

MÉTODO DE CUCKOW PARA LA CALIBRACIÓN DE AERÓMETROS UTILIZANDO AGUA DESTILADA ADICIONADA CON UN TENSOACTIVO COMO FLUÍDO PATRÓN

Claudia Santo, Joselaine Cáceres
Laboratorio Tecnológico del Uruguay – LATU
Avda. Italia 6201 – Montevideo – Uruguay
Teléfono: 00598 2 6013724
Fax: 00598 2 6018554
Email: csanto@latu.org.uy

Resúmen. El método que se propone es un método de fácil aplicación y accesible a los laboratorios a un bajo costo, contando además con una incertidumbre asociada compatible con la calibración de la mayoría de los aerómetros disponibles en el mercado. Se evaluó la influencia del agregado de un tensoactivo al agua destilada saturada en aire en la densidad de la misma a distintas temperaturas. Se utilizó para ello un patrón de volumen, aplicando el método de pesada hidrostática. Se presenta una tabla con los datos relevados, que demuestran que las variaciones pueden ser contempladas dentro de la incertidumbre del valor asignado a la densidad del agua destilada. Se proporciona un listado del equipamiento y materiales necesarios para implementar esta medición, el cual es de bajo costo y uso común en muchos laboratorios, por lo que en muchos casos no se requiere una inversión extra para la implementación del método. Se detalla a su vez un procedimiento de calibración de aerómetros en estas condiciones. Se presentan datos de validación del método donde se evaluaron los parámetros de validación: reproducibilidad y exactitud. La reproducibilidad se evaluó con repeticiones del mismo aerómetro en distintas condiciones y con distintos operadores y la exactitud se evaluó comparando los datos obtenidos por calibración con este método con los resultados obtenidos en un laboratorio independiente. Se detallan las componentes de incertidumbre del método así como la metodología utilizada para su estimación, demostrándose que las incertidumbres alcanzables por este método permiten la calibración de la mayoría de los aerómetros disponibles en el mercado.

1.-Introducción.

Las calibraciones por el método de Cuckow utilizando agua destilada como líquido patrón son complicadas de realizar debido a la alta tensión superficial del agua y a la variación de la misma con las impurezas que se puedan ir acumulando en la superficie del líquido. Esto ocasiona gran variabilidad en la fuerza de tensión superficial sobre el aerómetro, lo que trae consigo altos desvíos estándar así como posibles sesgos en las mediciones. A su vez, si se pretende cambiar este fluido por otro que no tenga estos inconvenientes (como por ejemplo dodecano o tridecano), se tienen que asumir los costos del mismo y tener en cuenta la necesidad de contar por un lado con un patrón sólido que permita la determinación de su densidad con la incertidumbre necesaria, y por el otro con un baño termostatzado que permita realizar las determinaciones a temperatura controlada, debido a que el coeficiente de variación de la densidad con la temperatura para estos

fluidos es netamente mayor que en el caso del agua destilada. Por esta razón se experimentó el agregado de un tensoactivo al agua, de forma de disminuir la tensión superficial, manteniendo la densidad dentro de límites de incertidumbre establecidos.

2. Método de medición

2.1.- Fundamento del método.

El método de Cuckow⁽¹⁾ de calibración de aerómetros se basa en el principio de Arquímedes, consiste en pesar el aerómetro mientras éste se encuentra parcialmente sumergido, alineando la superficie del líquido con el punto de la escala que se quiere calibrar. Normalmente las calibraciones se realizan en 3 puntos, al 10%, 50% y 90% de la escala.

Para desarrollar la ecuación se realiza un balance de las fuerzas que actúan en el aerómetro en tres situaciones distintas:

1. Flotando libremente en un líquido de densidad ρ_p (que por el momento se asume mayor que 1 g/cm^3) a una temperatura T_0
2. Pesado en aire.
3. Pesado mientras es inmerso en un líquido de densidad ρ_L al mismo nivel que en el caso 1, a temperatura T_L .

La resolución de las tres situaciones simultáneamente, si se realizan algunas aproximaciones, arroja la siguiente ecuación (1)⁽²⁾ para el tratamiento de datos.

$$r_p = \frac{(r_L - r_{a2}) \left(L_1 + \frac{pDg}{g} \right)}{L_1 - L_2 \left(1 - \frac{r_{a3} - r_{a2}}{r_{wt}} \right) + \frac{pDg_L}{g}} [1 + b(T_L - T_0)] + r_{a2} \quad (1)$$

Donde:

- r_p densidad correspondiente a la lectura del punto en calibración
- r_L densidad del líquido de trabajo utilizado para la calibración
- b coeficiente volumétrico de expansión térmica del vidrio que esta hecho el aerómetro
- T_L temperatura del líquido de referencia durante la pesada hidrostática
- T_0 temperatura de referencia del aerómetro
- r_{a2} densidad del aire en el momento de hecha la pesada en aire
- r_{a3} densidad del aire en el momento de hecha la pesada en agua
- r_{wt} densidad de las pesas de ajuste de la balanza
- g tensión superficial de referencia del aerómetro
- g_L tensión superficial del líquido de calibración
- g aceleración debida a la gravedad
- D diámetro medio del vástago del aerómetro
- L_1 lectura media de la balanza en la pesada en aire
- L_2 lectura media de la balanza en la pesada hidrostática

Cuando el aerómetro es utilizado para medir densidades menores a las del agua, para la pesada hidrostática se coloca en el vástago del aerómetro una tara que provoca el hundimiento del mismo, que de otra manera flotaría por debajo de la escala sin permitir realizar las lecturas. En este

caso la ecuación a aplicar es la misma, pero debe sustraerse de L_2 la lectura correspondiente a la pesada de la tara sumergida, realizada en las mismas condiciones que la pesada hidrostática.

2.2.- Listado de equipamiento y materiales necesarios para realizar las calibraciones

Equipamiento:

- Balanza analítica: capacidad: 200 g, división 0,1 mg (con posibilidad para pesada por debajo del platillo).
- Equipo de termostatación ambiental.
- Equipo para medición de tensión superficial.
- Termómetro de división 0,1 °C.

Materiales:

- Soporte para la balanza de modo que permita suspender el aerómetro de su parte inferior.
- Soporte para suspender el aerómetro de la balanza.
- Probeta para contener el agua destilada con el tensoactivo.
- Taras para colgar del vástago del aerómetro en el caso de aerómetros con rango inferior a 1 g/cm^3 .
- Soporte móvil para la probeta (gramil), de forma de poder variar la posición del nivel del líquido, para llevarlo a la posición de calibración deseada.
- Solución al 10% de tritón en agua destilada (tensoactivo).

2.3.- Procedimiento de calibración

1. Medir el diámetro del vástago del aerómetro en por lo menos 6 puntos a lo largo de la escala (promedio=D).
2. Ajustar la balanza analítica con su pesa interna.
3. Colocar el soporte para el aerómetro de la parte inferior de la balanza.
4. Tarar la misma.
5. Suspender el aerómetro y tomar por lo menos cuatro lecturas de la balanza (promedio = L_1).
6. Llenar la probeta con agua destilada y agregarle la solución al 10 % del tensoactivo en la proporción prevista (15 gotas por litro de agua destilada).
7. Leer la temperatura del agua (T_L).
8. Colocar el aerómetro dentro de la probeta
9. Elevar la probeta hasta que el nivel del líquido alcance la división que se desea calibrar.

10. Sumergir el aerómetro dos divisiones más de la posición de calibración y luego regresar a la misma.
11. Leer la balanza.
12. Repetir los dos pasos anteriores por lo menos 5 veces (promedio de las lecturas = L2).
13. Repetir para todas las posiciones de calibración del aerómetro.
14. Retirar el aerómetro del soporte y verificar el cero de la balanza
15. Leer nuevamente la temperatura del agua (T_L).
16. Verificar que la variación esté en tolerancia.
17. Medir la tensión superficial del líquido de calibración.

3.- RESULTADOS

3.1.- Evaluación de la influencia del tensoactivo

Con el agregado del tensoactivo en las concentraciones especificadas se logra disminuir la tensión superficial del agua destilada a 20 °C de 73 mN/m a alrededor de 40 mN/m.

En la tabla 1 se presentan los resultados de las mediciones de densidad de la solución de agua destilada con el agregado del tensoactivo. Las medidas fueron realizadas con un patrón sólido de volumen calibrado, con los siguientes parámetros:

$$M = (217,42031 \pm 0,00020) \text{ g}$$

$$V = (98,67865 \pm 0,00050) \text{ cm}^3$$

M - masa real del patrón sólido
V - volumen del patrón sólido.

Las incertidumbres que se declaran son incertidumbres expandidas con factores de cobertura $k = 2$.

La exactitud del método de determinación de densidad de un líquido por pesada hidrostática de un patrón sólido fue verificada previamente con agua destilada pura, encontrándose que las diferencias entre los valores arrojados por el método con los valores de tablas ⁽⁴⁾ ⁽⁶⁾ son comparables teniendo en cuenta las incertidumbres de ambos (el error normalizado medido es inferior a 1 en todos los casos).

Tabla 1

Temperatura	Densidad agua/ (g/cm ³)	Densidad medida/ (g/cm ³)	Diferencia/ (g/cm ³)	Incertidumbre expandida en diferencia/(g/cm ³)
20,02 °C	0,998 196 4	0,998 217 9	$2,05 \times 10^{-5}$	$0,96 \times 10^{-5}$
21,00 °C	0,997 988 8	0,997 992 8	$1,40 \times 10^{-5}$	$0,96 \times 10^{-5}$
22,03 °C	0,997 760 9	0,997 782 9	$2,20 \times 10^{-5}$	$0,96 \times 10^{-5}$

NOTA: Los valores de la densidad del agua fueron sacados de tablas ⁽⁴⁾ ⁽⁶⁾

3.2- Datos de Validación del Método

Reproducibilidad:

Para validar la reproducibilidad del método se calibraron dos aerómetros patrón con las siguientes características, por duplicado, variando el tensoactivo por uno comercial en alguna de las repeticiones:

Aerómetro 1:

Rango: (0,700 a 0,750) g/cm³

División: 0,0005 g/cm³

Temperatura de referencia: 20 °C

Tensión superficial de referencia: entre 25,5 y 29 mN/m

Aerómetro 2:

Rango: (1,200 a 1,250) g/cm³

División: 0,0005 g/cm³

Temperatura de referencia: 20 °C

Tensión superficial de referencia: 75 mN/m

Se eligió un aerómetro con rango por encima de la densidad del agua y otro por debajo para probar el comportamiento del método con y sin agregado de la tara auxiliar.

Los resultados pueden verse en las tablas 2 y 3:

Tabla 2: Aerómetro 1

Punto calibrado / g/cm ³	Error evaluado Calibración 1 con Tritón = E1	Error evaluado Calibración 2 con tensoactivo comercial = E2	Incertidumbre expandida del método = U _M	E _n
0,710	0,000110	0,000143	0,00014	0,2
0,725	0,000343	0,000377	0,00014	0,2
0,745	0,000314	0,000428	0,00014	0,6

$$E_n - \text{Error normalizado} = (E1-E2)/(2*U_M)^{1/2}$$

Tabla 3: Aerómetro 2

Punto calibrado / g/cm ³	Error evaluado Calibración 1 con Tritón = E1	Error evaluado Calibración 2 con tensoactivo comercial = E2	Incertidumbre expandida del método = U _M	E _n
1,110	0,000337	0,000383	0,00014	0,2
1,130	0,000261	0,000287	0,00014	0,1
1,145	0,000181	0,000173	0,00014	0,0

Exactitud:

Para evaluar la exactitud del método se calibraron los mismos aerómetros comparándose los resultados con los de calibración emitidos por un

laboratorio independiente. Se calculó la diferencia de errores normalizada (E_n) para cada punto calibrado

Tabla 4: Aerómetro 1

Punto calibrado / g/cm ³	Error Certificado de Calibración	Error medio método Cuckow	Incertidumbre Certificado Calibración	Incertidumbre del método	E _n
0,710	0,0001	0,00013	0,0002	0,00014	0,2
0,725	0,0001	0,00036	0,0002	0,00014	0,6
0,745	0,0003	0,00037	0,0002	0,00014	0,1

Tabla 5: Aerómetro 2

Punto calibrado / g/cm ³	Error Certificado de Calibración	Error medio método Cuckow	Incertidumbre Certificado Calibración	Incertidumbre del método	E _n
1,110	0,0002	0,00036	0,0002	0,00014	0,2
1,130	0,0001	0,00027	0,0002	0,00014	0,4
1,145	0,0001	0,00018	0,0002	0,00014	0,2

3.- Tabla con contribuciones de incertidumbre. Estimación de Incertidumbre

expandida.

Para la estimación de incertidumbre se siguieron los lineamientos de la Guía ISO para cálculo de incertidumbre⁽³⁾, utilizando la ecuación (1) como función de transferencia. La densidad del agua con tensoactivo se expresó como función de la

temperatura utilizando la ecuación para agua destilada saturada en aire^{(4) (6)}, sumándole una componente extra de incertidumbre por el agregado del tensoactivo (U_D). La densidad del aire se expresó como función de la temperatura y humedad ambiente y presión atmosférica utilizando la ecuación de Davis⁽⁵⁾.

Cantidad	Valor	Incertidumbre Estándar	Grados de Libertad	Coefficiente de Sensibilidad	Contribución a Incertidumbre
ρ_L	998,030 kg/m ³	0,017 kg/m ³			
ρ_{a2}	1,1984 kg/m ³	$3,4 \times 10^{-3}$ kg/m ³			
L_1	0,06334278 kg	$1,3 \times 10^{-7}$ kg	3	-2350	$-3,09 \times 10^{-4}$ kg/m ³
w	0,0 kg	$4,0 \times 10^{-7}$ kg	infinitos	17800	$7,19 \times 10^{-3}$ kg/m ³
D	$5,06 \times 10^{-3}$ m	$3,9 \times 10^{-19}$ m	5	0,0013	$5,10 \times 10^{-22}$ kg/m ³
dc	0,0 m	$1,15 \times 10^{-5}$ m	infinitos	173	$1,99 \times 10^{-3}$ kg/m ³
γ	0,075 N/m				
β	$2,5 \times 10^{-5}$ 1/°C	$1,15 \times 10^{-6}$ 1/°C	infinitos	903	$1,04 \times 10^{-3}$ kg/m ³
T_L	20,8 °C	0,0577 °C	infinitos	-0,217	$-0,0126$ kg/m ³
T_0	20,0 °C				
L_2	$7,347520 \times 10^{-3}$ kg	$7,67 \times 10^{-7}$ kg	4	20100	0,0154 kg/m ³
ρ_{a3}	1,19800 kg/m ³	$3,47 \times 10^{-3}$ kg/m ³	infinitos		
ρ_P	1129,7281 kg/m ³	0,0452 kg/m ³	infinitos	$-1,03 \times 10^{-9}$	
γ_L	0,03950 N/m	$1,15 \times 10^{-3}$ N/m	infinitos	-32,7	$-0,0377$ kg/m ³
P_a	1016,00 hPa	2,89 hPa	infinitos	$-1,34 \times 10^{-4}$	$-3,88 \times 10^{-4}$ kg/m ³
H_a	47,00 %	2,89 %	infinitos	$1,26 \times 10^{-5}$	$3,66 \times 10^{-5}$ kg/m ³
T_a	21,0000 °C	0,0577 °C	infinitos	$4,99 \times 10^{-4}$	$2,88 \times 10^{-5}$ kg/m ³
P_I	1016,00 hPa	2,89 hPa	infinitos	$-2,20 \times 10^{-5}$	$-6,36 \times 10^{-5}$ kg/m ³
H_I	47,00 %	2,89 %	infinitos	$2,08 \times 10^{-6}$	$5,99 \times 10^{-6}$ kg/m ³
t_I	21,100 °C	0,115 °C	infinitos	$8,17 \times 10^{-5}$	$9,44 \times 10^{-6}$ kg/m ³
ρ_{wt}	7950,0 kg/m ³	80,8 kg/m ³	infinitos	$-1,03 \times 10^{-9}$	$-8,31 \times 10^{-8}$ kg/m ³
U_d	0	$1,15 \times 10^{-5}$ kg/m ³	infinitos	1130	$6,54 \times 10^{-3}$ kg/m ³
L_d	1130 kg/m ³	0,0577 kg/m ³	infinitos	-1	$-0,0577$ kg/m ³
Err	0,2719 kg/m ³	0,0733 kg/m ³	4590		

w - Incertidumbre de calibración de la balanza utilizada en las pesadas (Aparece en el modelo como componente de incertidumbre sumada a todas las lecturas realizadas con la balanza, L_1 y L_2).

D- Diámetro, componente debida a repetibilidad

dc - Incertidumbre de calibración del calibre utilizado para la medida del diámetro del aerómetro.

P_a - Presión del aire durante la pesada en aire

H_a - Humedad del aire durante la pesada en aire

T_a - Temperatura ambiente durante la pesada en aire

P_I - Presión del aire durante la pesada hidrostática

H_I - Humedad del aire durante la pesada hidrostática

T_I - temperatura del aire durante la pesada hidrostática

U_d - incertidumbre en la densidad por el agregado del tensoactivo

L_d - Lectura del aerómetro bajo calibración (componente debida a la apreciación)

Err = $L_d - \rho_p$

$$\text{Err} = (0,27 \pm 0,15) \text{ kg/m}^3$$

La incertidumbre declarada es la expandida con un factor de cobertura $k=2,0$.

4. CONCLUSIONES

De las mediciones realizadas se puede concluir que el tensoactivo no afecta la densidad del agua

destilada saturada en aire en el rango de temperatura ensayado, dentro de los límites de incertidumbre establecidos para la misma.

De los datos de validación puede verse que con los aerómetros ensayados, la exactitud y reproducibilidad del método son buenas. Debe seguirse ensayando el método con instrumentos de mayor precisión.

Como puede verse en la tabla de componentes de incertidumbre, la incertidumbre estándar del método de calibración (la que no tiene en cuenta la componente de incertidumbre proveniente de la lectura del aerómetro bajo calibración, L_d) es de $0,044 \text{ kg/m}^3$. Esto implica una incertidumbre expandida de $0,088 \text{ kg/m}^3$ para el método, lo que hace factible la calibración de aerómetros de menor división que los que fueron utilizados en el presente trabajo, como por ejemplo los alcoholómetros de precisión.

Puede evaluarse también a partir de la tabla de componentes de incertidumbre que la componente principal en la incertidumbre del método es la correspondiente a la tensión superficial, por lo que podría disminuirse la incertidumbre del método mejorando la incertidumbre en la medida de la misma.

REFERENCIAS:

- [1] J.Soc.Chem.Industry., 68, February, 1949 – Cuckow- A new Method for Calibration of Reference Standard Hydrometers
- [2] Technisches Messen 59 (1992) 6 – Review: Solid and liquid density determination
- [3] Guía ISO/IEC para estimación de incertidumbre
- [4] Frank E. Jones, Georgia L. Harris, ITS-90 Density of Water Formulation for Volumetric Standards Calibration, Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology, Volume 97, N° 3, May-June 1992.(6)
- [5] R.S. Davis, Equation for the Determination of the Density of Moist Air(1981/91), Metrologia 1992, 29, 67-70
- [6] G.S.. Kell, Journal of Chem. Eng., Data 20, 97, 1975