

# COMPARACION DEL VALOR DEL GRADO DE LOS TERMOMETROS DIFERENCIALES TIPO BECKMANN

Alberto Díaz Tey y Víctor Garbizo Cordero, Instituto de Metrología (INIMET)

## RESUMEN

En el presente trabajo se exponen los resultados de la comparación del factor de corrección conocido como valor del grado ( $St_a$ ), correspondiente a un grupo de termómetros diferenciales Beckmann construidos por diferentes fabricantes y que fueron calibrados en el Laboratorio de Temperatura del INIMET en el periodo 1991-1995. Se analizan las principales fuentes de incertidumbre de  $St_a$  y se determinan los valores límites y experimentales a partir del análisis de los resultados de las mediciones realizadas. Se determinó que el valor del grado determinado experimentalmente es  $1.003 \text{ }^\circ\text{C/gc}$  con incertidumbre expandida  $U_p = 0.003 \text{ }^\circ\text{C/gc}$  para un nivel de confianza del 95 %, hallándose diferencias estadísticamente significativas entre los productores, por lo que no se utilizará este tipo de instrumento como patrón de trabajo para la calibración de otros similares.

## ABSTRACT

Presently work is exposed the results of the comparison of the corrected factor well-known like value of the grade, corresponding to a group of Beckmann differential thermometers constructed by several makers and that they were calibrated in the Temperature Laboratory of the INIMET in the period 1991-1995. The principal sources of uncertainty of  $St_a$  are analyzed and are determined the limit and experimental values starting from the analysis of the measurements results. It was determined that the value of the grade determined experimentally is  $1.003 \text{ }^\circ\text{C/gc}$  with an expanded uncertainty  $U_p = 0.003 \text{ }^\circ\text{C/gc}$  for a confidence level of the 95 %, finding differs significant statistical between the procedures, for the one which won't be utilized this type of instrument like work standard for the calibration of another similars.

## I. INTRODUCCION

Los termómetros diferenciales Beckmann se emplean para medir pequeñas diferencias de temperatura en el rango desde  $-20$  hasta  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  mediante la regulación del volumen de mercurio en su sistema de medición que obliga al uso de un factor de corrección, ( $St_a$ ) para compensar este efecto sobre la diferencia de sus indicaciones.

Sus aplicaciones son múltiples, por ejemplo, para determinar la naturaleza de un soluto mediante la medición de la depresión del punto crioscópico de la disolución, también se emplean ampliamente en mediciones calorimétricas.

El objetivo del presente trabajo es analizar la posibilidad de que los termómetros Beckmann sean patrones de trabajo en el Esquema de Jerarquía del Laboratorio de Temperatura del INIMET, lo que permitirá eliminar la influencia del medio ambiente sobre la columna termométrica emergente y la calibración sería más rápida y confiable, por lo que, a partir del modelo matemático propuesto, se comprueba si existen diferencias estadísticamente significativas entre los resultados  $St_a$ , determinados experimentalmente a varios termómetros Beckmann

provenientes de diferentes sectores de la economía cubana.

## 2. MATERIALES Y METODOS

### 2.1. Definición del modelo matemático

El valor del grado corregido  $St_{a_c}$ , se calcula según la siguiente ecuación [1]:

$$St_{a_c} = \frac{tr_n - tr_0}{(\theta_n - \theta_0) \cdot (1 + K_f)} \text{ }^\circ\text{C/gc} \quad (1)$$

donde  $tr_n$  y  $tr_0$ : temperaturas del termostato de agua, definidas por los termómetros patrones en el último y primer trazo cifrado de la escala respectivamente,  $^\circ\text{C}$ .

$\theta_n$  y  $\theta_0$ : indicaciones de los termómetros diferenciales correspondientes a  $tr_n$  y  $tr_0$  respectivamente, grados convencionales (gc).

$K_f$ : corrección asociada a la columna saliente. Se determina según la siguiente ecuación:

$$K_f = \gamma \cdot (t_s - t_{f_c}) \quad (2)$$

donde

$\gamma$ : coeficiente de dilatación relativo térmico-volumétrico del mercurio,  $^{\circ}\text{C}^{-1}$ .

$t_s, t_c$ : temperaturas normalizada y real respectivamente de la columna saliente,  $^{\circ}\text{C}$ .

El valor del grado se determina en los laboratorios de calibración a la temperatura de ajuste  $t_a = 20^{\circ}\text{C}$ , aceptada internacionalmente como referencia [1, 2, 3, 4, 5].

## 2.2. Diseño del experimento

Se utilizaron dos termómetros patrones de mercurio en vidrio (Tabla 1), de manera simultánea y a iguales profundidades de inmersión. Las mediciones las realizaron dos observadores, que apreciaron la décima parte del valor de división. Se tomaron 4 lecturas por trazo cifrado de la escala principal ( $n = 4$ ) [1, 2, 3, 4].

Los termómetros se calibraron a inmersión parcial, determinándose la temperatura media de la columna saliente por el método del termómetro auxiliar [1].

Mediante el análisis de los parámetros que influyen en la réplica del proceso de calibración y en la calidad del sistema de medición [6], se eliminan los resultados anormales metrologicamente explicables.

A partir de los resultados experimentales se comprueba estadísticamente si existe homogeneidad entre los valores de  $St_a$ , aplicando el Análisis de Varianza paramétrico donde influye un solo factor: el fabricante [7].

## 2.3. Equipos de medición utilizados en la calibración

En la siguiente tabla se muestran los equipos de medición utilizados en la calibración así como sus principales características metroológicas.

**Tabla 1.** Equipos de medición utilizados en la calibración de los termómetros diferenciales

Equipo de medición utilizado	Características metroológicas
Termómetros de mercurio en vidrio marca TP-1, rusos	Intervalo de Medición (IM): $(20 \div 28)^{\circ}\text{C}$ Valor de División (VD): $0.01^{\circ}\text{C}$ Patrones de trabajo [ $u_c(K_i) = 0.025^{\circ}\text{C}$ ]
Termómetro auxiliar de mercurio en vidrio marca TL-18, ruso	IM: $(8 \div 38)^{\circ}\text{C}$ VD: $0.1^{\circ}\text{C}$ error máximo permisible $0.20^{\circ}\text{C}$
Termostato de agua con regulación térmica, agitación mecánica y sistema de enfriamiento	Intervalo de regulación: $(2 \div 40)^{\circ}\text{C}$ Gradiente vertical: $\pm 0.004^{\circ}\text{C}/\text{m}$ Gradiente horizontal: $\pm 0.09^{\circ}\text{C}/\text{m}$ Estabilidad: $\pm 0.02^{\circ}\text{C}$ Ascenso: $0.02^{\circ}\text{C}/\text{min}$

En la siguiente tabla se muestran las principales características y otros datos de interés de la población de termómetros Beckmann pertenecientes a diferentes instituciones del país, calibrados en el Laboratorio de Temperatura del INIMET en el período 1991-1995:

**Tabla 2.** Termómetros diferenciales Beckman calibrados en el Laboratorio de Temperatura del INIMET

Marca	Fabricante	Cantidad
TL-1	Rusia	8
GOLDBRAND (GB)	No reportado	6
BER-MAN	No reportado	1
LABOR	Hungría	1
No reportada	No reportado	2

## 2.4. La incertidumbre en la determinación experimental de $St_a$

Aplicando la ley de propagación de incertidumbre para magnitudes de entrada no correlacionadas y despreciando los términos de orden superior en el desarrollo por Series de Taylor [8], se determina la incertidumbre estándar combinada de  $St_a$ ,  $u_c(St_a)$ , mediante la siguiente ecuación:

$$u_c(St_a) = \left[ \sum_{j=1}^N c_j^2 \cdot u(x_j)^2 \right]^{0.5} \text{ } ^\circ\text{C}/\text{gc} \quad (3)$$

donde

$c_j = \partial St_a / \partial x_j$ : coeficiente de sensibilidad.

$u(x_j)$ : incertidumbre estándar de la magnitud de entrada  $x_j$ , evaluada como de tipo A, B o combinada.

Para determinar los valores de la incertidumbre estándar de las magnitudes de entrada  $u(x_j)$ , se realiza el siguiente análisis:

### Termómetros patrones:

- **de tipo B**, asociada a la trazabilidad de las mediciones de temperatura de los termómetros patrones [ $u_{B0}(tr)$ ].

### Termómetros diferenciales:

- **de tipo A**, asociada a la desviación estándar experimental del valor medio de S20, correspondiente a cada termómetro diferencial [ $u_A(S20)$ ] (vea epígrafe 4 del actual trabajo).

- **de tipo B**, asociada:

(1) al gradiente horizontal en la zona de trabajo del termostato de agua, su valor experimental se estima según la siguiente ecuación:

$$u_{B1}(\theta_i) = \frac{\left[ \Delta l_h \cdot \left( \frac{\partial t}{\partial l_h} \right) \right]}{\sqrt{3}} \text{ (gc)} \quad (4)$$

donde  $(\partial t / \partial l_h)$ : gradiente horizontal en el termostato  $^\circ\text{C}/\text{mm}$  (ver Tabla 1).

$\Delta l_h$ : distancia horizontal máxima entre los bulbos de los termómetros patrón y calibrado, mm  
Su valor experimental es  $\Delta l_h = 228 \text{ mm}$ .

(2) al gradiente vertical en la zona de trabajo del termostato de agua. El valor experimental de la incertidumbre estándar es:

$$u_{B2}(\theta_i) = \frac{\left[ \Delta l_v \cdot \left( \frac{\partial t}{\partial l_v} \right) \right]}{\sqrt{3}} \text{ (gc)} \quad (5)$$

donde

$(\partial t / \partial l_v)$ : gradiente vertical en el termostato,  $^\circ\text{C}/\text{mm}$  (ver Tabla 1).

$\Delta l_v$ : distancia vertical máxima entre los bulbos de los termómetros patrón y calibrado, mm. Su valor experimental es  $\Delta l_v = 130 \text{ mm}$ .

(3) a los errores de redondeo durante el procesamiento de los resultados de las observaciones; su valor límite se estima según la siguiente ecuación:

$$u_{B3}(\theta_i) = \frac{0.5 \cdot CF}{\sqrt{3}} \text{ (gc)} \quad (6)$$

donde  $CF = 0.001$ : valor de la última cifra significativa reportada.

(4) al error de paralaje durante las mediciones de las indicaciones.

$$u_{B4}(\theta_i) = \frac{0.5 \cdot A}{\sqrt{3}} \text{ (gc)} \quad (7)$$

donde  $A = 0.001$ : valor de la apreciación de las lecturas del termómetro.

### Termómetros auxiliares:

Aplicando la Ley de propagación de incertidumbres a la ecuación (2), se obtiene:

$$u_c(K_f) = \left[ c_\gamma^2 \cdot u_B^2(\gamma) + c_{if}^2 \cdot u_B^2(tf_c) \right]^{0.5} \quad (8)$$

donde

$c_j = \partial K_f / \partial x_j$ : coeficiente de sensibilidad.

$u_B(tf_c)$ : incertidumbre por trazabilidad de las mediciones del termómetro auxiliar,  $^\circ\text{C}$ .

Se utilizó el valor  $\gamma = 0.00016 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  con  $U_B(\gamma) = 1.7 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , correspondiente a una distribución simétrica rectangular, para el vidrio normalizado 16<sup>III</sup> [1].

## 2.5. Reporte de los valores límites de la incertidumbre estándar combinada

En la Tabla 3 se muestran los valores límites de la incertidumbre estándar  $u(x_j)$ , reportadas por el Laboratorio de Temperatura según las diferentes fuentes de incertidumbre definidas anteriormente.

**Tabla 3.** Valores límites de las incertidumbres estándar correspondientes a las magnitudes de entrada  $x_j$ , definidas por el Laboratorio de Temperatura del INIMET

j	$u(x_j)$	$u(x_j)_{lim} \leq$	Unidades
1	$u_{B0}(tr)$	0.025	$^{\circ}\text{C}$
2	$[u_A(S20)]$	0.001 1	$^{\circ}\text{C}/\text{gc}$
3	$u_{B1}(\theta_i)$	0.020	gc
4	$u_{B2}(\theta_i)$	0.005	gc
5	$u_{B3}(\theta_i)$	0.000 3	gc
6	$u_{B4}(\theta_i)$	0.000 3	gc
7	$u_{B5}(\theta_i)$	0.000 3	gc
8	$u_B(tc_i)$	0.1	$^{\circ}\text{C}$
9	$u_B(\gamma)$	0.000 017	$(^{\circ}\text{C})^{-1}$

En la Tabla 4 se muestran los coeficientes de sensibilidad límites  $c(x_j)_{lim}$ , calculados para las condiciones máximas de los términos definidos en la expresión (3).

**Tabla 4.** Coeficientes de sensibilidad límites  $c(x_j)_{lim}$ .

j	$x_j$	$ c(x_j)_{lim} $	Unidades
1, 2	$tr_i$	0.196 2	$(\text{gc})^{-1}$
3, 4	$\theta_i$	1.196 9	$^{\circ}\text{C}/(\text{gc})^2$
5	$K_f$	1.197 8	-
	$\gamma$	- 4.4	$^{\circ}\text{C}$
	$tc_i$	- 0.000 16	$(^{\circ}\text{C})^{-1}$

Como resultado del análisis anterior, se reporta  $u_c(S20)_{lim} = 0.025 8 \text{ } ^{\circ}\text{C}/\text{gc}$  como valor límite de la incertidumbre estándar combinada de S20. El valor nominal es  $S20 = 1.000 0 \text{ } ^{\circ}\text{C}/\text{gc}$ , aceptado internacionalmente como referencia [1, 2, 3, 4, 5].

## 3. RESULTADOS DE LAS MEDICIONES

Los resultados de las mediciones durante la calibración de los termómetros Beckmann en el intervalo básico y otros resultados de interés para su control, se muestran en la siguiente tabla:

**Tabla 5.** Resultados de las mediciones de los termómetros Beckmann en el intervalo básico.

m	l	Marca	no.	$tc_i, ^{\circ}\text{C}$	$tr_0, ^{\circ}\text{C}$	$tr_n, ^{\circ}\text{C}$	$\theta_0 \times 10^3, \text{gc}$	$\theta_n, \text{gc}$
1	1	TL-1	26	25.2	20.000	25.010	10	5.008
	2	TL-1	157				14	5.016
2	3	TL-1	185	26.2	19.972	24.980	34	5.054
	4	TL-1	327				- 2	5.012
	5	TL-1	180				10	5.029
	6	TL-1	263				17	5.026
	7	TL-1	177				18	5.040
3	8	GB	1	23.6	19.984	24.999 25.972	- 41	5.887
	9	GB	2				- 36	5.857
	10	GB	3				- 39	5.878
	11	GB	4				- 34	5.802
	12	GB	5				- 54	5.799
	13	N.R	6				- 11	4.978
4	14	N.R	1603	22.8	19.981	24.979 25.988	- 7	4.995
	15	N.R	30				9	6.016
	16	LABOR	s/n				- 15	4.950
5	17	TL-1	948	25.5	19.954	24.977	- 14	5.010
6	18	TL-1	177	26.4	20.013	25.029 26.024	- 14	5.020
	19	BERMAN	86207				20	5.956
	20	GB	3				41	5.958
	21	GB	5				- 87	5.924

#### 4. PROCESAMIENTO DE LOS RESULTADOS DE LAS MEDICIONES

Una vez excluidos los valores que incumplen las exigencias establecidas en [6] y considerando la no linealidad del modelo matemático propuesto [8], se determinó el valor  $S20_c$  según la siguiente expresión:

$$\overline{(S20_c)} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (S20_c)_i \text{ } ^\circ\text{C/gc} \quad (9)$$

El valor experimental de la incertidumbre estándar combinada del valor del grado,  $u_c(S20_c)$ , se determina según la siguiente expresión:

$$u_c(S20_c)_i = \left[ u_A^2(S20_c)_i + u_B^2(S20_c)_i \right]^{0.5} \quad (10)$$

donde  $u_A(S20_c)_i$ : desviación estándar experimental de la media,  $^\circ\text{C/gc}$ .

$u_B(S20_c)_i$ : incertidumbre estándar tipo B de  $S20_c$ , se calcula según la expresión:

$$u_B(S20_c)_i = \sum_j^N c_j^2 \cdot u_B^2(x_j) \text{ } ^\circ\text{C/gc} \quad (11)$$

Los coeficientes de sensibilidad  $c_j$  se evalúan para los valores medios de las magnitudes directamente medidas  $x_j$  [8].

Los términos establecidos en la expresión (11) se definen en el epígrafe 2.4 del presente trabajo.

Los resultados del procesamiento de las mediciones de las magnitudes de entrada  $x_j$ , se muestran en la siguiente Tabla:

**Tabla 6.** Resultados del procesamiento de las magnitudes de entrada para  $t_a = 20 \text{ } ^\circ\text{C}$ .

m	l	$S20_c, \text{ } ^\circ\text{C/gc}$	$S20_c, \text{ } ^\circ\text{C/gc}$
1	1	1.002 2	0.0073
	2	1.001 4	0.0073
2	4	1.000 4	0.0072
	5	0.997 5	0.0072
	6	1.001 4	0.0073
3	7	0.998 3	0.0073
	8	1.010 3	0.0062
4	13	1.005 6	0.0073
	14	0.999 9	0.0073
	15	1.007 2	0.0061
5	16	1.007 2	0.0073
	17	1.000 6	0.0072
6	18	0.997 6	0.0072
	19	1.013 7	0.0062

#### 5. ANALISIS ESTADISTICO DE LOS RESULTADOS DE LAS MEDICIONES

Los resultados del Análisis de Varianza donde influye un solo factor: el fabricante del termómetro, demostraron el rechazo, con  $\alpha = 5 \%$ , de las hipótesis sobre Varianzas homogéneas aplicando el criterio de Bartlett [ $(\chi^2)_{\text{calc}} = 37.2 > \chi^2_{(v=13)} = 24.7$ ] y sobre Medias homogéneas aplicando el método de Welk [ $F_{\text{calc}} = 292.6 > F_{(v1=11, v2=11)} = 2.6$ ].

#### 6. DISCUSION DE LOS RESULTADOS

La no homogeneidad de Varianza y Medias, a pesar de que el proceso se mantuvo bajo control metrológico, motivó el procesamiento de grupos de precisión no homogéneas con ponderaciones calculadas; los resultados son los siguientes:

$S20_c = 1.003 0 \text{ } ^\circ\text{C/gc}$  con  $u_c(S20_c) = 0.001 8 \text{ } ^\circ\text{C/gc}$ .

El valor experimental reportado de la incertidumbre estándar combinada  $u_c(S20_c)$  es menor que el valor límite referido en el epígrafe 2.5 del presente trabajo.

#### 7. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

1. El modelo matemático establecido para determinar el valor del grado  $St_a$  es independiente del fabricante.
2. El Análisis de Varianza aplicado a los resultados experimentales para los intervalos de calibración aceptados demuestran la no homogeneidad de varianzas y medias a pesar de que el proceso se mantuvo bajo control metrológico, por lo tanto, se recomienda considerar a los termómetros diferenciales Becjmann como instrumentos comunes y no definir en el Esquema de Jerarquía el nivel de patrones por la diversidad de marcas presentes en la economía cubana.
3. El valor experimental de la incertidumbre estándar combinada  $u_c(S20_c) = 0.001 8 \text{ } ^\circ\text{C/gc}$ , obtenida en el Laboratorio de Temperatura del INIMET, se encuentra dentro del rango reportado por las principales instituciones metrológicas del mundo [1, 2, 3, 4, 5, 9] y menor que el valor límite reportado en el epígrafe 2.5 del presente trabajo.
4. En el Esquema de Jerarquía se reporta  $U_p = \pm 0.003 6 \text{ } ^\circ\text{C/gc}$  como límite para la temperatura de referencia  $t_{sa} = 20 \text{ } ^\circ\text{C}$ , considerando  $K_p = 2$  ( $p \approx 95 \%$ ), que es lo usual en termometría.

5. Se recomienda continuar incorporando los resultados de las futuras determinaciones del valor del grado al presente análisis estadístico para precisar aún más el valor histórico de la incertidumbre del factor de corrección a reportar en el Esquema de Jerarquía.

#### REFERENCIAS

1. P. RAHLFS and W. BLANKE (1983): Reglamentos de Prueba del PTB. Termómetro de vidrio en líquido, Alemania.
2. Temperatur. Einstellthermometer. Eich-und Sonderprüfvorschrift. (ASMW-VM 236).
3. GOST 8 279-78. Termómetros de trabajo de mercurio en vidrio: Métodos y Medios de verificación.
4. GOST 8 317-78. Termómetros patrones de mercurio en vidrio. Métodos y Medios de verificación.
5. WISE, JACQUELINE A. (1976): "Liquid-in-glass thermometry. NBS Monograph 150. U.S. Department of Commerce. January.
6. NC 90-14-35:88. "Aseguramiento Metroológico". Termómetros Metastáticos. Métodos y medios de verificación.
7. NC 92-51: (1988): Control de la Calidad. Análisis de Varianza.
8. Guide to the Expression of Uncertainties in Measurement. ISO-IEC-OIML-BIPM.(1992).
9. RS 4767-74 (CAME). Recomendación Metodológica. Termómetro de mercurio en vidrio para la medición de diferencias de temperatura. Métodos de Verificación.