes aspectos:

- Las indicaciones obtenidas en el uso normal del instrumento para la medición de líquidos no son las mismas que las que se obtuvieron durante la calibración,
- El proceso de medición puede ser diferente del procedimiento de calibración, p.ej. seguramente sólo una indicación, no existen varias indicaciones para obtener el valor promedio,
- Las condiciones de medición/operación pueden ser diferentes (temperatura, presión barométrica, etc.) a las de calibración,
- Con instrumentos que no se ajustan regularmente, el ajuste puede cambiar por envejecimiento o por desgaste. Este efecto depende normalmente del tiempo que haya transcurrido desde la última calibración, y debería ser considerado en relación a un cierto período de tiempo, p.ej. un año o el intervalo normal entre calibraciones.

Nota: Con la intención de diferenciar claramente las indicaciones del instrumento obtenidas en uso del instrumento (posterior a su calibración) se utilizará como símbolo R , en lugar del símbolo I que se utilizó para aquellas indicaciones obtenidas durante la calibración del mismo.

8.1 Manejo del densímetro de tipo oscilatorio, y la incertidumbre asociada al mismo

Usualmente la calibración de un densímetro de tipo oscilatorio incluye la determinación del error e incertidumbre en valores de densidad discretos, para determinar el error de indicación (a corregir) es necesario encontrar el error de indicación apropiado para la muestra en medición.

8.1.1 Interpolación

Es importante notar que debido a que la densidad no es directamente proporcional a la frecuencia (o al periodo de oscilación), la interpolación sólo puede utilizarse cuando el intervalo limitado por dos errores de indicación (encontrados en calibración) incluyen la indicación del producto x (líquido de prueba), y los dos valores nominales son los suficientemente cercanos a la indicación del producto x , entonces se puede asumir linealidad para ese pequeño intervalo de la escala.

La determinación del error de indicación del instrumento para el valor de densidad de un producto x , se calcula interpolando de los errores de indicación encontrados en calibración, utilizando el próximo inferior y el próximo superior (indicaciones de densidad por abajo y por arriba del valor de la indicación de densidad que se desea corregir). La fórmula de la interpolación es la siguiente,

$$E_x = E_{Ref2} + (R_x - I_{Ref2}) \cdot \left[\frac{E_{Ref2} - E_{Ref1}}{I_{Ref2} - I_{Ref1}} \right] \quad (8.1)$$

en donde:

E_x	es el error de indicación para la densidad del material x
E_{Ref1}	es el error de indicación para la densidad de referencia 1
E_{Ref2}	es el error de indicación para la densidad de referencia 2
R_x	es la indicación del instrumento en uso para el líquido x
I_{Ref1}	es la indicación del instrumento para el material de referencia 1
I_{Ref2}	es la indicación del instrumento para el material de referencia 2

Nota: Es posible que las indicaciones del instrumento (en uso y/o calibración) estén en unidades de densidad o en frecuencia, con resultados idénticos.

La incertidumbre de la relación funcional anterior se puede estimar asumiendo también una relación funcional entre las incertidumbres asociadas a los errores:

$$u(E_x) = u(E_{Ref2}) + (R_x - I_{Ref2}) \cdot \left[\frac{u(E_{Ref2}) - u(E_{Ref1})}{I_{Ref2} - I_{Ref1}} \right] \quad (8.2)$$

en donde,

$u(E_x)$	es la incertidumbre estándar asociada al error para la indicación en uso del líquido x
$u(E_{Ref1})$	es la incertidumbre estándar obtenido por calibración para la densidad de referencia 1
$u(E_{Ref2})$	es la incertidumbre estándar obtenido por calibración para la densidad de referencia 2

Nota: La ecuación (9.2) es una estimación aproximada al cálculo de incertidumbre que considera a los dos valores de referencia (densidad) completamente correlacionados.

8.1.2 Aproximación

La aproximación se debería realizar por cálculos o algoritmos basados en el método de “minimizar χ^2 ”:

$$\chi^2 = \sum p_j v_j^2 = \sum p_j (f(I_j) - E_j)^2 = \text{minimum} \quad (8.3)$$

Con:

p_j = factor de ponderación (básicamente proporcional a $1/u_j^2$)

v_j = residual

f = función de aproximación conteniendo n_{par} parámetros

En conjunto con los coeficientes de la función de aproximación, la suma de los cuadrados de las desviaciones debería determinarse según (8.3), el cual es denominado por el término $\min\chi^2$. Eso sirve para verificar la validez de la aproximación.

Si se cumple la siguiente condición:

$$|\min\chi^2 - v| \leq \beta\sqrt{(2v)} \quad (8.4)$$

con

$v = n - n_{par} =$ grados de libertad, y

β =factor elegido entre 1, 2 (valor que más aplicado), ó 3,

se justifica asumir que la forma de la función modelo E es matemáticamente consistente con las datos en cuáles está basada la aproximación.

8.1.2.1 Aproximación por polinomios

Aproximación por polinomios da la función general

$$E(R) = f(R) = a_0 + a_1 R + a_2 R^2 + \dots + a_{na} R^{na} \quad (8.5)$$

El sufijo/exponente n_a del coeficiente se debería elegir tal que

$$n_{par} = n_a + 1 \leq n/2.$$

El cálculo se realiza de mejor manera mediante cálculo matricial.

Sea

X	una matriz cuyos n renglones son $(1, I_j, I_j^2, \dots, I_j^{na})$
a	un vector columna cuyos componentes son los coeficientes $a_0, a_1, \dots, a_{na}$ del polinomio de aproximación
e	sea un vector columna cuyos n componentes son E_j
U(e)	es la matriz de incertidumbres de E_j .

$\mathbf{U}(\mathbf{e})$ es o una matriz diagonal cuyos elementos son $u_{jj} = u^2(E_j)$, o ha sido derivado como una matriz completa de varianza/covarianza.

La matriz de ponderación $\mathbf{P}$ es

$$\mathbf{P} = \mathbf{U}(\mathbf{e})^{-1} \quad (8.6)$$

y los coeficientes $a_0, a_1, \dots, a_{na}$ se encuentran al resolver la ecuación normal

$$\mathbf{X}^T \mathbf{P} \mathbf{X} \mathbf{a} - \mathbf{X}^T \mathbf{P} \mathbf{e} = 0 \quad (8.7)$$

con la solución

$$\mathbf{a} = (\mathbf{X}^T \mathbf{P} \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}^T \mathbf{P} \mathbf{e} \quad (8.8)$$

Las n desviaciones $v_j = f(I_j) - E_j$ están incluidas en el vector

$$\mathbf{v} = \mathbf{X} \mathbf{a} - \mathbf{e} \quad (8.9)$$

y el $\min \chi^2$ se obtiene por

$$\min \chi^2 = \mathbf{v}^T \mathbf{P} \mathbf{v} \quad (8.10)$$

Si se cumple la condición de la ecuación (8.4), las variancias y covarianzas para los coeficientes a_i se obtienen de la matriz

$$\mathbf{U}(\mathbf{a}) = (\mathbf{X}^T \mathbf{P} \mathbf{X})^{-1} \quad (8.11)$$

Si la condición de (8.4) no se cumple, se puede aplicar uno de los siguientes procedimientos:

- a: repetir la aproximación con un número mayor de coeficientes n_a mientras $n_a + 1 \leq n/2$;
- b: repetir la aproximación después de incrementar todos los valores u_j p. ej. por multiplicación con un factor apropiado $c > 1$.
($\min \chi^2$ es proporcional a $1/c^2$)

Los resultados de la aproximación $\mathbf{a}$ y $\mathbf{U}(\mathbf{a})$ pueden ser utilizados para determinar los errores aproximados y las incertidumbres asignadas para los n puntos de calibración I_j .

Los errores E_{apprj} están incluidos en el vector

$$\mathbf{e}_{apprj} = \mathbf{X} \mathbf{a} \quad (8.12)$$

con las incertidumbres calculadas por

$$u^2(E_{apprj}) = \text{diag}(\mathbf{XU}(\mathbf{a})\mathbf{X}^T) \quad (8.13)$$

Estas incertidumbres también sirven para determinar el error, y la incertidumbre asignada para cualquiera otra indicación – llamada una lectura R para poder diferenciar de las indicaciones I_j – dentro del alcance de pesada calibrado.

Sea

$\mathbf{r}$ sea un vector columna cuyos elementos son $(1, R, R^2, R^3, \dots, R^{na})^T$,

$\mathbf{r}'$ sea un vector columna cuyos elementos son las derivadas $(1, 2R, 3R^2, \dots, n_a R^{na-1})^T$

El error es

$$E_{appr}(R) = \mathbf{r}^T \mathbf{a} \quad (8.14)$$

y la incertidumbre se obtiene mediante

$$(E_{appr}) = (\mathbf{r}'^T \mathbf{a})^T \mathbf{U}(\mathbf{R}) (\mathbf{r}'^T \mathbf{a}) + \mathbf{r}^T \mathbf{U}(\mathbf{a}) \mathbf{r} \quad (8.15)$$

Como las tres matrices del primer término del lado derecho son unidimensionales, se simplifica de la siguiente manera

$$(\mathbf{r}'^T \mathbf{a})^T \mathbf{U}(\mathbf{R}) (\mathbf{r}'^T \mathbf{a}) = (a_1 + 2a_2 R + 3a_3 R^2 + \dots + n_a a_{na} R^{na-1})^2 u^2(R) \quad (8.16)$$

$$\text{con } u^2(R) = u^2(\varepsilon_{res(R)}) + u^2(\varepsilon_{rep(R)}).$$

8.2 Cálculo del valor de densidad con el densímetro calibrado

El valor de densidad de un líquido medido con un densímetro calibrado se obtendría mediante la siguiente expresión,

$$\rho_{x(t,p)} = R_x - E_x - \varepsilon_{res(R)} - \varepsilon_{rep(R)} \quad (8.17)$$

$\rho_{x(t,p)}$ es el valor de densidad del líquido x medido a la temperatura y presión de medición.

$\varepsilon_{res(R)}$ es el error debido a la resolución finita del instrumento, asociado a la lectura en uso del instrumento

$\varepsilon_{rep(R)}$ es el error debido a la repetibilidad del instrumento, asociado a la lectura en uso del instrumento

La incertidumbre asociada a este valor de densidad obtenido con el densímetro calibrado se obtiene de la siguiente expresión,

$$u(\rho_{x(t,p)}) = \sqrt{u^2(E_x) + u^2(\varepsilon_{res(R)}) + u^2(\varepsilon_{rep(R)}) + u^2(\varepsilon_{est(Cal)})} \quad (8.18)$$

donde

- $u(\rho_{x(t,p)})$ es la incertidumbre estándar asociada al valor de densidad para la temperatura y presión de medición, kg m^{-3}
- $u^2(E_x)$ es la incertidumbre estándar del error de indicación encontrada en la calibración del instrumento, kg m^{-3}
- $u^2(\varepsilon_{res(R)})$ es la incertidumbre estándar asociada al error de resolución del instrumento, kg m^{-3}
- $u^2(\varepsilon_{rep(R)})$ es la incertidumbre estándar asociada al error de repetibilidad del instrumento, kg m^{-3}
- $u^2(\varepsilon_{est(Cal)})$ es la incertidumbre estándar asociada al error de estabilidad del instrumento posterior a su calibración, kg m^{-3}

La incertidumbre expandida del valor de densidad a la temperatura y presión de medición se obtiene al multiplicar la incertidumbre estándar por el factor de cobertura, usualmente $k=2$

$$U(\rho_{x(t,p)}) = k \cdot u(\rho_{x(t,p)}) \quad (8.19)$$

Si se desea conocer el valor de la densidad del fluido a condiciones de referencia específicas p.ej. $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ y $P = 101\,325 \text{ Pa}$, se deben aplicar los factores de corrección apropiados,

$$\rho_{x(T,P)} = \rho_{x(t,p)} f_t f_p \quad (8.20)$$

Con la siguientes incertidumbres asociadas,

$$u(\rho_{x(T,P)}) = \sqrt{[f_t f_p u(\rho_{x(t,p)})]^2 + [\rho_{x(t,p)} f_p u(f_t)]^2 + [\rho_{x(t,p)} f_t u(f_p)]^2} \quad (8.21)$$

$$U(\rho_{x(T,P)}) = k \cdot u(\rho_{x(T,P)}) \quad (8.22)$$

En ocasiones, cuando la incertidumbre requerida en la medición se lo permite, el usuario del instrumento de medición puede utilizar un valor de incertidumbre global que incluya todas las fuentes de incertidumbre de la medición, incluso aquella debida a la contribución debida a no aplicar la corrección al error de indicación

(utilizar al instrumento por su clase de exactitud, tomando directamente la indicación sin corregir, la incertidumbre será mayor que aplicando las correcciones correspondientes),

$$\rho_{x(t,p)} = R_x \pm U_{global}(\rho_{x(t,p)}) \quad (8.23)$$

Con incertidumbre expandida asociada al valor de densidad,

$$U_{global}(\rho_{x(t,p)}) = 2 \cdot \sqrt{(E_{x,Max})^2 + u^2(E_x) + u^2(\varepsilon_{res(R)}) + u^2(\varepsilon_{rep(R)}) + u^2(\varepsilon_{est(Cal)})} \quad (8.24)$$

donde,

$U_{global}(\rho_{x(t,p)})$ es la incertidumbre expandida global de la medición de densidad asociada a la indicación directa del instrumento (aplica si no se corrige la indicación del instrumento), kg m^{-3}

$E_{x,Max}$ es un error de indicación estimado como máximo en el intervalo de trabajo para el instrumento, kg m^{-3}

9 CONTENIDO DEL CERTIFICADO DE CALIBRACIÓN

Esta sección contiene consejos sobre la información que puede ser útil ofrecer en un certificado de calibración. Se pretende ser consistente con los requerimientos de la ISO/IEC 17025, los cuales tienen prioridad.

9.1 Información general

- Identificación del Laboratorio de Calibración,
- Identificación del certificado (número de calibración, fecha de expedición, número de páginas),
- Firma(s) de persona(s) autorizada(s).
- Identificación del cliente.
- Identificación del instrumento calibrado,
- información del instrumento (fabricante, modelo, resolución, lugar de instalación).

9.2 Información acerca del procedimiento de calibración

- Fecha de calibración.
- Fecha de emisión.
- Lugar de calibración y lugar de instalación del instrumento, en caso de que estos sean diferentes,

- Condiciones ambientales y/o de uso que pueda afectar a los resultados de la calibración.
- Información acerca del instrumento: las constantes de funcionamiento del instrumento, si éstas están disponibles para el metrólogo, el ajuste realizado, cualquier anomalía del funcionamiento, los ajustes del software, la instalación si esto es relevante para la calibración, modo de operación, etc.).
- Cuando aplique, una descripción de las condiciones de medición, en caso de que éstas no sean obvias en el certificado, p.ej. tiempo de estabilización observado en las indicaciones.
- Referencia al método de calibración empleado, p.ej. Método de comparación contra MRCs.
- Acuerdos con el cliente p.ej. sobre el alcance de calibración acordado, especificaciones metroológicas para las cuales se ha declarado conformidad.
- Información acerca de la trazabilidad de los resultados de la medición.

9.3 Resultados de medición

- Las indicaciones y/o los errores para los valores de densidad de prueba aplicados o los errores relacionados a las indicaciones – como valores discretos y/o por una ecuación resultado de una aproximación, la temperatura y presión a la que los resultados son declarados,
- la(s) desviación(es) estándar(es) determinada(s), identificada(s) como relacionada(s) a una sola indicación o al promedio de varias indicaciones,
- la incertidumbre expandida de medición para los resultados declarados.
- Indicación del factor de cobertura k , con el comentario acerca de la probabilidad de cobertura.
- Para clientes con menor conocimiento (del tema), tanto como aplique, podrían ser útiles consejos acerca de:
 - la definición del error de indicación,
 - como corregir las lecturas en uso al restar los errores correspondientes,

Nota: Los resultados de la calibración se informan en unidades del SI [18]; de común acuerdo y a solicitud del cliente, podrían presentarse de manera adicional los resultados en unidades diferentes al SI, aplicando la conversión de los resultados a las unidades de interés.

9.4 Información adicional

Se puede añadir al certificado sin ser parte del mismo, información adicional sobre la incertidumbre de medición esperada en uso, incluyendo las condiciones bajo las cuales es aplicable.

Donde los errores sean considerados para la obtener el valor de densidad corregida, se puede utilizar la siguiente ecuación:

$$\rho_{(t,p)} = R - E \pm U(\rho) \quad (9.1)$$

acompañada por la ecuación para calcular el valor de E para el valor de la indicación R .

Donde los errores están incluidos en la “incertidumbre global”, se puede utilizar la siguiente expresión:

$$\rho_{(t,p)} = R \pm U_{global}(\rho) \quad (9.2)$$

Se debería añadir la declaración de que la incertidumbre expandida asociada a los valores resultantes de la fórmula les corresponde un nivel de confianza de al menos el 95 %.

Opcional:

Donde aplique se puede hacer una declaración de conformidad con alguna especificación existente (ver sección 5.1), p.ej. tolerancia de proceso, Tol , o un error máximo permisible, emp , expresado como un intervalo de validez.

Esta declaración podría ser de la forma

$$\rho_{(t,p)} = R \pm Tol \quad (9.3)$$

ó bien

$$\rho_{(t,p)} = R \pm emp \quad (9.4)$$

y ésta podría ser dada adicionalmente a los resultados de medición, o como declaración independiente, con referencia a los resultados de medición declarados a ser retenidos en el laboratorio de calibración.

La declaración puede ser acompañada por un comentario que indique que todos los resultados de medición más las incertidumbres expandidas correspondientes se encuentran dentro de los límites de especificación.

10 RECOMENDACIONES GENERALES PARA LA CALIBRACIÓN DE DENSÍMETROS DE TIPO OSCILATORIO

La calibración exitosa de los densímetros de tipo oscilatorio depende en gran medida de que se sigan unas buenas prácticas de manejo y uso tanto del instrumento bajo prueba como de los patrones o materiales de referencia, debido a ello es muy importante considerar las siguientes recomendaciones.

10.1 Sobre los materiales de referencia

Para la calibración de los densímetros de tipo oscilatorio de laboratorio, descritos en el capítulo 5, se deben emplear materiales de referencia certificados en densidad.

De acuerdo con la ISO Guide 31 [8] se deben cumplir con los siguientes requisitos:

1. Los valores de densidad de los MRCs declarados en los certificados correspondientes deben acompañarse por una incertidumbre a un nivel de confianza y con trazabilidad documentada
2. Incluir la descripción del material
3. Indicar su propósito de uso [9]
4. Señalar las instrucciones de su uso correcto
5. La fecha de calibración
6. El periodo de validez y,
7. Alguna otra información relevante (p.ej. el coeficiente de expansión térmica y de compresibilidad isotérmica del material).

Por su parte, los productores de los MRCs en densidad deben cumplir con los requisitos generales establecidos en la ISO Guide 34 [10] para demostrar su competencia, habiendo sometido los MRCs a las pruebas de homogeneidad, estabilidad y caracterización conforme a lo establecido en la ISO Guide 35 [11].

El laboratorio de calibración debe tener especial cuidado para proteger el MRC contra cualquier tipo de contaminación, almacenándolo en lugares secos y manteniendo la temperatura dentro de los límites sugeridos por el fabricante para no cambiar sus propiedades, en los cuidados para los MRCs se debe tomar en cuenta que una vez utilizado el producto para una calibración éste no puede ser reutilizado, por lo tanto el MRC que se obtenga de la salida del densímetro será almacenado como desecho del proceso.

La etiqueta que contenga el recipiente con el MRC deberá contar con los datos mínimos que hagan referencia a la vigencia, uso y propiedades de dicho material [7].

En caso de utilizar más de un MRC en los servicios de calibración es necesario contar con un proceso de limpieza que permita mantener limpia la celda del densímetro entre muestra y muestra, de esta forma se evita la contaminación del líquido muestra o MRC y se garantiza una buena medición.

10.2 Densímetros de tipo oscilatorio bajo prueba

Es muy importante que tanto el instrumento como todas sus partes se encuentren correctamente instaladas y, que este instrumento no presente ningún problema de funcionamiento.

Debido a que es muy difícil que las indicaciones del instrumento que obtenga el usuario, sean las mismas que aquella que se obtuvieron durante la calibración, es importante que la calibración del instrumento incluya valores de densidad por arriba y por debajo del intervalo de interés del usuario, así como lo más próximos posibles a dicho intervalo, reduciendo con ello la incertidumbre del estimado del error de indicación a aplicar en el uso normal del instrumento.

10.3 Equipos

Los laboratorios que ofrezcan servicios de calibración de densímetros de tipo oscilatorio y manejen MRCs deben contar con equipos para medir las condiciones ambientales registrando la temperatura del aire, la presión atmosférica y la humedad relativa. Los equipos deben tener certificados o informes de calibración válidos.

Los equipos deben tener certificados o informes de calibración válidos, emitidos por un INM o por laboratorios acreditados.

Los equipos para determinar la presión y temperatura del aire ambiente (barómetro, higrómetro, Y termómetro) deben tener una división de escala y capacidad de medición adecuada para medir la variación de cada magnitud de influencia.

Cuando el densímetro de tipo oscilatorio cuente con sensores de temperatura y/o presión, el laboratorio de calibración debe contar con los instrumentos de presión y temperatura cuya fabricación permita realizar la medición correspondiente, p.ej. sensor de sonda para los densímetros de tubo vibrante tipo “U”.

Los laboratorios que ofrecen los servicios de calibración de densímetros y que están ubicados a nivel del mar tienen como alternativa omitir la corrección por

presión al determinar el valor en densidad, siempre y cuando lo demuestren mediante la evaluación numérica en su procedimiento de medición.

Para la calibración de densímetros de tipo oscilatorio de proceso, es posible que la densidad de referencia se determine con un densímetro de tipo oscilatorio de laboratorio de mayor exactitud este instrumento debe estar calibrado y bajo estricto control metrológico

10.4 Accesorios

El laboratorio debe contar con todos los accesorios necesarios para la manipulación, transporte, y conservación de los MRCs en densidad. Para los servicios de calibración de densímetros de tipo oscilatorio el laboratorio deberá contar como mínimo, con los siguientes puntos:

- Equipo de seguridad, indumentaria de laboratorio (p. ej. guantes, lentes, entre otros) y lo requerido en las instalaciones donde se realice la calibración.
- Material o materiales de referencia certificados.
- Jeringas y accesorios necesarios para la conexión con el equipo (tener cuidado del tipo de material en las jeringas y accesorios para que no reaccionen con el MRC).
- Solvente para la limpieza de la celda de medición como acetona, alcohol, agua pura, etc.
- Material de limpieza, p.ej. papel, solventes, entre otros.
- Recipientes con tapa apropiados para el muestreo de los líquidos, en las calibraciones en las que es necesario realizar la medición del líquido con otro densímetro de tipo oscilatorio de mayor exactitud.

Nota: Es importante verificar la compatibilidad entre los solventes a utilizar y los materiales del densímetro.

11 CONFIRMACIÓN METROLÓGICA DE LOS DENSÍMETROS DE TIPO OSCILATORIO

El usuario debería tener un procedimiento documentado para realizar la confirmación metrológica de los densímetros de tipo oscilatorio.

La confirmación metrológica debe ser diseñada e implantada para asegurar que las características metrológicas del equipo de medición satisfagan los requisitos metrológicos del proceso de medición. La confirmación metrológica está compuesta de la calibración del equipo de medición y la verificación del equipo de medición [18].

La re-calibración del equipo de medición no es necesaria si el equipo ya se encuentra en estado de calibración válido. Los procesos de confirmación metrológica deberían incluir métodos para verificar que las incertidumbres de medición y los errores del equipo de medición están dentro de los límites especificados en los requisitos metrológicos, ver Cap. 5.

La evaluación de los requisitos metrológicos del densímetro de tipo oscilatorio incluyen la comparación de las características metrológicas propias del diseño de construcción del instrumento, tales como: el alcance de medición, la resolución, la temperatura y presión de diseño del instrumento, la instalación recomendada del instrumento (si es relevante) y, los resultados de la calibración tales como: los errores de indicación e incertidumbres asociadas, la repetibilidad y/o reproducibilidad de las indicaciones entre otras; contra las características requeridas de la instalación, las condiciones de trabajo del densímetro, la incertidumbre requerida por el usuario, y/o las tolerancias o errores máximos tolerados que debe cumplir el instrumento.

La confirmación metrológica por instrumento debe ser documentada.

11.1 Intervalos de confirmación metrológica

Los intervalos de confirmación metrológica deben revisarse y ajustarse cuando sea necesario para asegurar la conformidad continua con los requisitos metrológicos del densímetro de tipo oscilatorio.

12 TRAZABILIDAD DE LAS MEDICIONES

La trazabilidad es la propiedad de las mediciones que permite relacionar el resultado de medida con un valor de referencia, por lo que es indispensable para construir la confianza en las mediciones.

La trazabilidad de una medición está relacionada con la disseminación de la unidad correspondiente a esa medición. La expresión del valor de una magnitud incluye la referencia a una unidad de medida, la cual ha sido elegida por acuerdo, y por tanto, las medidas de la misma magnitud deben estar referidas a la misma unidad. Aun cuando la definición de trazabilidad no impone limitaciones sobre la naturaleza de las referencias determinadas, es conveniente lograr la uniformidad universal de las mismas mediante el uso de las unidades del Sistema Internacional de Unidades, SI, las cuales ya han sido convenidas en el marco de la Convención del Metro

12.1 Elementos de trazabilidad en la calibración

Un ejemplo para elaborar el esquema de trazabilidad en calibración de densímetros de tipo oscilatorio del tipo oscilatorio se encuentra en el Anexo A.

Es importante señalar que para que los resultados tengan trazabilidad hacia las unidades de base del SI, se debe cumplir con los requisitos de la ISO-17025 vigente.

Para el caso específico de la de la densidad del agua, es posible obtener trazabilidad mediante un certificado, para el caso de que esta sea un Material de Referencia Certificado, el cual el proveedor cumple con todos los requisitos de la Guía ISO 30 y Guía ISO 31 [5, 7], o demostrando la condiciones de pureza, manejo y almacenaje correspondientes para mantener la condición de agua pura para utilizar la fórmula de Tanaka [16], p.ej. midiendo la resistividad de la misma, de acuerdo a un sistema de calidad que cumpla los requisitos de la ISO-17025.

Para el caso en el cual se utilice un densímetro de tipo oscilatorio como patrón para la calibración de otro instrumento de menor exactitud, el instrumento patrón, debe estar bajo calibración (y certificación) vigente. El método de medición con el instrumento patrón que se utilice (medición directa o por comparación), debe estar documentado en el sistema de calidad del laboratorio de calibración, y ser capaz de obtener valores de incertidumbres acordes a la incertidumbre requerida para la calibración del instrumento bajo calibración.

13 BUENAS PRACTICAS DE MEDICIÓN

Con la intención de realizar mediciones de densidad de manera confiable, se presentan a continuación algunas recomendaciones,

- Mantener las condiciones ambientales dentro de los valores adecuados de trabajo.
- Establecer medidas para controlar la entrada de polvo al área destinada para la calibración.
- Siempre que se realice algún tipo de mantenimiento al densímetro y que afecte de manera significativa su valor en densidad, debe ajustarse y calibrarse posteriormente.
- El personal del laboratorio y/o el usuario deben asegurarse que todas las partes del instrumento estén correctamente instaladas previo a su uso.
- Durante la limpieza de la celda de medición del densímetro se deben eliminar los residuos del MRC (o de cualquier otra sustancia) para no contaminar los líquidos, afectando con esto el valor de densidad de las muestras.
- Todas las indicaciones del instrumento deben tomarse solo cuando el instrumento ha alcanzado la estabilidad. El laboratorio debe tener un criterio para determinar el tiempo de estabilización de las indicaciones y, cuando estas estén estables tomar las indicaciones correspondientes.
- El laboratorio debe incluir en sus procedimientos las actividades relevantes a realizar durante la calibración *in situ*.
- Asegurar la limpieza de los materiales; jeringas y mangueras, con el uso adecuado de los solventes recomendados por el fabricante.
- Mantenimiento y almacenamiento adecuado de los MRCs en densidad para que no se contaminen o se degraden. (Consultar las recomendaciones de manejo y uso en su certificado)

Nota: Por ningún motivo se desconectará la jeringa de la boquilla de la celda de medición después de la inyección del MRC y durante la toma de la lectura del densímetro. Se debe evitar que la manguera de salida del líquido del densímetro se encuentre sumergida en los residuos del líquido, lo anterior debido a que la calibración se realiza en condiciones de presión atmosférica.

14 REFERENCIAS

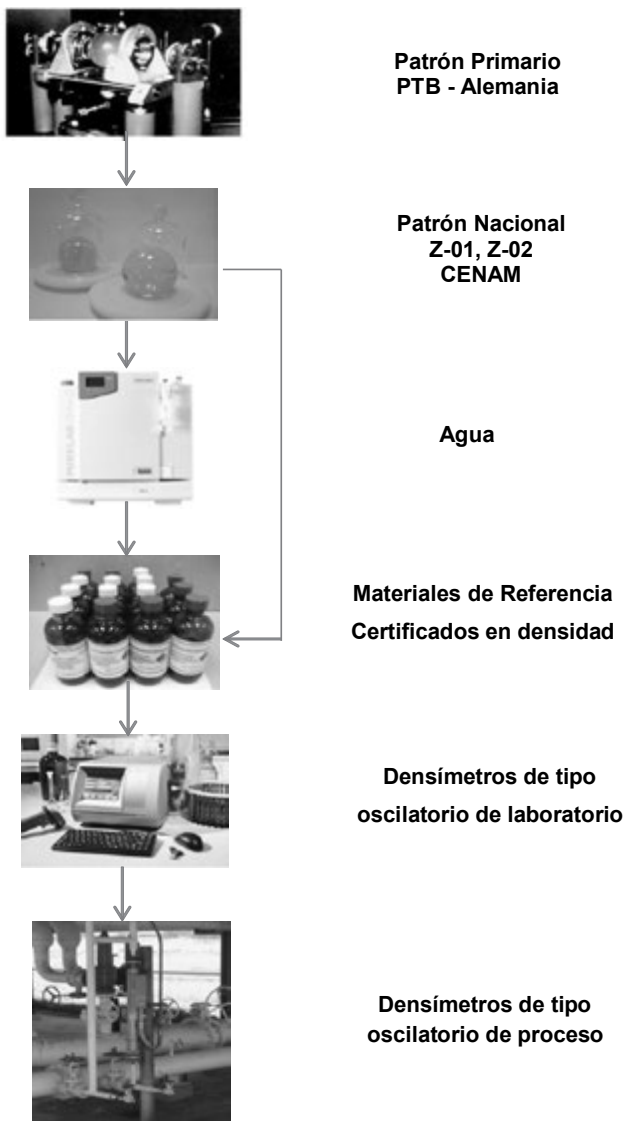
- [1] ISO/IEC – Guide to the expression of Uncertainty in Measurements, second edition 1995.
- [2] ISO 15212-1:1998 (E), Oscillation-type density meters. Part 1: Laboratory instruments.
- [3] ISO 15212-2:2002 (E), Oscillation-type density meters. Part 2: Process instruments for homogeneous liquids.
- [4] ISO/IEC 17025 2005, General requirements for the competence of testing and calibration laboratories
- [5] ISO Guide 30:2015, Reference materials -- Selected terms and definitions
- [6] JCGM 200:2008, International vocabulary of metrology — Basic and general concepts and associated terms (VIM)
- [7] ISO/D Guide 31, Reference materials -- Contents of certificates, labels and accompanying documentation
- [8] Le Système international d'unités, SI, 8e édition 2006. Bureau international des poids et mesures, Organisation intergouvernementale de la Convention du Mètre
- [9] Instruction Manual DMA 58, Anton Paar GmbH, Graz, Austria.
- [10] JCGM 100:2008, GUM 1995 with minor corrections, Evaluation of measurement data – Guide to the expression of uncertainty in measurement
- [11] Luis O Becerra, Luis M Peña, Arturo A Daued – Incertidumbre requerida en la evaluación de la conformidad de instrumentos para la medición de densidad, Octubre 2012, Simposio de Metrología 2012.
- [12] OIML R111-1:2004 Weights of classes E₁, E₂, F₁, F₂, M₁, M₁₋₂, M₂, M₂₋₃, and M₃, Part 1: Metrological and technical requirements.
- [13] ISO/IEC Guide 99:2007, International vocabulary of metrology – Basic and general concepts and associated terms (14).
- [14] ISO IEC GUIA 99, Traducción del VIM 3a Ed. Vocabulario Internacional de Metrología – Conceptos fundamentales y generales, y términos asociados (VIM).
- [15] Picard A, Davis R S, Gläser M and Fujii K, "Revised formula for density of moist air", Metrologia, 2008, 45, 149–155.
- [16] M. Tanaka, G. Girard, R. Davis, A. Peuto and N. Bignell, Recommended table for the density of water between 0 °C and 40 °C based on recent experimental reports, Metrología, Vol. 38, 2001, 301-309.
- [17] Ricardo Medina, Comportamiento y caracterización de densímetros digitales de tipo oscilatorio, en proceso.
- [18] ISO 10012:2003 Measurement management systems -- Requirements for measurement processes and measuring equipment
- [19] The International Association for the Properties of Water and Steam – Release on the IAPWS Formulation 1995 for the Thermodynamic

- Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific Use - Fredericia, Denmark, September 1996.
- [20] ISO 3696:1987 Water for analytical use – Specification and test methods.
- [21] SIM Guidelines on the calibration of non-automatic weighing instruments, SIM MWG7/cg/-01/v.00
- [22] A. Furtado, E. Batista, I. Spohr, E. Filipe, “Measurement of density using oscillation-type density meters. Calibration, traceability and Uncertainties.”, Actes des Conférences du Congrès International de Métrologie 2009, Paris, France.

ANEXO A. TRAZABILIDAD

A continuación se da un ejemplo generalizado para elaborar el esquema de trazabilidad en calibración de densímetros de tipo oscilatorio:

ESQUEMA DE TRAZABILIDAD PARA DENSÍMETROS DE TIPO OSCILATORIO



ANEXO B. SUGERENCIAS PARA LA ESTIMACIÓN DE LA DENSIDAD DE AIRE Y DE AGUA

El aire y el agua son dos fluidos utilizados normalmente para ajustar los densímetros de tipo oscilatorio. La densidad de aire se puede determinar con la fórmula CIPM-2007 [15], a partir de mediciones de la temperatura, presión y humedad del lugar, la cual ofrece la mejor exactitud. Si se requieren valores menos exactos, esto es, con mayor incertidumbre, se presentan dos aproximaciones a la fórmula CIPM-2007 [15].

Para la densidad del agua, el CIPM recomienda el uso de la fórmula desarrollada por M. Tanaka et al [16]. El valor de la densidad del agua puede emplearse para el aseguramiento de la calidad de las mediciones, y este valor depende de la pureza del agua, la cual está relacionada con su resistividad/conductividad.

Nota: En el Anexo B, el símbolo T es utilizado para indicar la temperatura en kelvins, y el símbolo t , se utiliza para indicar la temperatura en grados Celsius.

B.1 Ecuación para el cálculo de la densidad de aire

La ecuación de mayor exactitud para determinar la densidad del aire con la mejor incertidumbre (en lo que a la aportación de la fórmula se refiere), es la recomendada por el CIPM [15]⁸. La incertidumbre de la densidad del aire, dependerá de las características de los instrumentos para medir las condiciones ambientales, la calibración de éstos, y la estabilidad de las condiciones ambientales.

Sin embargo para algunas calibraciones, en función de la incertidumbre requerida, es posible utilizar alguna versión simplificada, las cuales tienen incertidumbres asociadas (a la fórmulas) mayores a la fórmula del CIPM 2007.

B.1.1 Versión simplificada de la ecuación CIPM-2007, versión exponencial

$$\rho_a = \frac{0.348\ 48p - 0.009\ h_r \exp(0.061\ t)}{273.15 + t} \quad (\text{B.1})$$

con

ρ_a densidad de aire en kg m^{-3}
 p presión barométrica en hPa

⁸ Los intervalos de presión, temperatura y humedad recomendados para la aplicación de la ecuación CIPM-2007 son:

600 hPa $\leq p \leq$ 1100 hPa

15 °C $\leq t \leq$ 27 °C

0 $\leq h_r \leq$ 1

h_r humedad relativa de aire en %
 t temperatura de aire en °C

La ecuación ofrece resultados con $u_{\rho_{a,form}}/\rho_a \leq 2.4 \times 10^{-4}$ bajo las siguientes condiciones ambientales (incertidumbres de medición de p , h_r y t no incluidas):

$$\begin{aligned} 600 \text{ hPa} &\leq p \leq 1100 \text{ hPa} \\ 20 \% &\leq h_r \leq 80 \% \\ 15 \text{ °C} &\leq t \leq 27 \text{ °C} \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

B.1.2 Versión simplificada de la ecuación CIPM-2007, versión normal

$$\rho_a = \frac{0.348\,444p - h_r(0.002\,52t - 0.020\,582)}{273.15 + t} \quad (\text{B.3})$$

con los mismos símbolos para B.1.

La ecuación ofrece resultados con $\Delta\rho_{a,form} \leq 0.001\,41 \text{ kg/m}^3$ bajo las siguientes condiciones ambientales (no están incluidas las incertidumbres de medición de p , h_r y t):

$$\begin{aligned} 600 \text{ hPa} &\leq p \leq 1100 \text{ hPa} \\ 20 \% &\leq h_r \leq 80 \% \\ 15 \text{ °C} &\leq t \leq 27 \text{ °C} \end{aligned}$$

$\Delta\rho_{a,form}$ es la diferencia entre valores obtenidos de esta ecuación y los valores correspondientes de la ecuación CIPM. Por lo tanto, la varianza relativa de la ecuación está dada por:

$$\hat{w}^2(\rho_{a,form}) = (2.2 \times 10^{-5})^2 + \frac{\left(\frac{0.00141 \text{ kg m}^{-3}}{1.2 \text{ kg m}^{-3}}\right)^2}{3} = 4.61 \times 10^{-7} \quad (\text{B.4})$$

y la incertidumbre estándar relativa de la ecuación es,

$$\hat{w}(\rho_{a,form}) = 6.79 \times 10^{-4} \quad (\text{B.5})$$

B.2 Ecuación para la densidad de agua

La ecuación de M. Tanaka et al [16] ofrece valores de la densidad del agua, ρ_w libre de aire disuelto, en función de su temperatura t y válida en el intervalo de 0 °C a 40 °C a una presión de referencia de 101 325 Pa. La incertidumbre de la fórmula de M. Tanaka tiene una incertidumbre relativa de 4.5×10^{-7} , la cual se combina con las demás contribuciones (p.ej. temperatura y la presión, entre otras).

Como no todas las muestras de agua tiene el mismo contenido isotópico, y con la intención de alcanzar la mayor exactitud en el cálculo de la densidad del agua, la ecuación de Tanaka tiene la posibilidad de calcular la densidad del agua para el contenido isotópico específico del agua disponible.

Dado que el agua es ligeramente compresible y puede contener aire disuelto, la ecuación proporciona correcciones debido a estos dos efectos.

Cuando se requiere conocer la densidad del agua pura, fuera de los intervalos de temperatura y presión que cubre la ecuación de M. Tanaka [16], se puede utilizar la fórmula conocida como IAPWS-95 [19].

Para algunas aplicaciones, en función de la incertidumbre requerida, se puede utilizar otra aproximación, cuyo calculo sea más simple pero una incertidumbre mayor.

B.2.1 Ecuación alternativa para la densidad de agua, polinomio de cuarto grado

La siguiente expresión simplificada puede utilizarse en el intervalo de 1 °C a 40 °C, y a la presión atmosférica de 101.325 kPa,

$$\rho_w(\text{kg m}^{-3}) = a_0 + a_1 t + a_2 t^2 + a_3 t^3 + a_4 t^4 \quad (\text{B.6})$$

En donde,

ρ_w es la densidad del agua a la temperatura de trabajo (kg m^{-3})

$$a_0 = 999.84 \text{ kg m}^{-3}$$

$$a_1 = 6.6054 \times 10^{-2} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1} \text{ kg m}^{-3}$$

$$a_2 = -8.7291 \times 10^{-3} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-2} \text{ kg m}^{-3}$$

$$a_3 = 7.5787 \times 10^{-5} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-3} \text{ kg m}^{-3}$$

$$a_4 = -4.5058 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-4} \text{ kg m}^{-3}$$

La fórmula B.6 ofrece resultados con $\Delta\rho_{w,form} \leq 0.005 \text{ kg/m}^3$ en el intervalo de 1 °C a 40 °C. $\Delta\rho_{w,form}$ es la diferencia entre valores obtenidos de esta ecuación y los valores correspondientes de la ecuación de M. Tanaka, por lo tanto, la varianza relativa de la ecuación está dada por:

$$\hat{w}^2(\rho_{w,form}) = (4.51 \times 10^{-7})^2 + \frac{\left(\frac{0.005 \text{ kg m}^{-3}}{998.2 \text{ kg m}^{-3}}\right)^2}{3} = 8.905 \times 10^{-12} \quad (\text{B.7})$$

y la incertidumbre estándar relativa es,

$$\hat{w}(\rho_{w,form}) = 3 \times 10^{-6} \quad (\text{B.8})$$

La incertidumbre de la densidad del agua se obtiene de la combinación de esta contribución (debida a la fórmula utilizada), con las contribuciones debidas a la temperatura y presión del agua y, si es el caso la contribución debida a la corrección por gases disueltos en el agua.

Para el intervalo de temperatura de 15 °C a 25 °C, la diferencias de densidad son $\Delta\rho_{w,form} \leq 0.0005 \text{ kg m}^{-3}$, por tanto la incertidumbre relativa asociada la fórmula en este intervalo de temperatura es,

$$\hat{w}(\rho_{w,form}) = 5.4 \times 10^{-7} \quad (\text{B.9})$$

Las correcciones debidas a la presión y a la temperatura, así como la corrección debida a los gases disueltos en el agua están descritas en el artículo de M. Tanaka [16].

ANEXO C. FACTOR DE COBERTURA k PARA LA INCERTIDUMBRE EXPANDIDA DE LA MEDICIÓN

Nota: en este Apéndice el símbolo general y es utilizado para el resultado de la medición, no como una magnitud particular, como una indicación, un error, un valor de masa de un objeto pesado, etc.

C.1 Objetivo

El factor de cobertura k debe ser elegido para todos los casos tal que la incertidumbre expandida de medición tenga una cobertura de probabilidad de aproximadamente el 95 %.

C.2 Condiciones básicas para la aplicación de $k = 2$

Un factor $k = 2$ se aplica cuando se cumplen las siguientes condiciones:

- A) se puede asignar una distribución normal a la estimación resultante y además $u(y)$ es suficientemente confiable.
- B) Se puede suponer una distribución normal cuando varios componentes de la incertidumbre (p. ej. $N \geq 3$), cada uno derivado de distribuciones de “comportamientos comunes” (normal, rectangular o semejantes), contribuyen a $u(y)$ en cantidades comparables.

Nota: esto implica que ninguna de las contribuciones con distribución diferente a la normal es un valor dominante como está definido en C.3.2.

La **suficiente confiabilidad** depende de los grados efectivos de libertad. Este criterio se cumple si ninguna contribución Tipo A de $u(y)$ está basada en menos de 10 observaciones.

C.3 Determinando k para otros casos

En cualquiera de los siguientes casos la incertidumbre expandida es:

$$U(y) = ku(y) \quad (C.1)$$

C.3.1 Distribución asumida como normal

Donde la distribución del estimado de la variable de salida y se puede suponer como una distribución normal, pero $u(y)$ no es lo suficientemente confiable – ver sección C.2 – entonces los grados efectivos de libertad ν_{eff} se tienen que determinar usando la fórmula de Welch-Satterthwaite, y el valor de $k > 2$ se obtiene de la tabla correspondiente.

$$v_{eff} = \frac{u^4(y)}{\sum_{i=1}^N \frac{u^4(x_i)}{v_i}} \quad (C.2)$$

En donde:

v_{eff}	son los grados efectivos de libertad asociados a $u(y)$
$u(y)$	es la incertidumbre estándar combinada asociada al mensurando Y
$u(x_i)$	es la incertidumbre estándar asociada a la magnitud de entrada i
v_i	son los grados de libertad asociados a la incertidumbre de la magnitud de entrada i

De la tabla correspondiente se toma $k_p = t_p(v_{eff})$ para calcular $U_p(y) = k_p u(y)$, para obtener el nivel de confianza deseado.

Note: La elección de $t_p(v)$ es en base a los grados efectivos de libertad y a la fracción p de la tabla de distribución t .

C.3.2 Distribución no normal

Puede ser obvio en una situación determinada que $u(y)$ contiene un componente de incertidumbre Tipo B de $u_1(y)$ que tiene una contribución con distribución no normal, p. ej. rectangular o triangular, la cual es considerablemente mayor que el resto de los componentes. En tal caso, $u(y)$ se divide en la parte (posiblemente dominante) u_1 y en $u_R = \text{raíz cuadrada de } \sum u_j^2 \text{ con } j \geq 2$, la incertidumbre estándar combinada incluye las contribuciones restantes, vea [1]. Si $u_R \leq 0.3u_1$, entonces u_1 se considera como “dominante” y la distribución de y es considerada básicamente idéntica a la de la contribución dominante.

El factor de cobertura se elige según la forma de la distribución de la componente dominante:

para la distribución trapezoidal con $\beta < 0.95$:

(β = parámetro de lado, razón de lado menor al lado mayor del trapecoide)

$$k = \{1 - \sqrt{[0.05(1 - \beta^2)]}\} / \sqrt{[(1 + \beta^2)/6]} \quad (C.3)$$

- para una distribución rectangular ($\beta = 1$): $k = 1.65$
- para una distribución triangular ($\beta = 0$): $k = 1.90$
- para una distribución tipo U: $k = 1.41$

El componente dominante puede a su vez estar compuesto de dos componentes dominantes $u_1(y)$, $u_2(y)$, p.e. dos rectángulos formando un trapezoide, el cual caso u_R será determinado del restante u_j con $j \geq 3$.

ANEXO D. EJEMPLOS

Los ejemplos presentados en este Anexo muestra algunas de las diferentes maneras de cómo se pueden aplicar correctamente las reglas contenidas en esta guía. No se pretende indicar preferencia de un procedimiento contra otro cuyo ejemplo no es presentado.

D1 Calibración de Densímetro tipo oscilatorio de laboratorio por comparación contra MRCs en densidad

La calibración se realizó en el lugar de uso del densímetro, un laboratorio con condiciones de temperatura y humedad relativa controladas.

D1.1 Características del instrumento bajo prueba

Instrumento	Densímetro de tipo oscilatorio
Resolución	0.000 001 g cm ⁻³
Intervalo de medición de densidad	0 g cm ⁻³ hasta 3 g cm ⁻³
Intervalo de medición de temperatura	0 °C hasta 91 °C
Tipo de sensor	Tipo "U"
Control de temperatura	Termostato de estado sólido integrado (Peltier)
Ajuste de viscosidad	Si, ajuste de viscosidad automático
Ajuste de la escala del equipo	Realizado previo a iniciar calibración, con aire y agua de acuerdo al procedimiento recomendado por el fabricante.
Resolución del termómetro (integrado)	$d_t = 0.001$ °C
Factor (ISO 15212, Tabla 5-1)	1/5
emp (Tabla 5-1)	0.000 05 g cm ⁻³
U_{req} (Tabla 6-1)	0.000 025 g cm ⁻³

D1.2 Patrones de Medición

D1.2.1 Características de los MRCs certificados en densidad, utilizados en la calibración

Para la calibración se utilizaron cuatro materiales de referencia certificados en densidad en el intervalo de 0.768 a 1.113 g cm⁻³.

MRC	Densidad, ρ_{cert} g cm ⁻³	Incertidumbre expandida, $U(\rho)$, $k=2$ g cm ⁻³	Temperatura de ref. t_{ref} , °C	Presión de ref. p_{ref} , Pa	Coef. de expansión volumétrico, α °C ⁻¹	Coef. de compresibilidad isotérmico, β , Pa ⁻¹	Viscosidad @ 20 °C η mPa·s
MRC 1 Pentadecano	0.768 551	0.000 020	20	81 000	8.5E-10	-0.000 911	2.86
MRC 2 Polialfaolefina	0.794 497	0.000 020	20	81 000	7.89E-10	-0.001 053	7.72
MRC 3 Agua	0.998 208	0.000 020	20	81 000	4.59E-10	-0.000 206	1.03
MRC 4 Etilenglicol	1.113 119	0.000 020	20	81 000	3.64E-10	-0.000 562	1.61

D1.2.2 Equipos para la medición de la temperatura y presión de las muestras

Para la calibración se utilizó un termómetro tipo sonda y un barómetro para comprobar el valor de temperatura y presión de la muestra

Termómetro	
Sensor	PT100
Alcance de medición	-260 °C – 962 °C
Resolución del termómetro(externo)	$d_{term} = 0.001\text{ °C}$
Inc. de calibración	$u(t_{term}) = 0.005\text{ °C}$, k=2
Barómetro	
Alcance de medición	0.1 MPa – 276 MPa
Resolución de barómetro	$d_p = 10\text{ Pa}$
Inc. de calibración	$u(p_{barom}) = 28\text{ Pa}$, k=2

D1.3 Mediciones

Previo a las mediciones con los materiales de referencia, se realizó el ajuste recomendado por el fabricante (con aire y agua).

D1.3.1 Diferencia máxima de temperatura

Para evaluar la diferencia máxima de temperatura entre la indicación del instrumento bajo prueba y un termómetro externo calibrado y certificado con sensor tipo sonda, se llenó el sensor tipo U se llenó de agua y se inhabilitó la vibración del mismo para introducir el sensor de temperatura tipo sonda y comparar las indicaciones de temperatura.

Nota: Si se introduce el sensor de temperatura con el sensor tipo U en modo vibratorio se corre un alto riesgo de dañar ambos sensores.

Indicación del Instrumento bajo prueba I_{t-inst} , °C	Indicación del termómetro patrón I_{t-p} , °C	Diferencia absoluta de temperatura $ \Delta t $, °C
10.000	10.001	0.001
15.000	15.001	0.001
20.000	20.000	0.000
25.000	25.000	0.000
30.000	29.999	0.001
35.000	34.997	0.003
40.000	39.997	0.003
45.000	44.997	0.003
	$\Delta t_{max} =$	0.003

D1.3.2 Indicaciones del Instrumento bajo prueba para los MRCs

Previo a la medición de los materiales de referencia, el densímetro se ajusta al valor de temperatura de la calibración (20 °C), y se realizan las mediciones del instrumento con el MRC bajo medición. Las indicaciones se tomaron hasta que se comprobó que en el sensor del instrumento estaba completamente lleno con el MRC a medir, no tenía burbujas en su interior y se había alcanzado la estabilidad en temperatura.

Se realizaron 10 mediciones para cada MRC, descartándose las primeras 4. Las repeticiones de las indicaciones se toman introduciendo nuevo líquido al sensor del densímetro.

D1.3.2.1 MRC 1, Pentadecano

	Indicación, l , g cm ⁻³	Temperatura, t_x , °C	Presión, p_x , Pa
1	0.768 589	20.000	$p_i = 80\,960$
2	0.768 589	20.000	$p_f = 81\,005$
3	0.768 589	20.000	
4	0.768 587	20.000	
5	0.768 588	20.000	
6	0.768 590	20.000	
Media	0.768 589	20.000	80 982.5
Desviación estándar	0.000 001	0.000	

D1.3.2.2 MRC 2. Polialfaolefina

	Indicación, l , g cm ⁻³	Temperatura, t_x , °C	Presión, p_x , Pa
1	0.794 503	20.000	$p_i = 81\,005$
2	0.794 496	20.000	$p_f = 80\,965$
3	0.794 500	20.000	
4	0.794 501	20.000	
5	0.794 503	20.000	
6	0.794 501	20.000	
Media	0.794 501	20.000	80 985.0
Desviación estándar	0.000 003	0.000	

D1.3.2.3 MRC 3 Agua

	Indicación, $l, \text{g cm}^{-3}$	Temperatura, $t_x, ^\circ\text{C}$	Presión, p_x, Pa
1	0.998 191	20. 000	$p_i = 81\,035$
2	0.998 196	20. 000	$p_f = 81\,002$
3	0.998 172	20. 000	
4	0.998 173	20. 000	
5	0.998 193	20. 000	
6	0.998 194	20. 000	
Media	0.998 187	20.000	81 018.5
Desviación estándar	0.000 011	0.000	

D1.3.2.4 MRC 4 Etlenglicol

	Indicación, $l, \text{g cm}^{-3}$	Temperatura, $t_x, ^\circ\text{C}$	Presión, p_x, Pa
1	1.113 030	19.999	$p_i = 80\,960$
2	1.113 030	19.999	$p_f = 80\,990$
3	1.113 024	19.999	
4	1.113 028	19.999	
5	1.113 027	19.999	
6	1.113 028	19.999	
Media	1.113 028	19.999	80 975
Desviación estándar	0.000 002	0.000	

D1.4 Cálculos del error de indicación e incertidumbre asociada

D1.4.1 MRC 1, Pentadecano

Fuente	Valor	Variabilidad	Distribución	Inc. estándar u (xi)	Grados de Libertad	Coef. Sensibilidad C(xi)	Contribución u(xi) C(xi)
Indicación $I, \text{g cm}^{-3}$	0.768 589	5.467E-06	normal, k=1	5.47E-06	5	-1.00E+00	-5.47E-06
Resolución $\varepsilon_{res}, \text{g cm}^{-3}$	0	1.000E-06	rectangular	2.89E-07	200	-1.00E+00	-2.89E-07
Reproducibilidad $\varepsilon_{reprod}, \text{g cm}^{-3}$	0	0.000E+00	normal, k=1	0.00E+00	50	-1.00E+00	0.00E+00
Viscosidad $\varepsilon_{visc}, \text{g cm}^{-3}$	0	0.000E+00	rectangular	0.00E+00	50	-1.00E+00	0.00E+00
Densidad $\rho_{cert}, \text{g cm}^{-3}$	0.768 551	2.000E-05	normal, k=2	1.00E-05	200	-1.00E+00	-1.00E-05
Factor de corrección de Temperatura f_t	1.000 000 000	2.424E-06	normal, k=1	2.42E-06	200	7.69E-01	1.86E-06
Factor de corrección de Presión f_p	1.000 000 015	2.739E-08	normal, k=1	2.74E-08	200	7.69E-01	2.10E-08
Estabilidad de densidad $\varepsilon_{est}, \text{g cm}^{-3}$	0	---	---	---	---	---	---
Inc. estándar	---	---	---	---	---	---	0.000 012
Grados de libertad	---	---	---	---	---	---	78
k(95.45%)	---	---	---	---	---	---	2.01
Error de indicación $E, \text{g cm}^{-3}$	0.000 038	---	---	---	---	---	0.000 024

D1.4.1.1 Factor de corrección por temperatura

Fuente	Valor	Variabilidad	Distribución	Inc. estándar u (xi)	Grados de Libertad	Coef. Sensibilidad C(xi)	Contribución u(xi) C(xi)
Coeficiente de Expansión térmico $\alpha, ^\circ\text{C}^{-1}$	-9.11E-04	1.37E-04	rectangular	3.94E-05	50	0.00E+00	0.00E+00
Temperatura de Medición $t_x, ^\circ\text{C}$	20	0.00266	normal, k=1	2.66E-03	200	-9.11E-04	-2.42E-06
Temperatura de Referencia $t_{ref}, ^\circ\text{C}$	20	---	---	---	---	---	---
Factor de corrección de Temperatura f_t	1.000 000 000	---	normal, k=1	2.424 1E-06	200	---	---

D1.4.1.2 Factor de corrección por presión

Fuente	Valor	Variabilidad	Distribución	Inc. estándar u (xi)	Grados de Libertad	Coef. Sensibilidad C(xi)	Contribución u(xi) C(xi)
Coeficiente de compresibilidad β, Pa^{-1}	8.50E-10	1.28E-10	rectangular	3.68E-11	50	1.75E+01	6.44E-10
Presión de Medición p_x, Pa	80 982.5	32.22	normal, k=1	3.22E+01	200	-8.50E-10	-2.74E-08
Presión de Referencia p_{ref}, Pa	81 000	---	---	---	---	---	---
Factor de corrección de Presión f_p	1.000 000 015	---	normal, k=1	2.738 8E-08	200	---	---

D1.4.2 MRC 2, Polialfaolefina

Fuente	Valor	Variabilidad	Distribución	Inc. estándar u (xi)	Grados de Libertad	Coef. Sensibilidad C(xi)	Contribución u(xi) C(xi)
Indicación $I, \text{g cm}^{-3}$	0.794 501	5.467E-06	normal, k=1	5.47E-06	5	-1.00E+00	-5.47E-06
Resolución $\varepsilon_{res}, \text{g cm}^{-3}$	0	2.887E-07	rectangular	2.89E-07	200	-1.00E+00	-2.89E-07
Reproducibilidad $\varepsilon_{reprod}, \text{g cm}^{-3}$	0	0.000E+00	normal, k=1	0.00E+00	50	-1.00E+00	0.00E+00
Viscosidad $\varepsilon_{visc}, \text{g cm}^{-3}$	0	0.000E+00	rectangular	0.00E+00	50	-1.00E+00	0.00E+00
Densidad $\rho_{cert}, \text{g cm}^{-3}$	0.794 497	2.000E-05	normal, k=2	1.00E-05	200	-1.00E+00	-1.00E-05
Factor de corrección de Temperatura f_t	1.000 000 000	2.803E-06	normal, k=1	2.80E-06	200	7.94E-01	2.23E-06
Factor de corrección de Presión f_p	1.000 000 012	2.542E-08	normal, k=1	2.54E-08	200	7.94E-01	2.02E-08
Estabilidad de densidad $\varepsilon_{est}, \text{g cm}^{-3}$	0	---	---	---	---	---	---
Inc. estándar	---	---	---	---	---	---	0.000 012
Grados de libertad	---	---	---	---	---	---	80
k(95.45%)	---	---	---	---	---	---	2.01
Error de indicación $E, \text{g cm}^{-3}$	0.000 004	---	---	---	---	---	0.000 024

D1.4.2.1 Factor de corrección por temperatura

Fuente	Valor	Variabilidad	Distribución	Inc. estándar u (xi)	Grados de Libertad	Coef. Sensibilidad C(xi)	Contribución u(xi) C(xi)
Coeficiente de Expansión térmico $\alpha, ^\circ\text{C}^{-1}$	-0.001 053 12	1.58E-04	rectangular	4.56E-05	50	0	0
Temperatura de Medición $t_x, ^\circ\text{C}$	20	0.00266	normal, k=1	2.66E-03	200	-0.001 053 12	-2.802 83E-06
Temperatura de Referencia $t_{ref}, ^\circ\text{C}$	20	---	---	---	---	---	---
Factor de corrección de Temperatura f_t	1.000 000 000	---	normal, k=1	2.802 83E-06	200	---	---

D1.4.2.2 Factor de corrección por presión

Fuente	Valor	Variabilidad	Distribución	Inc. estándar u (xi)	Grados de Libertad	Coef. Sensibilidad C(xi)	Contribución u(xi) C(xi)
Coeficiente de compresibilidad β, Pa^{-1}	7.89E-10	1.18E-10	rectangular	3.42E-11	50	15	5.12E-10
Presión de Medición p_x, Pa	80 985	3.22E+01	normal, k=1	3.22E+01	200	-7.89E-10	-2.54E-08
Presión de Referencia p_{ref}, Pa	81 000	---	---	---	---	---	---
Factor de corrección de Presión f_p	1.000 000 012	---	normal, k=1	2.542 11E-08	200	---	---

D1.4.3 MRC 3, Agua

Fuente	Valor	Variabilidad	Distribución	Inc. estándar u (xi)	Grados de Libertad	Coef. Sensibilidad C(xi)	Contribución u(xi) C(xi)
Indicación $I, \text{g cm}^{-3}$	0.998 187	5.467E-06	normal, k=1	5.47E-06	5	-1.00E+00	-5.47E-06
Resolución $\varepsilon_{res}, \text{g cm}^{-3}$	0	2.887E-07	rectangular	2.89E-07	200	-1.00E+00	-2.89E-07
Reproducibilidad $\varepsilon_{reprod}, \text{g cm}^{-3}$	0	0.000E+00	normal, k=1	0.00E+00	50	-1.00E+00	0.00E+00
Viscosidad $\varepsilon_{visc}, \text{g cm}^{-3}$	0	0.000E+00	rectangular	0.00E+00	50	-1.00E+00	0.00E+00
Densidad $\rho_{cert}, \text{g cm}^{-3}$	0.998 208	2.000E-05	normal, k=2	1.00E-05	200	-1.00E+00	-1.00E-05
Factor de corrección de Temperatura f_t	1.000 000 000	5.492E-07	normal, k=1	5.49E-07	200	9.98E-01	5.48E-07
Factor de corrección de Presión f_p	0.999 999 992	1.479E-08	normal, k=1	1.48E-08	200	9.98E-01	1.48E-08
Estabilidad de densidad $\varepsilon_{est}, \text{g cm}^{-3}$	0	---	---	---	---	---	---
Inc. estándar	---	---	---	---	---	---	0.000 012
Grados de libertad	---	---	---	---	---	---	74
k(95.45%)	---	---	---	---	---	---	2.02
Error de indicación $E, \text{g cm}^{-3}$	-0.000 022	---	---	---	---	---	0.000 024

D1.4.3.1 Factor de corrección por temperatura

Fuente	Valor	Variabilidad	Distribución	Inc. estándar u (xi)	Grados de Libertad	Coef. Sensibilidad C(xi)	Contribución u(xi) C(xi)
Coeficiente de Expansión térmico $\alpha, ^\circ\text{C}^{-1}$	-0.000 206 37	3.10E-05	rectangular	8.94E-06	50	0	0
Temperatura de Medición $t_x, ^\circ\text{C}$	20	2.66E-03	normal, k=1	2.66E-03	200	-0.000 206 37	-5.492 44E-07
Temperatura de Referencia $t_{ref}, ^\circ\text{C}$	20	---	---	---	---	---	---
Factor de corrección de Temperatura f_t	1.000 000 000	---	normal, k=1	5.492 44E-07	200	---	---

D1.4.3.2 Factor de corrección por presión

Fuente	Valor	Variabilidad	Distribución	Inc. estándar u (xi)	Grados de Libertad	Coef. Sensibilidad C(xi)	Contribución u(xi) C(xi)
Coeficiente de compresibilidad β, Pa^{-1}	4.59E-10	6.89E-11	rectangular	1.99E-11	50	-18.5	-3.68E-10
Presión de Medición p_x, Pa	81 018.5	32.21	normal, k=1	32	200	-4.59E-10	-1.48E-08
Presión de Referencia p_{ref}, Pa	81 000	---	---	---	---	---	---
Factor de corrección de Presión f_p	0.999 999 992	---	normal, k=1	1.479 03E-08	200	---	---

D1.4.4 MRC 4, Etilenglicol

Fuente	Valor	Variabilidad	Distribución	Inc. estándar u (xi)	Grados de Libertad	Coef. Sensibilidad C(xi)	Contribución u(xi) C(xi)
Indicación $I, \text{g cm}^{-3}$	1.113 028	5.467E-06	normal, k=1	5.47E-06	5	-1.00E+00	-5.47E-06
Resolución $\varepsilon_{res}, \text{g cm}^{-3}$	0	2.887E-07	rectangular	2.89E-07	200	-1.00E+00	-2.89E-07
Reproducibilidad $\varepsilon_{reprod}, \text{g cm}^{-3}$	0	0.000E+00	normal, k=1	0.00E+00	50	-1.00E+00	0.00E+00
Viscosidad $\varepsilon_{visc}, \text{g cm}^{-3}$	0	0.000E+00	rectangular	0.00E+00	50	-1.00E+00	0.00E+00
Densidad $\rho_{cert}, \text{g cm}^{-3}$	1.113 119	2.000E-05	normal, k=2	1.00E-05	200	-1.00E+00	-1.00E-05
Factor de corrección de Temperatura f_t	1.000 000 562	1.497E-06	normal, k=1	1.50E-06	200	1.11E+00	1.67E-06
Factor de corrección de Presión f_p	1.000 000 009	1.173E-08	normal, k=1	1.17E-08	200	1.11E+00	1.31E-08
Estabilidad de densidad $\varepsilon_{est}, \text{g cm}^{-3}$	0	---	---	---	---	---	---
Inc. estándar	---	---	---	---	---	---	0.000 012
Grados de libertad	---	---	---	---	---	---	77
k(95.45%)	---	---	---	---	---	---	2.01
Error de indicación $E, \text{g cm}^{-3}$	-0.000 091	---	---	---	---	---	0.000 024

D1.4.4.1 Factor de corrección por temperatura

Fuente	Valor	Variabilidad	Distribución	Inc. estándar u (xi)	Grados de Libertad	Coef. Sensibilidad C(xi)	Contribución u(xi) C(xi)
Coeficiente de Expansión térmico $\alpha, ^\circ\text{C}^{-1}$	-0.000 562 384	8.44E-05	rectangular	2.44E-05	50	-0.001	-2.435 19E-08
Temperatura de Medición $t_x, ^\circ\text{C}$	19.999	2.66E-03	normal, k=1	2.66E-03	200	-0.000 562 384	-1.496 76E-06
Temperatura de Referencia $t_{ref}, ^\circ\text{C}$	20	---	---	---	---	---	---
Factor de corrección de Temperatura f_t	1.000 000 562	---	normal, k=1	1.496 96E-06	200	---	---

D1.4.4.2 Factor de corrección por presión

Fuente	Valor	Variabilidad	Distribución	Inc. estándar u (xi)	Grados de Libertad	Coef. Sensibilidad C(xi)	Contribución u(xi) C(xi)
Coeficiente de compresibilidad β, Pa^{-1}	3.64E-10	5.46E-11	rectangular	1.58E-11	50	25	3.94E-10
Presión de Medición p_x, Pa	80 975	32.21	normal, k=1	32	200	-3.64E-10	-1.17E-08
Presión de Referencia p_{ref}, Pa	81 000	---	---	---	---	---	---
Factor de corrección de Presión f_p	1.000 000 009	---	normal, k=1	1.173 2E-08	200	---	---

D1.5 Resultados de la calibración

Los resultados de la calibración se presentan en la siguiente tabla:

Material	Indicación I g cm^{-3}	Error E g cm^{-3}	Incert. estándar $u(E)$, $k=1$ g cm^{-3}	Incert. expandida $U(E)$, $\approx 95\%$ g cm^{-3}	Inc. requerida U_{req} , $k=2$. g cm^{-3}
MRC 1 Pentadecano	0.768 589	0.000 038	0.000 012	0.000 024	0.000 025
MRC 2 Polialfaolefina	0.794 501	0.000 004	0.000 012	0.000 024	0.000 025
MRC 3 Agua	0.998 187	-0.000 022	0.000 012	0.000 024	0.000 025
MRC 4 Etilenglicol	1.113 028	-0.000 091	0.000 012	0.000 024	0.000 025

Nota: La incertidumbre de calibración es menor a la incertidumbre máxima requerida de acuerdo a la clase de exactitud del instrumento bajo calibración.

D1.5.1 Aproximación por polinomios

Con la intención de obtener una función del error de densidad del instrumento calibrado en función de la indicación de la forma

$$E = a_0 + a_1 I + a_2 I^2$$

Matriz de diseño

X

1	0.768 589	0.590 729 051
1	0.794 501	0.631 231 839
1	0.998 187	0.996 377 287
1	1.113 028	1.238 831 329

Matriz de ponderación

P

6.9444E+09	0	0	0
0	6.9444E+09	0	0
0	0	6.9444E+09	0
0	0	0	6.9444E+09

Vector de los errores de indicación

e

3.80E-05
4.00E-06
-2.20E-05
-9.10E-05

Matriz de varianza - covarianza

U(a)

2.340 48E-07	-5.115 26E-07	2.728 98E-07
-5.115 26E-07	1.119 94E-06	-5.984 35E-07
2.728 98E-07	-5.984 35E-07	3.202 73E-07

Con (8.8) se obtienen los coeficientes del polinomio de ajuste

a

$$a_0 = \mathbf{-0.000\ 495}$$

$$a_1 = \mathbf{0.001\ 364}$$

$$a_2 = \mathbf{-0.000\ 897}$$

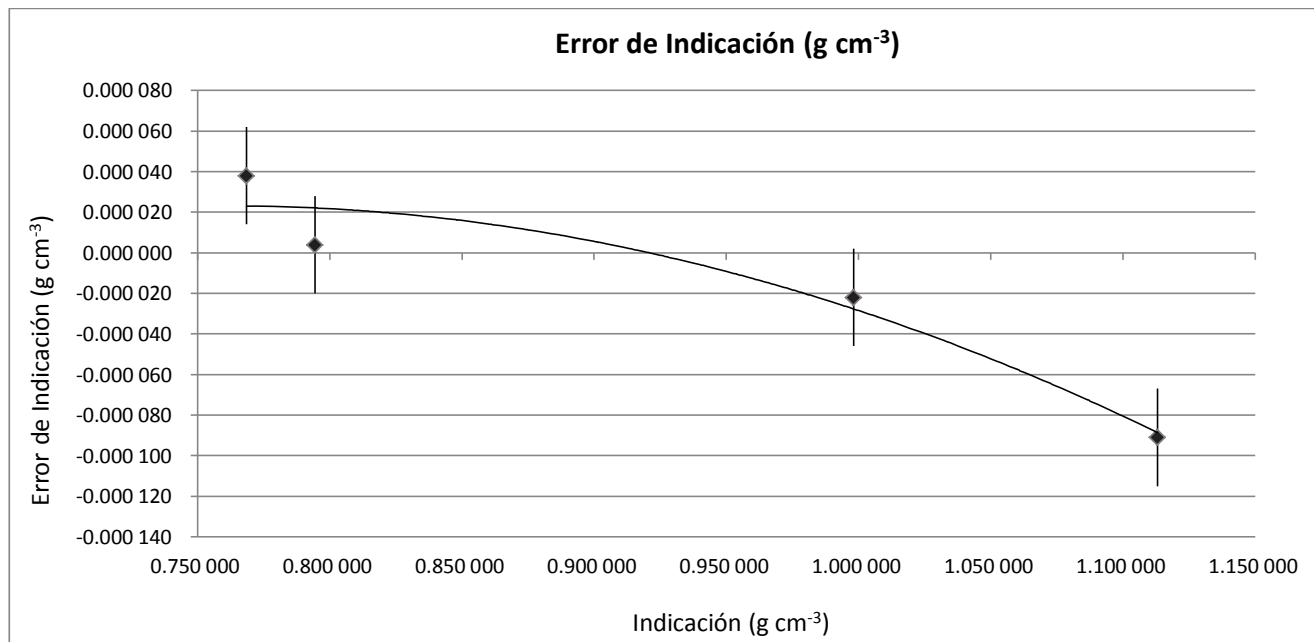


Fig. D1-1 Errores de indica ción del densímetro de tipo oscilatorio bajo prueba

D1.6 Medición de la densidad de un líquido con el instrumento calibrado

Con el densímetro calibrado, se midió la densidad de un líquido (Diésel). Las indicaciones del instrumento se presentan en la siguiente tabla:

	Indicación, ρ , g cm ⁻³	Temperatura, t_x , °C	Presión, p_x , Pa
1	0.811 030	20. 000	$p_i = 97\ 652$
2	0.811 045	20. 000	$p_f = 97\ 601$
3	0.811 038	20. 000	
4	0.811 041	20. 000	
5	0.811 040	20. 000	
6	0.811 051	20. 000	
Media	0.811 041	20.000	97 626.5
Desviación estándar	0.000 007	0.000	

El vector de las indicaciones del instrumento en uso es

r

1.000 000

0.811 041

0.657 788

El error de indicación aproximado del instrumento de medición $E_{appr}(R)$, y su incertidumbre correspondiente $u^2(E_{appr})$, se obtienen de (8.12) y (8.15) respectivamente, $E_{appr}(R) = 2.1 \times 10^{-5} \text{ g cm}^{-3} \pm 8 \times 10^{-6} \text{ g cm}^{-3}$

La densidad del líquido bajo medición y su incertidumbre (a la temperatura y presión de medición) se obtienen de (8.17) y (8.18).

	Indicación, I , g cm^{-3}	Error E g cm^{-3}	Incert. estándar $u(E)$, $k=1$ g cm^{-3}	Densidad ρ g cm^{-3}	$u(\rho)$ g cm^{-3}	$U(\rho)$, $\approx 95.45\%$ g cm^{-3}	Temp. t_x $^{\circ}\text{C}$	$u(t)$, $k=1$ $^{\circ}\text{C}$	Presión p_x Pa	$u(p)$, $k=1$ Pa
Diésel	0.811 041	0.000 021	0.000 008	0.811 020	0.000 016	0.000 032	20. 000	0. 002	97626.5	29.0

Nota: Para el cálculo de la incertidumbre expandida, se ha utilizado un factor de cobertura $k=2$, para obtener un nivel de confianza de aproximadamente el 95 %, asumiendo una distribución de probabilidad normal con base en el Teorema del Límite Central. Para obtener una mejor aproximación del intervalo de confianza deseado, se puede obtener el valor del factor de cobertura correspondiente a los grados efectivos de libertad calculados (ver Anexo C).

D2 Calibración de Densímetro tipo oscilatorio de proceso

En este ejemplo de calibración, el densímetro se calibró instalado en su lugar y condiciones de operación.

D2.1 Características del instrumento bajo prueba

Instrumento	Densímetro de tipo oscilatorio
Resolución	$0.000\ 1\ \text{g cm}^{-3}$
Intervalo de medición de densidad	$0\ \text{g cm}^{-3}$ hasta $3\ \text{g cm}^{-3}$
Intervalo de medición de temperatura	$0\ ^\circ\text{C}$ hasta $91\ ^\circ\text{C}$
Tipo de sensor	Elemento vibrante
Control de temperatura	No
Ajuste de viscosidad	No
Ajuste de la escala del equipo	Previo a su instalación con las constantes del fabricante
Constantes del Instrumento	$K_0 = -1.190\ 760 \times 10^{-03}$ $K_1 = -2.931\ 290 \times 10^{-01}$ $K_2 = 1.268\ 730 \times 10^{-03}$ $K_{18} = 1.686\ 000 \times 10^{-06}$ $K_{19} = 2.910\ 00 \times 10^{-02}$ $K_{20a} = 5.510\ 000 \times 10^{-05}$ $K_{20b} = -1.129\ 000 \times 10^{-06}$ $K_{21a} = 7.543\ 000 \times 10^{-02}$ $K_{21b} = -1.546\ 000 \times 10^{-03}$
Resolución del termómetro (integrado)	$d_t = 0.1\ ^\circ\text{C}$
Resolución del manómetro (integrado)	100 Pa
Factor (ISO 15212, Tabla 5-1)	1/10
emp (Tabla 5-1)	$0.001\ \text{g cm}^{-3}$
U_{req} (Tabla 6-1)	$0.000\ 33\ \text{g cm}^{-3}$

D2.2 Patrones de Medición

D2.2.1 Densímetro de tipo oscilatorio de laboratorio

Para la calibración se utilizó un densímetro de tipo oscilatorio de laboratorio con el cual se midieron las muestras tomadas de la tubería.

Instrumento	Densímetro de tipo oscilatorio
Resolución	0.000 001 g cm ⁻³
Intervalo de medición de densidad	0 g cm ⁻³ hasta 3 g cm ⁻³
Intervalo de medición de temperatura	0 °C hasta 91 °C
Tipo de sensor	Tipo “U”
Control de temperatura	Termostato de estado sólido integrado (Peltier)
Ajuste de viscosidad	Si, ajuste de viscosidad automático
Ajuste de la escala del equipo	Realizado previo a iniciar calibración, con aire y agua de acuerdo al procedimiento recomendado por el fabricante.
Resolución del termómetro (integrado)	$d_t = 0.001\text{ °C}$
Factor (ISO 15212, Tabla 5-1)	1/5
emp (Tabla 5-1)	0.000 05 g cm ⁻³
U_{req} (Tabla 6-1)	0.000 025 g cm ⁻³

D2.2.2 Equipos auxiliares para verificar la temperatura y presión de las indicaciones de los medidores integrados.

Termómetro	
Sensor	PT100
Alcance de medición	-260 °C – 962 °C
Resolución del termómetro(externo)	$d_{term} = 0.01 \text{ °C}$
Inc. de calibración	$u(t_{term}) = 0.02 \text{ °C}, k=2$
Barómetro	
Alcance de medición	0.1 MPa – 276 MPa
Resolución de barómetro	$d_p = 10 \text{ Pa}$
Inc. de calibración	$u(p_{barom}) = 28 \text{ Pa}, k=2$

D2.3 Mediciones

En la calibración, se tomaron 6 muestras de líquido y simultáneamente se registraron las indicaciones del instrumento de medición bajo prueba a las condiciones de operación, $Q = 944 \text{ 230 L h}^{-1}$

Muestra	Indicación $I, \text{ g cm}^{-3}$	Temperatura $t_x, \text{ °C}$	Presión $p_x, \text{ Pa}$
1	0.821 300	24.0	205 935
2	0.821 300	24.2	205 985
3	0.821 200	24.0	
4	0.821 200	24.2	
5	0.821 300	24.1	
6	0.821 200	24.1	
Promedio	0.821 250	24.10	205 960
Desv. Est.	0.000 055	0.09	35
Rango	0.000 1	0.20	50.0

D2.4 Valor de referencia

El valor de referencia se obtuvo midiendo la densidad de las muestras recolectadas en el densímetro de tipo oscilatorio de laboratorio calibrado y certificado, utilizando un procedimiento similar a A1.6.

Material	Identificación	Densidad ρ g cm ⁻³	$U(\rho)$, ≈95 % g cm ⁻³	presión p_x Pa	Coef. de compresibilidad isotérmico, β , Pa ⁻¹	Temp. t_x °C	Coef. de expansión volumétrico, α °C ⁻¹	Viscosidad @ 20 °C η mPa s
Diésel	Muestras	0.820 230	0.000 042	97 627	7.60E-10	33.32	-8.423E-04	2.40

D2.5 Cálculos del error de indicación e incertidumbre asociada

D2.5.1 Diésel

Fuente	Valor	Variabilidad	Distribución	Inc. estándar $u(x_i)$	Grados de Libertad	Coef. Sensibilidad $C(x_i)$	Contribución $u(x_i) C(x_i)$
Indicación $I, \text{g cm}^{-3}$	0.821 250	1.179E-05	normal, $k=1$	1.18E-05	5	-1.00E+00	-1.18E-05
Resolución $\varepsilon_{res}, \text{g cm}^{-3}$	0	2.887E-05	rectangular	2.89E-05	200	-1.00E+00	-2.89E-05
Reproducibilidad $\varepsilon_{reprod}, \text{g cm}^{-3}$	0	0.000E+00	normal, $k=1$	0.00E+00	50	-1.00E+00	0.00E+00
Viscosidad $\varepsilon_{visc}, \text{g cm}^{-3}$	0	4.472E-05	rectangular	4.47E-05	50	-1.00E+00	-4.47E-05
Densidad $\rho_{cert}, \text{g cm}^{-3}$	0.813 762 024	3.141E-05	normal, $k=2$	1.57E-05	200	-1.00E+00	-1.58E-05
Factor de corrección de Temperatura f_t	0.996 546 570 0	1.808E-04	normal, $k=1$	1.81E-04	101	8.19E-01	1.48E-04
Factor de corrección de Presión f_p	0.999 917 682	3.565E-06	normal, $k=1$	3.56E-06	50	8.17E-01	2.91E-06
Estabilidad de densidad $\varepsilon_{est}, \text{g cm}^{-3}$	0	---	---	---	---	---	---
Inc. estándar	---	---	---	---	---	---	0.000 16
Grados de libertad	---	---	---	---	---	---	131
$k(95.45\%)$	---	---	---	---	---	---	2.00
Error de indicación $E, \text{g cm}^{-3}$	0.004 601	---	---	---	---	---	0.000 32

D2.5.2 Factor de corrección por temperatura

Fuente	Valor	Variabilidad	Distribución	Inc. estándar u (xi)	Grados de Libertad	Coef. Sensibilidad C(xi)	Contribución u(xi) C(xi)
Coeficiente de Expansión térmico $\alpha, ^\circ\text{C}^{-1}$	-0.000 842 3	1.26E-04	rectangular	3.65E-05	50	1.67E-03	6.08E-08
Temperatura de Medición $t_x, ^\circ\text{C}$	33.322	1.19E-01	normal, k=1	1.19E-01	200	-8.42E-04	-1.00E-04
Temperatura de Referencia $t_{ref}, ^\circ\text{C}$	33	---	---	---	---	---	---
Factor de corrección de Temperatura f_t	0.999 998 596	---	normal, k=1	0.000 100 268	200	---	----

D2.5.3 Factor de corrección por presión

Fuente	Valor	Variabilidad	Distribución	Inc. estándar u (xi)	Grados de Libertad	Coef. Sensibilidad C(xi)	Contribución u(xi) C(xi)
Coeficiente de compresibilidad β, Pa^{-1}	7.60E-10	1.14E-10	rectangular	3.29E-11	50	-1.08E+05	-3.56E-06
Presión de Medición p_x, Pa	205 939.65	43.16	normal, k=1	4.32E+01	200	-7.60E-10	-3.28E-08
Presión de Referencia p_{ref}, Pa	97 627	---	---	---	---	---	---
Factor de corrección de Presión f_p	0.999 917 68	---	normal, k=1	3.564 62E-06	50	---	---

D2.6 Resultados de la calibración

Fluido	Indicación I , g cm ⁻³	Error E g cm ⁻³	Incert. estándar $u(E)$, k=1 g cm ⁻³	Incert. expandida $u(E)$, k=2 g cm ⁻³	Temp. de Med. t_x °C	Presión de Med. p_x Pa	Caudal de Med. Q L/h
Diésel	0.821 3	0.004 60	0.000 16	0.000 32	24. 1	205 940	944 230

Nota: La incertidumbre resultante de la calibración fue menor a la requerida de acuerdo a su clase de exactitud. Los resultados de calibración corresponden al instrumento bajo las condiciones de calibración, (temperatura, presión, caudal del fluido, constantes del instrumento, entre otras).

